



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MAYDLA DOS SANTOS VASCONCELO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ÓLEO E BIODIESEL DE
GERGELIM PRETO (*Sesamum indicum L.*) E NABO FORRAGEIRO
(*Raphanus sativus L.*) POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM QUÍMICA

Dourados, MS.
Março, 2015.

MAYDLA DOS SANTOS VASCONCELO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ÓLEO E BIODIESEL DE
GERGELIM PRETO (*Sesamum indicum L.*) E NABO FORRAGEIRO
(*Raphanus sativus L.*) POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Grande Dourados para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dr.^a Rozanna Marques Muzzi

Dourados, MS.
Março, 2015.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

V331e	<p>Vasconcelo, Maydla dos Santos. Estudo da degradação térmica do óleo e biodiesel de gergelim preto (<i>Sesamum indicum L.</i>) e nabo forrageiro (<i>Raphanus sativus L.</i>) por técnicas espectroscópicas. / Maydla dos Santos Vasconcelo. – Dourados, MS : UFGD, 2015. 88f.</p> <p>Orientadora: Prof. Dra. Rozanna Marques Muzzi Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. <i>Sesamum indicum L.</i> 2. <i>Raphanus sativus L.</i> 3. Estabilidade oxidativa. 4. Espectroscopia molecular. I. Título.</p> <p>CDD – 544.6</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 a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: “Estudo da Degradação Térmica do Óleo e Biodiesel de Gergelim Preto e Nabo Forrageiro por Técnicas Espectroscópicas”, de autoria de Maydla dos Santos Vasconcelo, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dra. Rozanna Marques Muzzi (Orientadora-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dra. Claudia Andréa Lima Cardoso
Membro Examinador (UEMS)

Prof. Dra. Sílvia Aparecida Oesterreich
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 30 de março de 2015

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me proporcionado a honra de chegar até aqui, dando-me forças, sabedoria, coragem e, principalmente, saúde. Sempre comigo, ajudando-me a vencer todos os obstáculos da vida.

Aos meus familiares, em especial ao meu pai, Valdomiro, e ao meu namorado Adriano, que sempre me deram incentivos e apoio para seguir em frente.

À minha orientadora, Dr^a Rozanna Marques Muzzi, por toda paciência, dedicação e empenho com o qual me orientou na elaboração deste trabalho.

Agradeço ao professor Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires pelas sugestões, paciência e disposição.

À UFGD, por possibilitar este trabalho, e a todo corpo docente do Mestrado em Química.

Aos meus amigos e colegas de laboratório: Cláudia, Wilson, Augusto, Ivan, Diandra, Izamara, Silvania, Rafael, Carol e Murilo por toda paciência, compreensão e companheirismo. Obrigada pelo carinho e amizade.

À Fundect, pela bolsa concedida.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada.

*“Tudo o que um sonho precisa para ser realizado é
alguém que acredite que ele possa ser realizado.”*

Roberto Shinyashiki

RESUMO

Este estudo teve como objetivo analisar a degradação térmica dos óleos e biodieseis (ésteres metílicos de ácidos graxos) de gergelim preto (*Sesamum indicum L.*) e de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*). A degradação dos óleos e dos biodieseis foi monitorada por técnicas espectroscópicas e índice de acidez. As amostras foram degradadas em estufa à 110° C durante 48 horas. Os valores obtidos para o índice de acidez das amostras sem degradar (0 h) foram de aproximadamente 0,81 mgKOH/g e 0,06 mgKOH/g, respectivamente, para o óleo e biodiesel de gergelim preto, já os valores obtidos para o óleo e biodiesel de nabo forrageiro foram de 0,35 mgKOH/g e 0,05 mgKOH/g, respectivamente. Os resultados do índice de acidez mostraram que os dois óleos analisados apresentaram valores maiores de acidez que seus respectivos biodieseis. As análises por espectroscopia de absorção no ultravioleta visível permitiram monitorar a degradação térmica dos óleos e dos biodieseis na região de 232 nm e de 270 nm, referentes aos produtos de oxidação então formados. A absorção de luz das substâncias analisadas aumentou com o tempo de degradação das amostras nesses dois comprimentos de ondas. A técnica de fluorescência possibilitou observar que os óleos e os biodieseis degradados sofrem alterações na emissão de luz, nas regiões: dos possíveis produtos de degradação formados (424 nm), do α -tocoferol (322 nm), da clorofila (630 nm) e na região característica de tetraenos conjugados derivados da degradação dos ésteres metílicos (488 nm). Dessa forma, através da espectroscopia molecular, é possível monitorar alterações nas características físicas e químicas dos óleos e dos biodieseis. Para caracterizar os óleos e biodieseis foi utilizada a espectroscopia de infravermelho médio, entretanto, esta técnica não foi eficiente no monitoramento da degradação térmica.

Palavras-chaves: *Sesamum indicum L.*; *Raphanus sativus L.*; estabilidade oxidativa; espectroscopia molecular.

ABSTRACT

This study aimed to analyze the thermal degradation of oils and biodiesels (methyl esters of fatty acids) black sesame (*Sesamum indicum* L.) and forage turnip (*Raphanus sativus* L.). The degradation of oils and biodiesels was monitored by spectroscopic techniques and acid value. Samples were degraded in an oven at 110 ° C for 48 hours. The values for the acid number of the samples without degrading (0 h) was approximately 0.81 mgKOH /g and 0.06 mgKO /g respectively for the black sesame oil and biodiesel, since the values obtained for forage turnip oil and biodiesel were 0.35 mg KOH / g and 0.05 mg KOH / g, respectively. The results of acid value showed that both oils analyzed had higher acidity values than their respective biodiesels. The analysis by absorption spectroscopy in the visible ultraviolet possible to monitor the thermal degradation of oils and biodiesels in the region of 232 nm and 270 nm, related to the oxidation products so formed. The light absorption of the analyzed substance increased with time degradation of the samples in these two wavelengths. The fluorescence technique possible to observe that the oils and degraded in biodiesels unchanged light emission in the regions: the possible degradation products formed (424 nm) of α -tocopherol (322 nm) Chlorophyll (630 nm) in the region characteristic of conjugated tetraene derivatives degradation of the methyl esters (488 nm). Thus, through molecular spectroscopy, it is possible to monitor changes in physical and chemical characteristics of oils and biodiesels. To characterize the oils and biodiesels was used mid-infrared spectroscopy, however, this technique was not effective in monitoring the thermal degradation.

Keywords: *Sesamum indicum* L.; *Raphanus sativus* L.; oxidative stability; molecular spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação.....	20
Figura 2. Molécula de triacilglicerol, formada pela união de uma molécula de glicerol a três moléculas de ácidos graxos.....	22
Figura 3. Reações de degradação das cadeias carbônicas de ácidos graxos e formação de dienos conjugados e compostos carbonilados, responsáveis por absorverem luz em regiões específicas.....	30
Figura 4. Valores absolutos de índices de acidez de óleo e biodiesel de gergelim preto submetidos à degradação térmica (a) e (b), e de óleo e biodiesel de nabo forrageiro submetidos à degradação térmica (c) e (d), respectivamente.....	39
Figura 5. Índice de acidez relativo do óleo (a) e biodiesel (b) de gergelim preto e do óleo (c) e biodiesel (d) de nabo forrageiro submetidos à degradação térmica, com seus respectivos índices de acidez iniciais - (IA _t : índice de acidez no tempo t; IA ₀ : índice de acidez inicial, t igual a 0h).....	41
Figura 6. Valores de absorvância em (a) 232 nm e (b) 270 nm do óleo de gergelim preto e em (c) 232 nm e (d) 270 nm de seu respectivo biodiesel durante a degradação térmica, na concentração de 0,025% (m/v).....	43
Figura 7. Valores de absorvância relativa do óleo em (a) 232 nm e 270 nm e do biodiesel em (b) 232 nm e 270 nm de gergelim preto degradados, na concentração de 0,025% (m/v). (Ab _t : absorvância no tempo t; Abs ₀ : absorvância inicial, t igual a 0h).....	44
Figura 8. Valores de absorvância em (a) 230 nm e (b) 270 nm do óleo de nabo forrageiro e em (c) 230 nm e (d) 270 nm de seu respectivo biodiesel durante a degradação térmica, na concentração de 0,03% (m/v).....	45
Figura 9. Valores de absorvância relativa do óleo em (a) 232 nm e 270 nm e do biodiesel em (b) 232 nm e 270 nm de nabo forrageiro degradados, na concentração de 0,03% (m/v). (Ab _t : absorvância no tempo t; Abs ₀ : absorvância inicial, t igual a 0h).....	46
Figura 10. Gráfico 3D de excitação-emissão-intensidade do óleo de gergelim preto, região de emissão em 322 nm e excitação em 285 nm 0 h (a) e 48 h (b), região de emissão em 424 nm e excitação em 374 nm 0 h (c) e 48 h (d), região de emissão em 630 nm e excitação em 286 nm 0 h (e) e 48 h (f).....	47
Figura 11. Gráfico 3D de excitação-emissão-intensidade do biodiesel de gergelim preto, região de emissão em 322 nm e excitação em 285 nm 0 h (a) e 48 h (b), região de emissão	

em 424 nm e excitação em 374 nm 0 h (c) e 48 h (d), região de emissão em 630 nm e excitação em 286 nm 0 h (e) e 48 h (f).....	48
Figura 12. Valores de fluorescência do óleo de gergelim preto na região de emissão em (a) 322 nm, (b) 424nm e (c) 630 e do biodiesel na região de emissão em (d) 322 nm, (e) 424 nm e (f) 630 nm e excitação em 285 nm, 374 nm e 286 nm, respectivamente (para óleo e biodiesel), em relação ao tempo de termodegradação, na concentração de 0,025% (m/v).....	50
Figura 13. Gráfico 3D de excitação-emissão-intensidade do óleo de nabo forrageiro, região de emissão em 321 nm e excitação em 295 nm 0 h (a) e 48 h (b), região de emissão em 424 nm e excitação em 300 nm 0h (c) e 48 h (d), e região de emissão em 488 nm e excitação em 225 nm 0 h (e) e 48 h (f).....	51
Figura 14. Gráfico 3D de excitação-emissão-intensidade do biodiesel de nabo forrageiro, região de emissão em 321 nm e excitação em 295 nm 0 h (a) e 48 h (b), região de emissão em 424 nm e excitação em 365 nm 0h (c) e 48 h (d), e região de emissão em 488 nm e excitação em 225 nm 0 h (e) e 48 h (f).....	52
Figura 15. Valores de fluorescência do óleo de nabo forrageiro de na região de emissão em (a) 321 nm, (b) 424 nm e (c) 488 nm e do biodiesel em (d) 321 nm, (e) 424nm e (f) 488 nm e excitação em 295 nm, 365 nm e 225 nm, respectivamente (para óleo e biodiesel), em relação ao tempo de termodegradação, na concentração de 0,03% (m/v).....	54
Figura 16. Espectros de infravermelho das amostras degradadas do óleo de gergelim.....	55
Figura 17. Espectros de infravermelho do biodiesel degradado de gergelim preto.....	56
Figura 18. Espectros de infravermelho do óleo degradado de nabo forrageiro.....	59
Figura 19. Espectros de infravermelho do biodiesel degradado de nabo forrageiro.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns dos principais ácidos graxos presentes na natureza.....	23
Tabela 2. Composição média dos ácidos graxos de gergelim.....	25
Tabela 3 Composição média dos ácidos graxos de nabo forrageiro (%)......	26
Tabela 4 Padrões de qualidade do biodiesel, mais comumente usados.....	28
Tabela 5. Intensidade relativa das bandas vibracionais do espectro de infravermelho do óleo de Gergelim preto em função do tempo de termodegradação.....	57
Tabela 6. Intensidade relativa das bandas vibracionais do espectro de infravermelho do biodiesel de Gergelim preto em função do tempo de termodegradação.....	58
Tabela 7. Intensidade relativa das bandas vibracionais do espectro de infravermelho do óleo de Nabo forrageiro em função do tempo de termodegradação.....	60
Tabela 8. Intensidade relativa das bandas vibracionais do espectro de infravermelho do biodiesel de Nabo Forrageiro em função do tempo de termodegradação.....	61

SUMÁRIO

RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Biodiesel.....	20
3.2 Óleos vegetais.....	21
3.2.1 Gergelim.....	24
3.2.2 Nabo forrageiro.....	25
3.3 Avaliação da qualidade do biodiesel.....	26
3.4 Técnicas utilizadas para avaliar a qualidade de óleos e de biodieseis.....	28
3.4.1 Índice de acidez.....	28
3.4.2 Espectroscopia de absorção molecular ultravioleta-visível, infravermelho e fluorescência.....	29
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
4.1 Extração dos óleos.....	35
4.2 Biodiesel: reação de transesterificação.....	35
4.3 Degradação do óleo e do biodiesel.....	35
4.4 Determinação do índice de acidez.....	36
4.5 Espectroscopia de absorção molecular na região do Ultravioleta-Visível.....	36
4.6 Espectroscopia de fluorescência molecular.....	37
4.7 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho.....	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
5.1 Índice de acidez.....	39
5.2 Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis.).....	42
5.2.1 Óleo e biodiesel de gergelim preto (UV-Vis.).....	42
5.2.2 Óleo e biodiesel de nabo forrageiro (UV-Vis.).....	44

5.3 Espectroscopia de fluorescência molecular.....	46
5.3.1 Análise do óleo e do biodiesel de gergelim preto.....	46
5.3.2 Análise do óleo e do biodiesel nabo forrageiro.....	51
5.4 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho.....	55
6 CONCLUSÕES.....	62
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
ANEXO A. Espectros de Absorção Ultravioleta-Visível do Óleo e Biodiesel de Gergelim Preto, concentração 0,025%(m/v).....	71
ANEXO B. Espectros de Absorção Ultravioleta-Visível do Óleo e Biodiesel de Nabo Forrageiro, concentração 0,03% (m/v).....	72
ANEXO C. Espectros de fluorescência das amostras de Óleo de Gergelim preto (região de emissão 322 nm).....	73
ANEXO D. Espectros de fluorescência das amostras de Óleo de Gergelim preto (região de emissão 424 nm).....	74
ANEXO E. Espectros de fluorescência das amostras de Óleo de Gergelim preto (região de emissão 630 nm).....	75
ANEXO F. Espectros de fluorescência das amostras de Biodiesel de Gergelim preto (região de emissão 322 nm).....	76
ANEXO G. Espectros de fluorescência das amostras de Biodiesel de Gergelim preto (região de emissão 424 nm).....	77
ANEXO H. Espectros de fluorescência das amostras de Biodiesel de Gergelim preto (região de emissão 630 nm).....	78
ANEXO I. Espectros de fluorescência das amostras de Óleo de Nabo forrageiro (região de emissão 321 nm).....	79
ANEXO J. Espectros de fluorescência das amostras de Óleo de Nabo forrageiro (região de emissão 424 nm).....	80
ANEXO L. Espectros de fluorescência das amostras de Óleo de Nabo forrageiro (região de emissão 488 nm).....	81
ANEXO M. Espectros de fluorescência das amostras de Biodiesel de Nabo forrageiro (região de emissão 321 nm).....	82
ANEXO N. Espectros de fluorescência das amostras de Biodiesel de Nabo forrageiro (região de emissão 424 nm).....	83
ANEXO O. Espectros de fluorescência das amostras de Biodiesel de Nabo forrageiro (região de emissão 488 nm).....	84
ANEXO P. Espectros de infravermelho das amostras de Óleo de Gergelim Preto.....	85

ANEXO Q. Espectros de infravermelho das amostras de Biodiesel de Gergelim Preto.....	86
ANEXO R. Espectros de infravermelho das amostras de Óleo de Nabo forrageiro.....	87
ANEXO S. Espectros de infravermelho das amostras de Biodiesel de Nabo forrageiro.....	88

Capítulo I
Introdução

1. INTRODUÇÃO

O interesse por utilizar a biomassa disponível no planeta vem aumentando devido o crescimento da população global, o acelerado desenvolvimento industrial, a redução das reservas mundiais de petróleo e a preocupação com o meio ambiente. Diante desta realidade há busca por nova alternativa de matrizes energéticas renováveis, que sejam ao mesmo tempo ecologicamente correta, socialmente sustentáveis e economicamente viáveis. Resíduos domésticos e agroindustriais estão sendo utilizados como matérias-primas, para a produção de biocombustível de primeira geração, como o biodiesel e o etanol.¹

Os biocombustíveis podem fazer parte dessa nova alternativa de matriz energética, por se tratar de fonte renovável e também considerada energia limpa.

Devido à preocupação com as fontes de energia, em 2005, o governo brasileiro lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, através da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o qual incrementou a participação dos biocombustíveis na matriz energética brasileira, sendo fixado o uso de 2% de biodiesel misturado ao diesel. O percentual passou a ser 3% a partir de 1º de Julho de 2008, conforme resolução do Conselho Nacional de Política Energética publicada em 13 de Março de 2008 (Ministério de Minas e Energia, 2008), e a partir de 2013 o percentual mínimo obrigatório foi de 5%. A partir de julho de 2014, a mistura obrigatória de biodiesel ao diesel vendido ao consumidor aumentou de 5% para 6 % e, em novembro, o percentual aumentou para 7%. Como consequência, o país deixou de importar 1,2 bilhões de litros de óleo diesel por ano.^{2, 3, 4}

No Brasil, para o desenvolvimento da produção de biodiesel, utilizam-se como fontes principais de matérias-primas espécies oleaginosas para produzir o

¹ RIBEIRO, R. A.; QUEIROZ, M. G. M. N.; ALVES, V. L.; PRATA, E. R. B. A.; BARBOSA, E.; SANTOS, E. M. E MOTA, B. S. N. Efeitos do tempo de armazenamento sobre as propriedades físico-químicas de óleo de *Jatropha curcas* (Pinhão Manso). **Revista brasileira de oleaginosas fibrosas**, v.14, p.1-7, 2010.

² **MEDIDA PROVISÓRIA Nº 647, DE 28 DE MAIO DE 2014**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Mpv/mpv647.htm> Acesso em: 06/08/2014.

³ **LEI Nº 13.033, DE 24.9.2014 - DOU 25.9.2014**. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2014/lei%2013.033%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2014/lei%2013.033%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)> Acesso em: 03/04/2015.

⁴ **Biodiesel: B20 metropolitano trará importantes ganhos ambientais**. Disponível em: <<http://www.canalbioenergia.com.br/biodiesel-b20-metropolitano-trara-importantes-ganhos-ambientais/>> Acesso em: 03/04/2015.

biocombustível. A diversidade de culturas agrícolas (oleaginosas) a serem empregadas é grande e varia conforme as características de cada região ou estado brasileiro.⁵

Na produção do biodiesel pode ser utilizada uma grande variedade de matérias-primas, na maioria óleos vegetais de soja, algodão, palma, amendoim, canola, girassol, açafrão, coco, além das gorduras de origem animal, geralmente o sebo e os óleos de descarte, como óleos utilizados nas frituras.

As oleaginosas são plantas que contém alto teor de óleo, tanto a partir de suas sementes (soja, colza/canola, girassol) como a partir de seus frutos (palma, babaçu, coco), podendo ser utilizadas para a produção de óleo vegetal. Outra característica importante de algumas dessas plantas é o fato de, que após a extração do óleo poder utilizar os subprodutos para diferentes aplicações.⁵

Buscando novas alternativas de matérias-primas para a produção de biodiesel, este estudo utilizou como fontes oleaginosas sementes de gergelim preto (*Sesamum indicum L.*) e nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*).^{6,7}

No uso e comercialização do biodiesel há grande preocupação com relação à sua resistência à degradação oxidativa. O armazenamento do biodiesel por períodos prolongados pode levar à degradação das suas propriedades comprometendo a qualidade do combustível.⁸

Monitorar a qualidade do óleo e do biodiesel é importante, pois a comercialização destes depende de parâmetros de qualidade que devem ser seguidos.

Os óleos vegetais e biodieseis podem sofrer alterações nas características físico-químicas, as quais podem ser avaliadas por várias técnicas, sendo possível obter informações importantes a respeito das amostras em estudo, quase sempre relacionadas com a integridade da estrutura molecular dos triacilgliceróis que compõem os óleos e as alterações que podem ocorrer nas estruturas moleculares dos ésteres constituintes do biodiesel, fornecendo informações a respeito de possíveis estruturas formadas durante o

⁵ TRZECIAK, M. B.; NEVES, M. B.; VINHOLES, P. S.; VILLELA, F. A. A. Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel. **Informativo ABRATES**, v.18, p.030-038, 2008.

⁶ GONÇALVES, M. A.; GONZAGA, F. B.; FRAGA, I. C. S.; RIBEIRO, C. M.; SOBRAL, S. P.; REGO, E. C. P.; SANTANA, E. B.; OLIVEIRA, L. M.; SILVA, V. F.; LEAL, R. V. P.; FILHO, D. M. E. S.; SIQUEIRA, J. R. R.; BARBOSA, T. P.; RODRIGUES, J. M. E CUNHA, V. S. Avaliação de laboratórios brasileiros na determinação de alguns parâmetros de qualidade de biocombustíveis. **Química Nova**, v. 36, p.393-399, 2013.

⁷ SIDDHARTH, J.; SHARMA, M.P. 1. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Energy Reviews**, v. 14, p.667-678, 2010.

⁸ SILVA, S. F.; DIAS, C. C. E VALLE, M. L. M. **Influência de Metais e de Antioxidantes na Estabilidade do biodiesel de Soja**. Universidade Federal do Rio de Janeiro/ Escola de Química. RQI – 1º Trimestre 2010.

processo degradativo, tais como peróxidos, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos entre outros.⁹

Pelo fato dos estudos referentes a técnicas que permitem avaliar a qualidade dos óleos e dos biodieseis serem recentes, as técnicas espectroscópicas têm mostrado seu potencial em vários estudos.

A espectroscopia de absorção, fluorescência e infravermelho são técnicas alternativas as normas da agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP) utilizadas para o monitoramento da qualidade de óleos vegetais e biodieseis, que vem se destacando para este tipo de análise, por serem técnicas simples em relação à operação dos equipamentos, com custo relativamente baixo e por consumirem poucos reagentes e possuírem alta eficiência analítica.¹⁰ Estas técnicas permitem monitorar alterações nas propriedades físicas e/ou químicas de óleos ou biodiesel quando submetidas à degradação, e, por este motivo foram utilizadas nesse estudo.

⁹ LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L.C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, p.1596-1608, 2009.

¹⁰ OLIVEIRA, I. P. **Estudo da degradação térmica de misturas dos óleos da macaúba (*Acrocomia aculeata*) por espectroscopia molecular.** Dourados – MS, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - UFGD, 2013. Dissertação de Mestrado.

Capítulo II

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a degradação dos óleos e biodieseis de gergelim preto e de nabo forrageiro, monitorada por espectroscopia molecular.

2.2. Objetivos Específicos

- Extrair os óleos da semente de gergelim preto e nabo forrageiro, e produzir os seus respectivos biodieseis.
- Realizar e estudar a degradação térmica dos óleos e dos biodieseis.
- Utilizar as espectroscopias de absorção ultravioleta visível, fluorescência molecular e infravermelho médio para estudar o processo de degradação.

Capítulo III
Revisão Bibliográfica

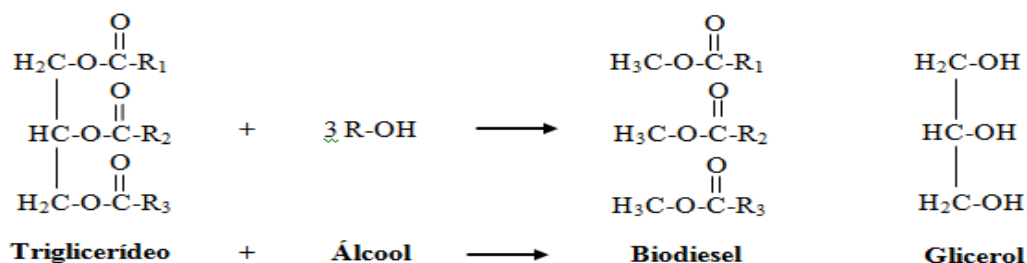
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biodiesel

O biodiesel é um combustível produzido a partir de fontes naturais e renováveis, capaz de substituir, diretamente ou em mistura, o diesel derivado de petróleo. A partir de tais definições, pode-se afirmar que a introdução do biodiesel na matriz energética vem se destacando, principalmente, por serem os biodieseis: derivados de fontes renováveis, não tóxicos, biodegradáveis e por possuírem oxigênio em suas moléculas. Ainda, se comparado com o diesel de petróleo, percebe-se que a queima do biodiesel ocorre de maneira mais limpa.¹¹

A Lei nº 11.097/2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, define biodiesel como um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.¹²

Para a produção de biodiesel, o processo mais comum utilizado é a transesterificação. Na reação de transesterificação (Figura 1) o triglicerídeo reage com um álcool simples (metanol ou etanol), formando ésteres (metílico ou etílico), que constituem o biodiesel e glicerol.¹¹



Fonte: ENCARNAÇÃO (2008)¹¹

Figura1. Reação de transesterificação.¹¹

¹¹ ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica.** Rio de Janeiro -RJ, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2008. Dissertação de Mestrado.

¹² SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino.** Rio Grande do Norte - RN, Programa de Pós-Graduação em Química - UFRN, 2010. Dissertação de Mestrado.

O álcool é adicionado em excesso a fim de permitir a formação de uma fase separada de glicerol e deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel, devido ao caráter reversível da reação.¹³

A reação de transesterificação pode ser catalisada por bases, ácidos ou enzimas. Ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais eficientes para este propósito são KOH e NaOH. A catálise básica homogênea é a mais empregada comercialmente.¹²

No Brasil, há aumento na produção de biodiesel e de seu uso comercial, entretanto, é grande a preocupação com relação a sua resistência à degradação oxidativa. As insaturações presentes na estrutura química do biodiesel conferem à molécula um elevado nível de reatividade com o oxigênio, principalmente, quando colocado em contato com o ar, umidade, metais, luz e calor ou mesmo ambientes contaminados por microrganismos. Assim, como o armazenamento do biodiesel, por períodos prolongados pode levar à degradação das suas propriedades comprometendo a qualidade do combustível. A intensidade desta degradação depende da matéria-prima utilizada, do grau de insaturação dos alquil ésteres que o compõem e do processo de produção utilizado. Como consequência, há um aumento da viscosidade e da acidez o que resulta na produção de gomas e compostos poliméricos indesejáveis.⁸ Desta forma, como o biodiesel pode sofrer alterações nas características físico-químicas, é importante monitorar a sua qualidade, pois este deve seguir as normas ANP para que possa ser comercializado.

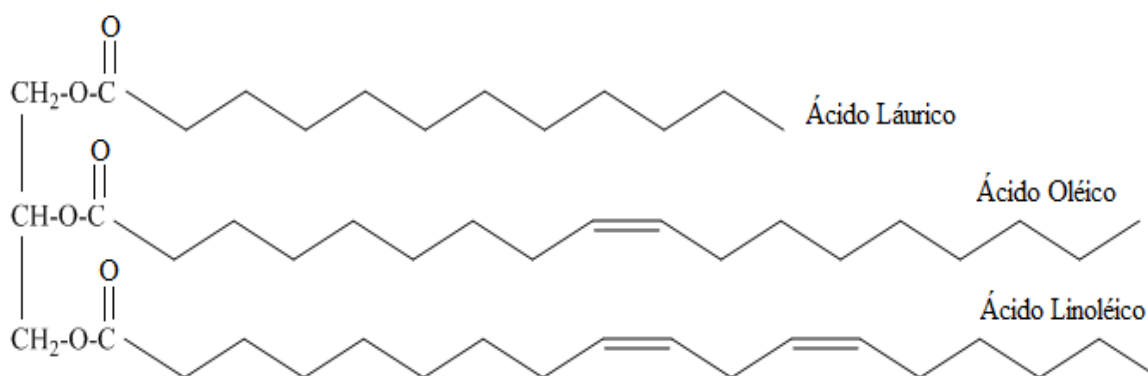
3.2. Óleos vegetais

O Brasil possui diversas fontes de matérias primas para extração de óleo vegetal, tais como soja, algodão, girassol, amendoim, nabo forrageiro, gergelim, canola, entre outros vegetais, sendo algumas fontes de matéria prima utilizadas na sua matriz energética.^{11, 13}

¹³ FARIA, I. D.; PEIXOTO, M.; MORAIS, P.; SOUZA, R. B. L. **A utilização de óleo vegetal refinado como combustível - aspectos legais, técnicos, econômicos, ambientais e tributários.** Disponível em: <http://www12.senado.gov.br/publicacoes/estudos-legislativos/tipos-de-estudos/textos-para-discussao/td-73-a-utilizacao-de-oleo-vegetal-refinado-como-combustivel-aspectos-legais-tecnicos-economicos-ambientais-e-tributarios>. Acesso em: 10/12/2014.

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A diferença entre um óleo e uma gordura se faz na aparência e nas propriedades físicas dessas substâncias. Na temperatura ambiente, as gorduras são sólidas e os óleos são líquidos. Os principais fatores que determinam se um lipídio é uma gordura ou um óleo, é o seu grau de insaturação e ponto de fusão. Assim, um lipídio contendo alto grau de ácidos graxos saturados será sólido em temperatura ambiente, com moderado grau de insaturação pode torna-se sólido no refrigerador, enquanto que uma alta insaturação possibilita-lhe permanecer líquido no congelador.¹¹

Óleos e gorduras são constituídos por triacilgliceróis ou triglicerídios, formados pela combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol (Figura 2), além de outros constituintes minoritários, tais como: monoacilglicerídios, diacilglicerídios, tocoferóis, fosfolipídios, ácidos graxos livres e carotenóides.^{11, 14}



Fonte: OLIVEIRA (2013)¹⁰; SILVA *et al.* (1999)¹⁴

Figura 2. Molécula de triacilglicerol, formada pela união de uma molécula de glicerol a três moléculas de ácidos graxos.

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contém de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular, as quais podem ser saturadas ou insaturadas. Na tabela 1 estão apresentados os principais ácidos graxos presentes na natureza.^{9, 15}

¹⁴ SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova*, v. 22, p. 94-103, 1999.

¹⁵ MERÇON, F. O que é uma Gordura Trans? *Química nova na escola*, v. 32, 2010.

Tabela 1. Principais ácidos graxos presentes na natureza

Nome oficial	Nome usual	Símbolo
Ácido butanóico	Ácido butírico	C4:0
Ácido hexanóico	Ácido capróico	C6:0
Ácido octanóico	Ácido caprílico	C8:0
Ácido decanóico	Ácido cáprico	C10:0
Ácido dodecanóico	Ácido láurico	C12:0
Ácido tetradecanóico	Ácido mirístico	C14:0
Ácido hexadecanóico	Ácido palmítico	C16:0
Ácido cis-hexadec-9-enóico	Ácido palmitoléico	C16:1
Ácido octadecanóico	Ácido esteárico	C18:0
Ácido cis-octadec-9-enóico	Ácido oléico	C18:1
Ácido cis,cis-octadec-9,12-dienóico	Ácido linoléico	C18:2
Ácido cis,cis,cis-octadec-9,12,15-trienóico	Ácido linolênico	C18:2
Ácido eicosanóico	Ácido araquídico	C20:0

Fonte: MERÇON, F. (2010) ¹⁵

Os óleos, com relação ao seu grau de insaturação, tamanho das moléculas e pela presença ou não de grupamentos químicos, refletem diretamente nas qualidades do biocombustível. ¹⁶

Em relação às insaturações, quanto menor o número de ligações duplas, maior a cetanagem do combustível, ocasionando uma melhor qualidade da combustão. Porém, o aumento no número de cetano, aumenta também o ponto de névoa e de entupimento, ocasionando maior sensibilidade do biocombustível aos climas frios. O armazenamento, ou transporte de combustível com número de insaturações elevado provocam a oxidação, degradação e polimerização do mesmo, ocasionando um menor número de cetano ou formação de resíduos sólidos. ⁹

¹⁶ GOMES, M. M. R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe.** Rio de Janeiro -RJ, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos., 2009. Dissertação Mestrado.

Como o uso direto de óleos vegetais como combustível para motores é problemático, devido a sua alta viscosidade, maior densidade e baixa volatilidade, entre outros, várias abordagens diferentes têm sido consideradas para contornar esses problemas. A transformação de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal em ésteres de alcoóis de cadeia curta tem importância estratégica para o setor energético, pois possibilita a obtenção do biodiesel, com características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel.¹¹

3.2.1. Gergelim

O gergelim (*Sesamum indicum L.*) é uma das mais antigas oleaginosas cultivadas no mundo, possui um alto teor de óleo e níveis de antioxidantes conhecidos para a saúde humana. Adaptado aos climas tropicais e subtropicais, o gergelim apresenta tolerância à seca e facilidade de cultivo, possuindo alto potencial agrônômico, podendo ser usada em rotação e sucessão de culturas.⁹

O sistema de consórcio pode ser vantajoso, desde que verificado os aspectos sobre a configuração de plantio a fim de se obter um sistema eficiente e mais estável que o monocultivo. Em muitos países, o gergelim é usado em consórcio com o algodão, milho, sorgo, amendoim, soja e outras variedades oleaginosas. Além disso, existe a possibilidade de se cultivar o gergelim em consórcio com fruteiras (caju, por exemplo), árvores florestais ou palmeiras, com benefícios significativos para o ecossistema, sendo recomendado para as regiões Nordeste, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil.^{9, 17}

As sementes, principal produto do gergelim, são pequenas, 1000 sementes pesam de dois a quatro gramas, dependendo do cultivo e do ambiente. A coloração das sementes varia da branca à preta. As sementes de coloração preta são mais ricas em cálcio e vitamina A e usados na alimentação humana natural.^{15, 16}

O gergelim é um alimento de alto valor nutricional, rico em óleo e proteínas. Os principais ácidos graxos que estão presentes no óleo de gergelim são o ácido oleico com cerca de 47% (18:1), ácido linoleico 39% (18:2), 9,0% de ácido palmítico (16:0), ácido esteárico 4,1% (18:0).¹⁸ E ainda, na composição do óleo podem ser encontrados vários constituintes secundários como sesamol, sesamina, sesamolina e gama tocoferol

¹⁷ REI, P. A. G. V. **Procedimentos laboratoriais para o controlo da qualidade do biodiesel**. Instituto Superior Técnico- Universidade Técnica de Lisboa. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química. Setembro de 2007.

¹⁸ PEREIRA, W. A. **Calibração multivariada de misturas de óleos vegetais utilizando espectroscopia no infravermelho médio**. Campina Grande – PB, Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias – UEPB, 2012. Dissertação de Mestrado.

(antioxidantes naturais), que determinam sua elevada qualidade, em especial a estabilidade química devido à resistência a rancificação por oxidação. A torta restante é rica em proteínas e possui baixo teor de fibras, podendo ser destinada à alimentação humana e animal, sem quaisquer restrições. Além dos fins alimentares, seus grãos encontram diversas aplicações na indústria farmacêutica, cosmética e óleo-química.¹⁹

Na tabela 2 estão apresentados a composição média dos ácido graxos do óleo de gergelim.

Tabela 2. Composição média dos ácidos graxos de gergelim.

Ácidos graxos	Óleo de gergelim
Mirístico (C14:0)	< 0,5
Palmítico (C16:0)	7,0-16,0
Palmitoleico (C16:1)	3,5-6,0
Esteárico (C18:0)	3,5-6,0
Oleico (C18:1)	35,0-50,0
Linoleico (C18:2)	35,0-50,0
Linolênico (C18:3)	< 1,0

Fonte: PEREIRA (2012)¹⁸ e FONSECA (2011)¹⁹

3.2.2. Nabo Forrageiro

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*) é utilizado como adubação verde para cobertura do solo e pasto apícola nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil, não havendo, até o presente registro da existência de pragas ou doenças que possam comprometer economicamente sua cultura. Como característica agrônômica, o nabo forrageiro cobre 70 % do solo após 60 dias do plantio. Assim, é inibida a entrada de ervas daninhas, reduzindo ou dispensando o uso de herbicidas, além de possibilitar uma alta capacidade de reciclagem de nutrientes do solo, principalmente fósforo e nitrogênio. Seu florescimento ocorre aos 80 dias após o plantio, atingindo sua plenitude aos 100-120 dias.²⁰

¹⁹ Fonseca, F. A. **Avaliação da qualidade e estudo cinético de óleo de gergelim sob estresse termoxidativo por espectroscopia de UV e RMN de H¹ e C¹³**. Ponta Grossa – RS, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Alimentos - UEPG, 2011. Dissertação de Mestrado.

²⁰ DAMBISKI, L. **Síntese de biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol supercrítico**. Curitiba- PR, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materias - UTFPR, 2007. Dissertação de Mestrado.

O nabo forrageiro é uma oleaginosa que se cultiva facilmente, e faz parte do quadro nacional de matérias-primas regionais para produção de biodiesel. O nabo forrageiro possui a vantagem de não ser utilizado na alimentação humana.^{20, 21}

Dentre os ácidos graxos que compõem o nabo forrageiro observa-se uma predominância de ácido oleico por volta de 29,1 % (18:1), que possui somente uma ligação dupla (tabela 3), diferentemente da composição de outros óleos, que têm uma predominância de ácido linoleico (18:2). Esta característica do nabo forrageiro representa uma vantagem em relação à estabilidade à oxidação, degradação e polimerização. O nabo forrageiro também apresenta ponto de fulgor maior que os demais óleos, o que indica que esse óleo se torna inflamável em temperaturas mais elevadas, portanto mais seguro para o transporte, armazenagem e manuseio.^{20, 21}

Tabela 3. Composição média dos ácidos graxos de nabo forrageiro (%)

Ácidos graxos	Óleo de nabo forrageiro
Mirístico (C14:0)	6,0
Palmítico (C16:0)	7,9
Estearico (C18:0)	3,1
Oleico (C18:1)	29,1
Linoleico (C18:2)	16,3
Linolênico (C18:3)	12,7
Araquídico (C20:0)	8,2
Behênico (C22:0)	14,1
Erúxico (C22:1)	1,2

Fonte: PEREIRA (2012)²¹

3.3. Avaliação da qualidade do biodiesel

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, para que seja possível determinar teores de limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem.¹⁷

²¹ PEREIRA, P. P. **Biodiesel e agricultura familiar: estudos do nabo forrageiro**. Pato Branco – PR, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional - UTFPR, 2012. Dissertação de Mestrado.

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações, conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou à presença de contaminantes derivados de matéria-prima, do processo de produção ou que sejam formados durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia.^{9, 17}

Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar presentes em maior ou menor quantidade: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água. A absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa durante o armazenamento do biodiesel contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular.⁹

A partir dos métodos analíticos aplicados na avaliação da qualidade do biodiesel, é possível obter informações importantes a respeito da seleção da matéria prima, do processo de fabricação e do armazenamento, bem como do desempenho do biodiesel como combustível e da qualidade das suas emissões.

O controle de qualidade do biodiesel deve estar associado ao cumprimento das especificações técnicas desse produto. Para o caso do biodiesel, segue o padrão europeu, e cumprimento da norma EN 14214:2003 – Combustíveis Automóveis - Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) para motores a diesel.^{9, 17}

Na tabela 4 estão descritos alguns dos parâmetros e limites da norma EN 14214:2003 – Combustíveis Automóveis - Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) para motores a diesel.⁹

Tabela 4. Padrões de qualidade do biodiesel, mais comumente usados.

Características	Unidade	Brasil	UE	EUA
		ANO 07/2008	EN 14214	ASTM D6751
Massa específica*	kg/m ³	850-900 à 20 °C	860-900 à 15 °C	-----
Ponto de fulgor, mín. *	°C	100	120	130
Viscosidade cinemática a 40 °C *	mm ² /s	3,0 – 6,0	3,5 – 5,0	1,9 – 6,0
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	10	15
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	24	-----
Índice de acidez, máx.	mg	0,50	0,5	0,5
	KOH/g			
Índice de iodo	g I ₂ /100g	Anotar	120 (máx.)	-----
Estabilidade a oxidação à 110 °C, mín.	h	6	6	-----

*Parâmetros típicos da normatização (EN 14214:2003) do diesel mineral

Fonte: LÔBO *et al.* (2009)⁹

3.4. Técnicas utilizadas para avaliar a qualidade de óleos e de biodieseis

3.4.1. Índice de Acidez

O índice de acidez é utilizado para estimar a quantidade de ácidos graxos livres ou os ácidos orgânicos formados durante o processo de degradação, que podem estar presentes nas amostras tendo, frequentemente, o excesso de ácidos associado a problemas de corrosão nos motores e degradação de biodiesel durante sua estocagem.⁶ A formação dos ácidos orgânicos no processo de degradação pode ocorrer de duas formas e, conseqüentemente, levar a aumento nos valores dos índices de acidez. A primeira é a hidrólise dos triacilgliceróis, liberando o ácido graxo correspondente e formando diacilglicerol, monoacilglicerol e glicerol, à medida que a hidrólise se processa. E a outra possível reação, refere-se às reações nas duplas ligações das cadeias carbônicas dos ácidos graxos. O oxigênio reage de forma radicalar quebrando estas cadeias e formando grupos orgânicos oxidados como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.¹²

3.4.2. Espectroscopias de absorção molecular ultravioleta-visível, infravermelho e fluorescência

As técnicas de espectroscopia de absorção molecular ultravioleta-visível, espectroscopia de fluorescência molecular e espectroscopia de infravermelho estão sendo utilizadas para avaliar a qualidade de óleos vegetais e biodieseis. Estas técnicas de espectroscopia, citadas anteriormente, possuem grandes vantagens em relação aos métodos clássicos, tais como: menor consumo de reagentes, alta sensibilidade, baixos limites de detecção e quantificação, alta frequência analítica, entre outras. Porém, ainda não são empregadas como metodologias padrão de monitoramento da qualidade de óleos e biodieseis.¹⁰

A espectroscopia de absorção molecular nas regiões do ultravioleta (200-400 nm) e do visível (400-800 nm) é utilizada para a determinação quantitativa de um grande número de espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas. A energia dos fótons (luz) nesta região do espectro é suficiente para provocar transições eletrônicas, desta forma, possibilita à técnica identificar e determinar diversos materiais, caracterizar quantitativamente a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação nesta região do espectro.^{22, 23}

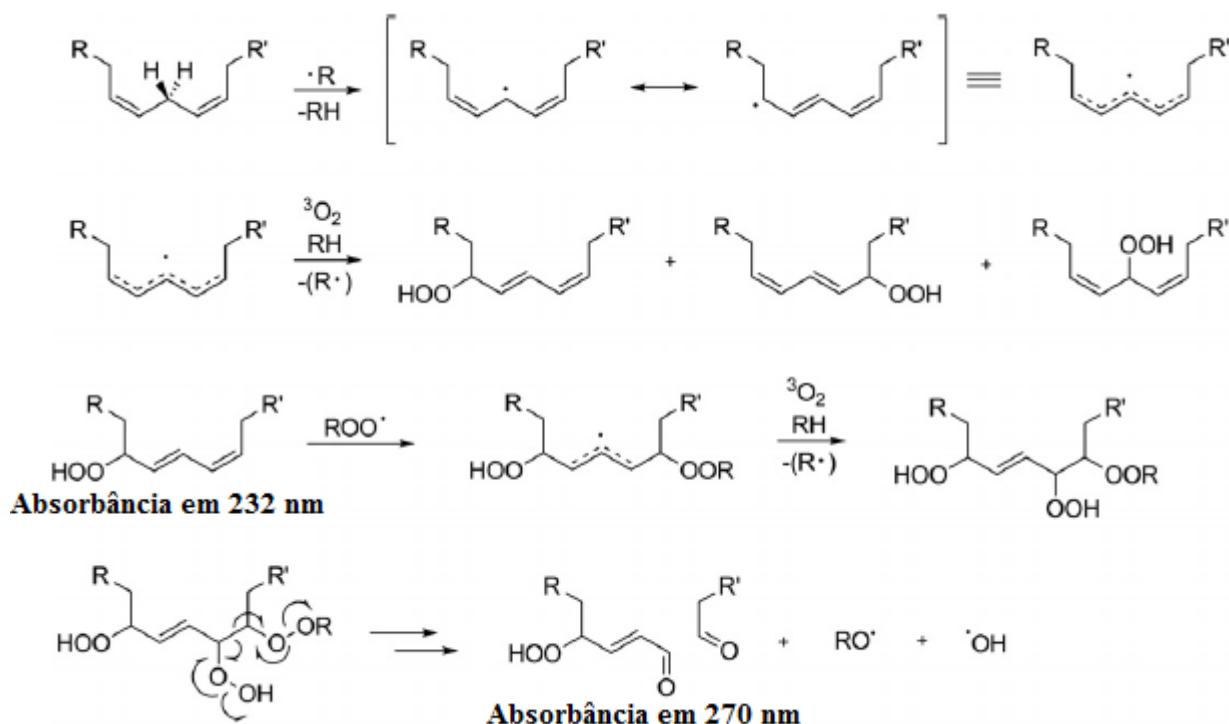
Os compostos orgânicos são capazes de absorver radiação, pois, todos contêm elétrons de valência que podem ser excitados para níveis mais energéticos. A maioria das aplicações da espectroscopia de absorção ultravioleta-visível para estes compostos orgânicos baseiam-se nas transições de elétrons n ou π para o estado excitado π^* , uma vez que as energias necessárias para esses processos levam as bandas de absorção para a região ultravioleta-visível. Ambas as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ exigem a presença de um grupo funcional insaturado para fornecer os orbitais π . Moléculas que possuem esses grupos funcionais e que são capazes de absorver radiação ultravioleta-visível são chamadas de *cromóforas*.²³

Os óleos e biodieseis quando sofrem oxidação tem a capacidade de aumentar à absorção da radiação eletromagnética, na região de 232 nm e 270 nm. Estes comprimentos de onda referem-se às transições eletrônicas dos elétrons dos orbitais ligantes para os orbitais antiligantes das duplas conjugadas e cetonas α -insaturadas, formadas nos estágios iniciais (232 nm) e finais da degradação (270 nm), figura 3. Desta

²² SILVERTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York, Wiley-VCH, 2005.

²³ HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. p.1056.

forma, a espectroscopia de absorção molecular se torna uma técnica importante que pode ser utilizada para monitorar a qualidade de óleos e biodieseis, por apresentar absorção de luz em dois comprimentos de onda característicos.^{10, 24}



Fonte: DANTAS *et al* (2011)²⁴

Figura 3. Reações de degradação das cadeias carbônicas de ácidos graxos e formação de dienos conjugados e compostos carbonilados, responsáveis por absorverem luz em regiões específicas.

A região de absorção em 232 nm está relacionada à formação de dienos conjugados a partir da degradação dos ácidos oleico, linoleico e linolênico. As duplas ligações conjugadas favorecem o efeito batocrômico e, possivelmente, faz com que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorram com neste comprimento de onda. E a absorção em 270 nm corresponde aos compostos oxidados, como aldeídos e cetonas insaturados, onde podem

²⁴ DANTAS, M.B.; ALBUQUERQUE, A.R.; BARROS, A.K.; RODRIGUES FILHO, M.G.; ANTONIOSI FILHO, N.R.; SINFRÔNIO, F.S.M.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L.E.B.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, p.773-778, 2011.

ocorrer as transições $n \rightarrow \pi^*$, pois o oxigênio ligado na estrutura carbônica pode transferir elétrons para os orbitais π^* das duplas ligações.^{10, 25}

Os comprimentos de ondas de 232 e 270 nm já são utilizados como parâmetros para avaliar a qualidade de óleo e biodieisesis. Óleo e biodiesel durante o processo de degradação sofrem alterações no comportamento na absorção da luz, mas também podem ser observadas mudanças nas emissões da radiação. As emissões podem ser monitoradas utilizando a espectroscopia de fluorescência molecular.¹⁰

Na técnica de fluorescência, as espécies atômicas ou moleculares do material são excitadas por radiações eletromagnéticas em várias regiões espectrais, quando voltam ao estado fundamental, fornecem um espectro de radiações que são emitidas em comprimentos de onda superiores ao fixado para a excitação.²³

A fluorescência se destaca pela sua sensibilidade, por ter limites de detecção freqüentemente de uma a três ordens de grandeza melhores que os encontrados em espectroscopia de absorção óptica. Esta sensibilidade está relacionada principalmente à seletividade da técnica, já que, na fluorescência, a luz de excitação que incide na amostra seleciona a espécie que será excitada de acordo com os níveis de energia disponíveis no material. Outra vantagem dos métodos fotoluminescentes é a sua extensa faixa de concentração linear, que também é significativamente maior que as encontradas em métodos de absorção.²³

Desta forma, a fluorescência ocorre em sistemas químicos gasosos, líquidos e sólidos que podem ser simples ou complexos, permitindo a determinação de uma variedade de espécies orgânicas e inorgânicas.²³

A espectroscopia de fluorescência pode ser aplicada através de três modos diferentes de aquisição dos espectros: emissão, excitação e varredura sincronizada. A emissão é obtida quando se fixa um comprimento de onda de excitação, coletando o espectro de fluorescência em função do comprimento de onda.²³ Os espectros de excitação são obtidos através da medida da intensidade de fluorescência, fixando o comprimento de onda de emissão e variando o de excitação. Já os espectros de varredura sincronizada são coletados variando tanto o comprimento de onda de excitação quanto o de emissão, mantendo uma diferença constante entre esses comprimentos de onda.¹⁰

²⁵ ALMEIDA, A. F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas.** João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química - UFPB, 2007. Dissertação de Mestrado.

As espectroscopias de absorção e fluorescência molecular são interessantes no monitoramento da qualidade de óleos ricos em tocoferóis, carotenóides e clorofila, pois estes compostos absorvem e emitem energia em comprimentos de ondas específicos.¹⁰ Para o α -tocoferóis é possível observar as emissões características na região de 325 nm, para os tetraenos conjugados formados a partir da degradação de moléculas insaturadas como linolenato de metila na região de 350 nm a 500 nm e para a clorofila na região de 650 nm a 730 nm. Os compostos que possuem características antioxidantes, reagem com os radicais formados durante o processo de degradação, impedindo que os ácidos graxos sejam danificados. Consequentemente, as estruturas dos tocoferóis, carotenóides e clorofila são alteradas, sendo possível observá-las a partir das espectroscopias de absorção e fluorescência molecular.^{25,26, 27}

A espectroscopia no infravermelho compreende o estudo da interação da radiação com a matéria, sendo que a fonte de radiação emite na faixa do espectro eletromagnético com longos comprimentos de ondas, de 2,5 a 25,0 μm (4000 a 400 cm^{-1}). Esta técnica pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.^{22, 23}

Uma molécula para absorver radiação infravermelho capaz de variar a amplitude de seus movimentos vibracionais ou rotacionais, é necessário que ocorram variações no momento de dipolo, que podem ser ocasionadas pelo movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas situações o campo elétrico alternado da radiação é capaz de interagir com a molécula.²³

Em uma molécula, as posições relativas dos átomos não estão fixadas exatamente, estas variam continuamente em função de inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno das ligações da molécula. As vibrações podem ser classificadas nas categorias de estiramento e deformação. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. As vibrações de deformação são caracterizadas por variações no ângulo entre duas ligações.²³

²⁶ CAIRES, A. R.L.; SCHERER, M. D.; SOUZA, J. E.; OLIVEIRA, S. L.; M'PEKO, J. C. The role of viscosity in the fluorescence behavior of the diesel/ biodiesel blends. **Renewable Energy**, v. 63, p.388-391, 2014.

²⁷ KONGBONGA, Y. G. M.; GHALILA, H.; ONANA, M. B.; MAJDI, Y.; LAKHDAR, Z. B.; MEZLINI, H.; SEVESTRE-GHALILA, S. Characterization of Vegetable Oils by Fluorescence Spectroscopy. **Food and Nutrition Sciences**, v. 2, p.692-699, 2011.

Nos processos de degradação de óleos e biodieseis, espera-se que ocorram alterações no perfil do espectro de absorção no infravermelho, pois como pode ser observado na Figura 3, há deslocamento de duplas ligações e formação de carbonilas (C=O). A espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho, por se tratar de uma técnica de caracterização, fornece informações sobre os grupos funcionais e tipos de ligações presentes nas amostras durante os estágios de degradação, tais como surgimento de carbonilas ou desaparecimento de duplas ligações.²⁸

As espectroscopias de absorção molecular ultravioleta-visível, infravermelho e a fluorescência estão sendo utilizadas para monitorar a degradação térmica de óleos vegetais e biodieseis, fornecendo informações sobre a composição química em termos de estruturas que os compõem.

²⁸ MEIRA, M.; QUINTELLA, C.M.; TANAJURA, A.S.; SILVA, H.R.G.; FERNANDO, J.D.S.; NETO, P.R.C.; PEPE, I.M.; SANTOS, M.A.; NASCIMENTO, L.L. Determination of the oxidation stability of biodiesel and oils by spectrofluorimetry and multivariate calibration. **Talanta**, v.85, 2011.

Capítulo IV
Procedimiento Experimental

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Extração dos óleos

As sementes de gergelim preto e nabo forrageiro foram obtidas por doação, diretamente de produtores da região. *

Os óleos das sementes gergelim preto e nabo forrageiro foram extraídos por prensagem mecânica (Prensa: ECIRTEC[®] - MPE-40 PI 5 CV).

O rendimento obtido para o óleo de gergelim preto foi de aproximadamente 45 % (m/m) e o do nabo forrageiro foi de 32 % (m/m).

4.2. Biodiesel: reação de transesterificação – procedimento geral

O biodiesel foi obtido pela transesterificação dos óleos, realizada através da reação de 90 g de óleo com 40 mL de metanol (P.A- Impex[®]) na presença 1,8 g de um catalisador (Hidróxido de Potássio P.A- ACS- Dinâmica[®]), sob agitação e aquecimento a 60 °C (chapa de aquecimento utilizada: Fisatom[®] – 752 A 230 V 60 Hz 650 w). A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após o termino 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[®]), filtrada e concentrada em rotaevaporador à 55 °C (Fisatom[®] 803).

Os rendimentos obtidos para o biodiesel de gergelim preto e para o biodiesel de nabo forrageiro foram aproximadamente de 63% (m/m) e 51 % (m/m), respectivamente.

4.3. Degradação do óleo e do biodiesel

As amostras dos óleos e dos biodieseis foram pesadas em frascos âmbar, aproximadamente 3,5 g de amostra (em cada frasco) que foram submetidas a aquecimento em estufa com circulação de ar (Sterilifer[®] SXCR42) à 110 °C por 48 horas. Essas amostras foram preparadas em triplicata.

Durante a 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.

*As sementes de gergelim preto foram obtidas por doação da empresa Orgânica Victor Neves – Assentamento Itamarati, Ponta Porã-MS e as sementes de nabo forrageiro foram obtidas por doação do produtor Edson Grava, Lavoura Registrada para produção de Semente de Nabo Forrageiro, Pedro Gomes-MS.

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

Cada alíquota foi submetida a análises de índice de acidez, espectroscopia ultravioleta-vísivel, fluorescência e infravermelho.

4.4. Determinação do índice de acidez

A variação do índice de acidez durante o período de degradação das amostras foi avaliada através 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) com três casas após a vírgula), 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.¹⁰

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_a : massa de amostra de óleo em gramas.

4.5. Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta visível

Nas análises as amostras foram diluídas em hexano grau espectroscópico (Panreac® - HPLC). Para o óleo e biodiesel de gergelim preto utilizou-se a concentração 0,025% (m/v), e para o óleo e biodiesel do nabo forrageiro utilizou-se a concentração de 0,03% (m/v), a fim de melhor estudar as absorções de luz em dois comprimentos de onda (λ), 232 nm e 270 nm. Sabe-se que essas regiões que fornecem informações sobre o estado de degradação de óleos e biodieseis.^{10,24}

As análises foram realizadas em um Espectrômetro de Absorção UV-Visível Cary 50 da marca Varian®, disponível no LECA (Laboratório de Espectrometria e Cromatografia Aplicada) da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da

Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), utilizando-se cela de quartzo de 1,0 cm de espessura e varredura de 200 nm a 800 nm.

4.6. Espectroscopia de fluorescência molecular

Nas análises as amostras foram diluídas em hexano grau espectroscópico (Panreac[®] - HPLC). Para o óleo e biodiesel de gergelim preto utilizou-se a concentração 0,025% (m/v). E para o óleo e biodiesel do nabo forrageiro utilizou-se a concentração de 0,03% (m/v), a fim de melhor estudar as emissões de luz em nas regiões 324 nm, 424 nm, 488 nm e 630 nm. Sabe-se que essas regiões que fornecem informações sobre o estado de degradação dos óleos e dos biodieseis analisados.^{26,27,28}

Para determinar quais seriam as regiões de emissões e excitação a serem estudadas, foi construído um mapa de fluorescência das amostras, sendo possível, desta forma, observar quais os comprimentos de onda de emissão e excitação das amostras que estavam sofrendo alterações quando degradadas.

O estudo do comportamento de emissão das amostras durante a degradação induzida foi realizada em um Espectrofluorímetro Cary Eclipse da marca Varian[®], disponível no LOF (Laboratório de Óptica e Fotônica) da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD).

4.7. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho

As amostras foram analisadas sem diluições.

Para as análises foi utilizado um Espectrômetro FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) 4100 da marca Jasco[®], utilizando-se nitrogênio como gás de purga e acessório ATR (*Attenuated Total Reflectance*), varredura de 4000 a 500 cm^{-1} e resolução de 4,0 cm^{-1} , para a obtenção dos espectros das amostras. Equipamento localizado no LOF (Laboratório de Óptica e Fotônica) da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD).

Capítulo V
Resultados e Discussões

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Índice de acidez

Os resultados obtidos na análise de Índice de Acidez estão representados na figura 4.

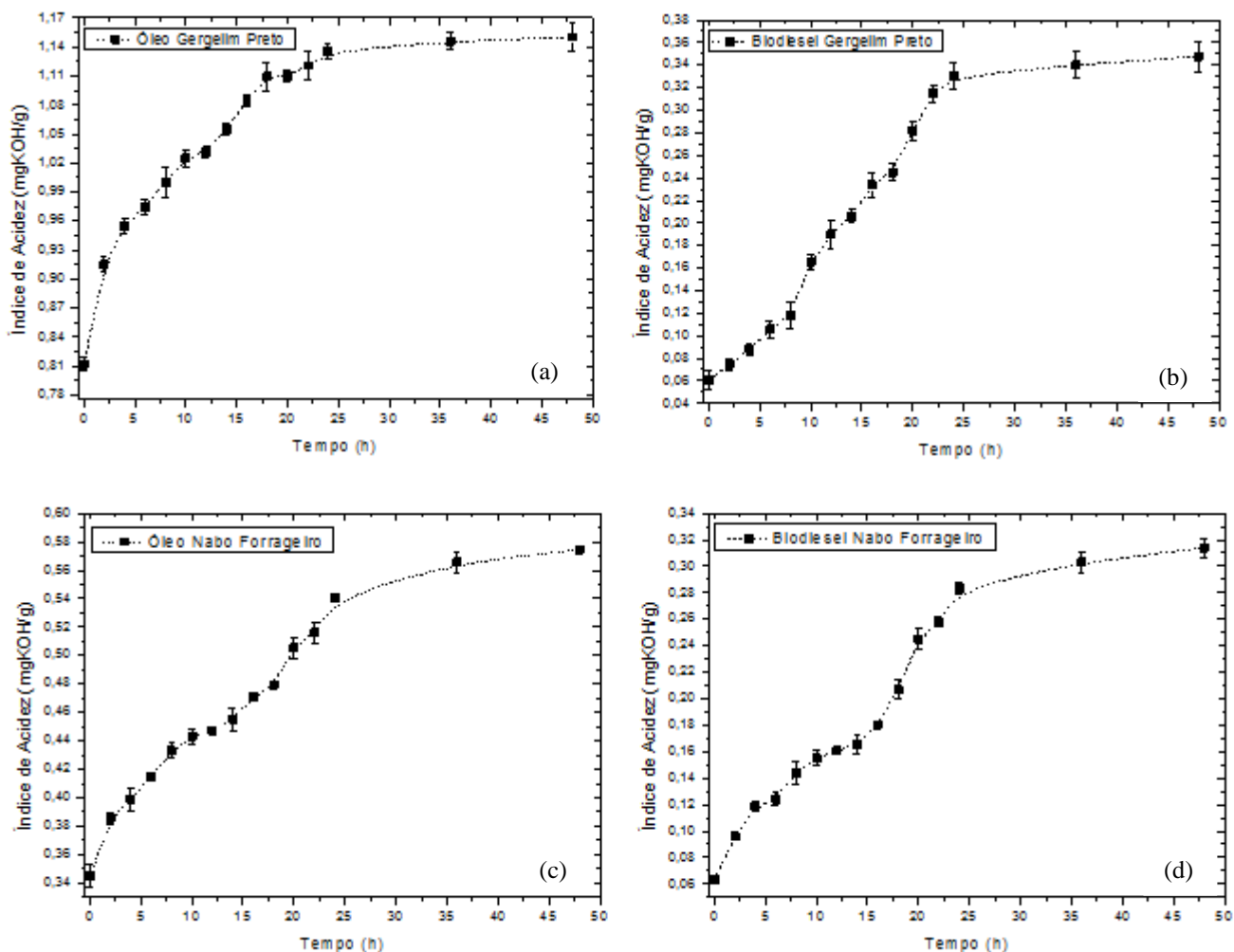


Figura 4. Valores absolutos de índices de acidez de óleo e biodiesel de gergelim preto submetidos à degradação térmica (a) e (b), e de óleo e biodiesel de nabo forrageiro submetidos à degradação térmica (c) e (d), respectivamente.

Conforme os dados obtidos para o índice de acidez das amostras de óleo e biodiesel de gergelim preto e nabo forrageiro, pode-se observar um aumento significativo dos índices conforme o tempo de degradação, até 24 horas (Figura 4).

O aumento do índice de acidez está relacionado ao fato dos triacilgliceróis sofrerem hidrólise, formando ácidos graxos livres e liberando o glicerol. E outra maneira de ácidos orgânicos serem formados é a partir de reações radiculares, sendo que

as cadeias dos triacilgliceróis que contém insaturações formam hidroperóxidos orgânicos, possibilitando a formação de aldeídos, que são finalmente oxidados a ácidos carboxílicos.²⁴

O óleo de gergelim preto sem degradar (0h) apresenta um índice de acidez próximo a 0,81 mgKOH/g e o seu biodiesel de 0,06 mgKOH/g, ou seja, um índice de acidez do óleo de cerca de doze vezes maior em comparação com o biodiesel (Figura 4-a e b).

O óleo de nabo forrageiro apresenta um índice sem degradar (0h) próximo de 0,35 mgKOH/g e o seu biodiesel 0,05 mgKOH/g, ou seja, o óleo apresenta uma acidez cerca de sete vezes maior que o biodiesel (Figura 4-c e d).

Na figura 4 pode-se observar também que os valores de índices de acidez obtidos para os óleos de gergelim preto e de nabo forrageiro ao longo da degradação, apresentaram valores mais elevados que seus respectivos biodieseis. Este fato pode estar relacionado com a presença de uma quantidade maior de compostos ácidos nos óleos, ou seja, como os óleos em sua composição possuem ácidos graxos livres, como há formação de ácidos orgânicos durante a degradação das amostras, e, como durante a transterificação dos óleos utiliza-se um catalisador básico (hidróxido de potássio), o qual pode neutralizar os ácidos graxos presentes nos óleos durante o processo de obtenção do biodiesel, já era esperado que os biodieseis obtidos apresentassem índices de acidez menores que seus respectivos óleos.¹¹

Os valores obtidos no índice de acidez para o biodiesel de gergelim preto e nabo forrageiro atendem a especificação da Agência Nacional de Petróleo, que é de 0,5 mgKOH/g.²⁹

Os óleos e biodieseis de gergelim preto e nabo forrageiro apresentam aumento significativo do índice de acidez até 24 horas de degradação, após 24 horas o índice de acidez permanece quase constante até o final experimento (Figura 4).

Na figura 5 é possível observar que os valores do índice de acidez do óleo de gergelim preto (a) e do óleo de nabo forrageiro (c) ao término do processo de degradação, aumentam cerca de 1,4 e 1,7 vezes que seus valores iniciais, respectivamente. Enquanto que os valores do índice de acidez do biodiesel de gergelim

²⁹ AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml> Acesso em: 06/08/2014.

preto (b) e do biodiesel de nabo forrageiro (d) aumentam cerca de 5,5 e 5,0 vezes, respectivamente, que os seus valores iniciais. Portanto, os dois biodieseis sofreram variação maior dos valores do índice de acidez durante a degradação térmica, sugerindo que o mesmo é mais susceptível ao processo de termo-oxidação quando comparado ao óleo.

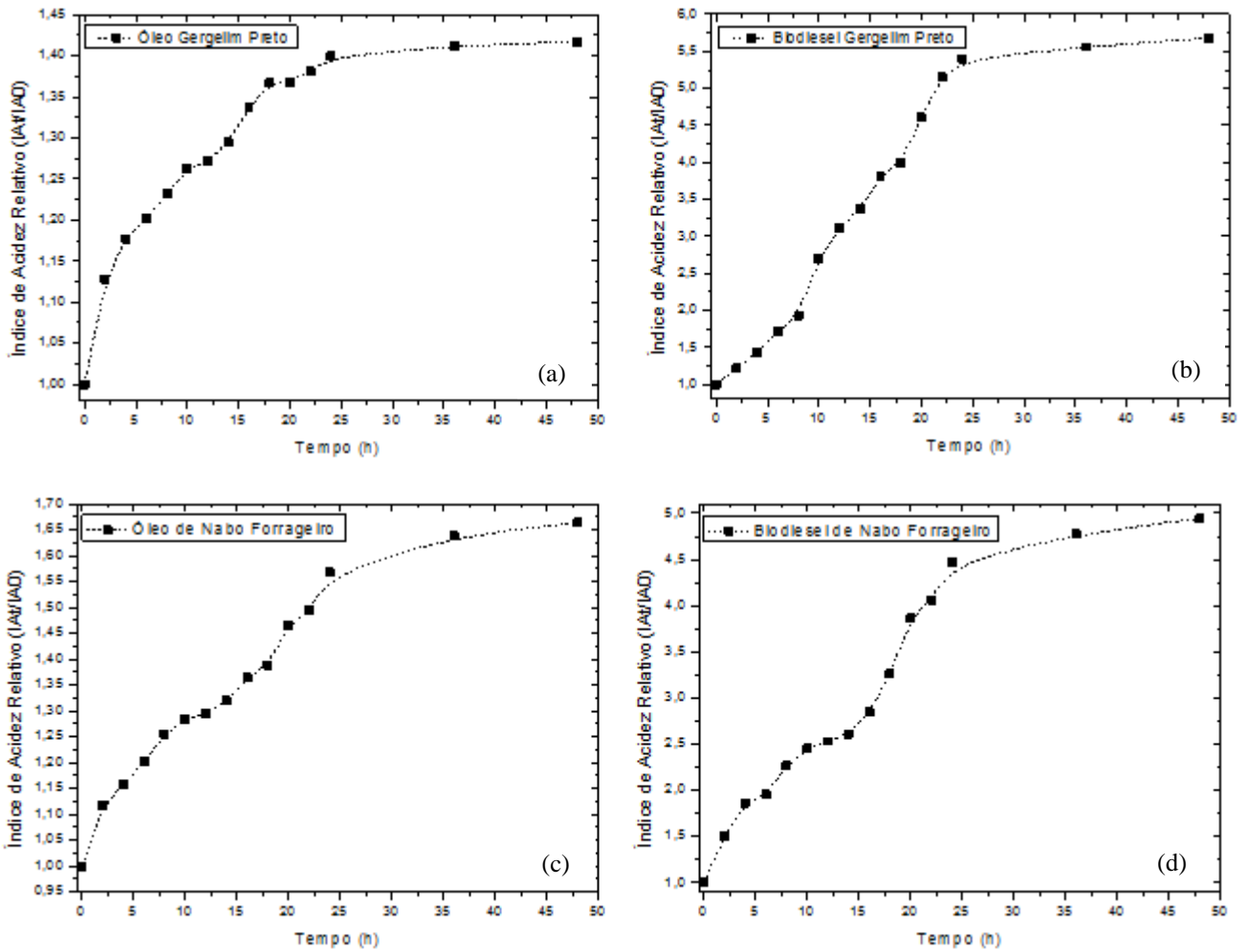


Figura 5. Índice de acidez relativo do óleo (a) e biodiesel (b) de gergelim preto e do óleo (c) e biodiesel (d) de nabo forrageiro submetidos à degradação térmica, com seus respectivos índices de acidez iniciais - (IA_t : índice de acidez no tempo t; IA₀ : índice de acidez inicial, t igual a 0h).

5.2. Espectroscopia de absorção molecular na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis.)

5.2.1. Óleo e biodiesel de Gergelim Preto (UV-Vis.)

As cadeias carbônicas dos triacilgliceróis quando sofrem oxidação apresentam absorção de radiação em dois comprimentos de onda característicos, em 232 nm e 270 nm. Estes comprimentos de onda referem-se a modificações nas estruturas dos triacilgliceróis ou formação de novas moléculas. No estágio inicial de degradação há aumento na absorção em 232 nm (oxidação primária), que ocorre devido à formação de dienos conjugados e no final do processo de degradação, há aumento na absorção em 270 nm (oxidação secundária), referente à formação de compostos mais oxidados, como aldeídos e cetonas insaturados.²⁴

O óleo de gergelim é formado pelos seguintes ácidos graxos insaturados: ácido oleico (18:1), ácido linoleico (18:2), ácido linolênico (C18:3) e o ácido palmitoleico (C16:1), sendo constituído em maior proporção pelos ácido oléico e linoléico. A degradação desses compostos que é responsável pela absorção de luz em 232 nm e 270 nm para o óleo e para o biodiesel a absorção de luz ocorre devido à degradação dos ésteres metílicos formados a partir desses ácidos graxos.^{18, 24}

As absorbâncias do óleo e do biodiesel de gergelim preto foram determinadas nas regiões de 232 nm e 270 nm (Figura 6).

Para o óleo, pode se observar que ao longo do período de degradação, há um aumento gradativo da absorbância nos dois comprimentos de onda. Já para o biodiesel, há um aumento significativamente rápido na absorbância até oito horas, depois disso há um aumento gradativo da absorbância até o final do experimento.

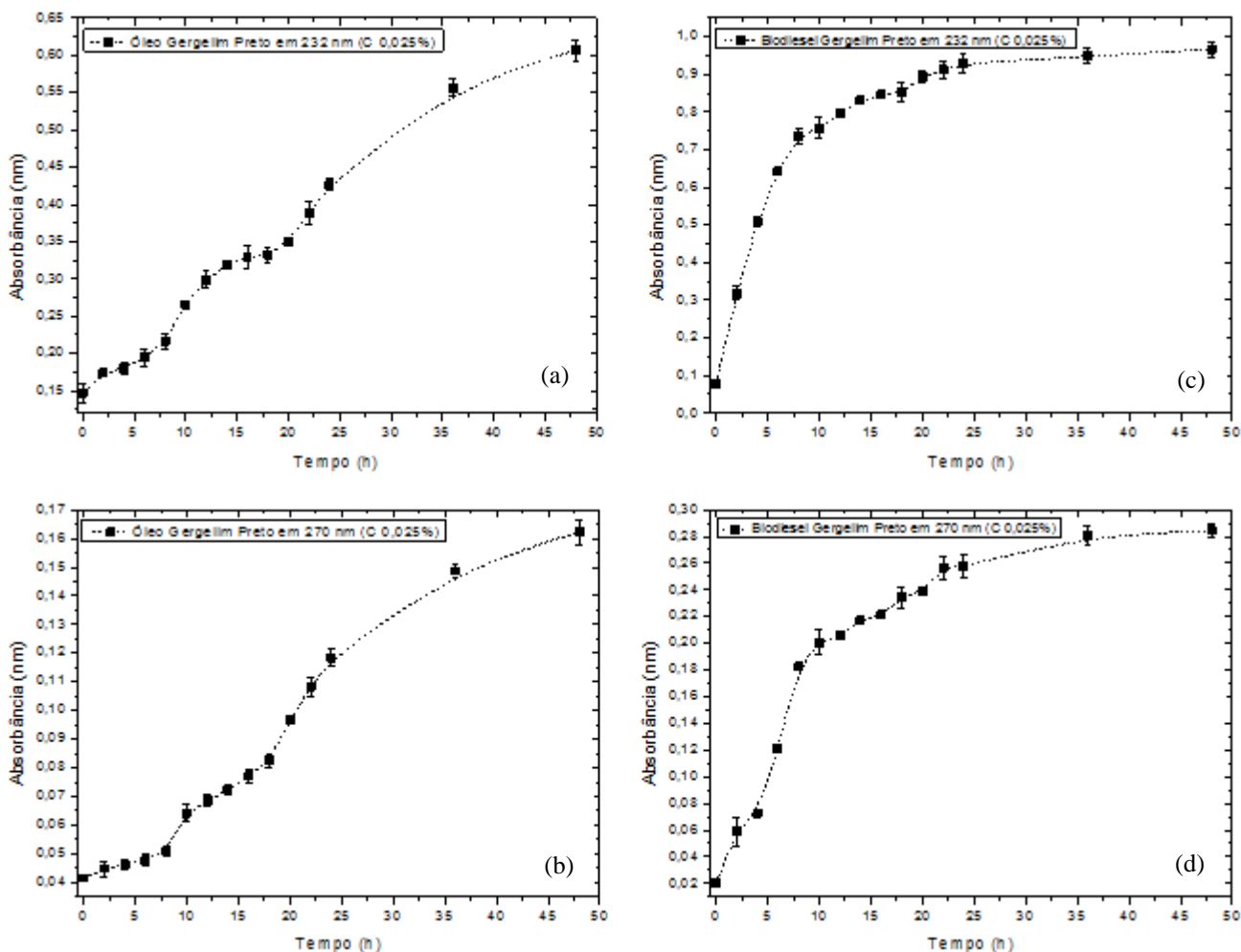


Figura 6. Valores de absorvância em (a) 232 nm e (b) 270 nm do óleo de gergelim preto e em (c) 232 nm e (d) 270 nm de seu respectivo biodiesel durante a degradação térmica, na concentração de 0,025% (m/v).

A absorção em 232 nm para o óleo de gergelim preto, no final do experimento aumenta cerca de 4,2 vezes em relação ao seu valor inicial e para o biodiesel cerca de 12 vezes (Figura7). Na absorção em 270 nm, no término do experimento de degradação do óleo a absorvância aumenta cerca de 3,8 vezes em relação ao valor inicial e para o biodiesel 14 vezes. É possível observar que nos dois comprimentos de onda (232 nm e 270 nm), o biodiesel sofre variação maior nos valores de absorvância que o óleo. Estes são fortes indicativos que o biodiesel apresenta maiores teores de produtos de oxidação (primários e secundários), formados durante a degradação. Desta forma, esta análise indica que o biodiesel é mais susceptível à oxidação que seu respectivo óleo.³⁰

³⁰ FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Química Nova*, v. 32, p.106-111, 2009.

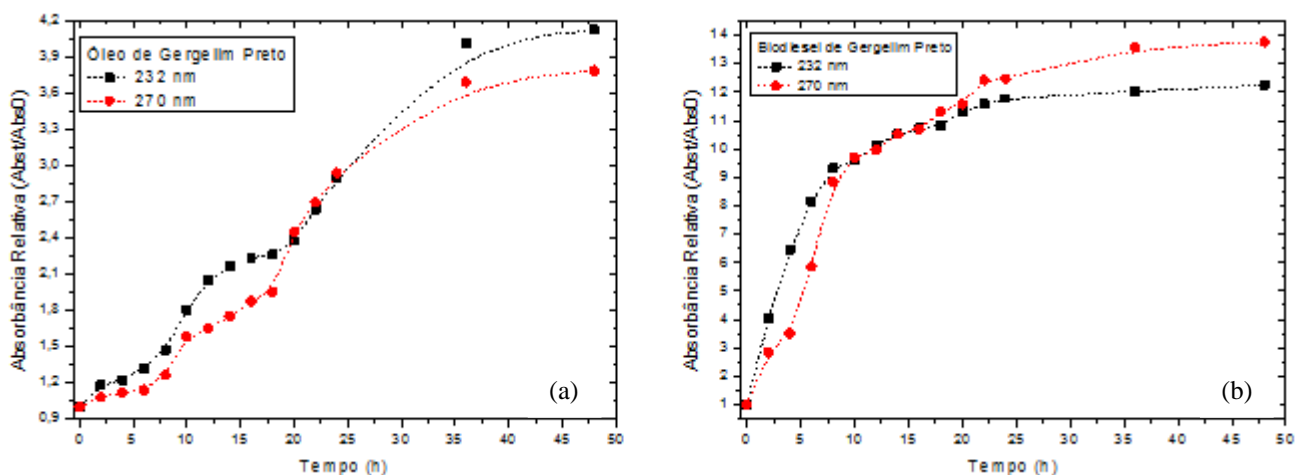


Figura 7. Valores de absorvância relativa do óleo em (a) 232 nm e 270 nm e do biodiesel em (b) 232 nm e 270 nm de gergelim preto degradados, na concentração de 0,025% (m/v). (Abst : absorvância no tempo t; Abs0 : absorvância inicial, t igual a 0h).

5.2.2. Óleo e biodiesel de Nabo Forrageiro (UV-Vis.)

Na Figura 8 podem-se observar as absorvâncias do óleo e biodiesel de nabo forrageiro nas regiões de 230 nm e 270 nm. No decorrer do experimento observa-se um aumento nas absorvâncias do o óleo e do biodiesel em função do tempo de degradação, nos dois comprimentos de onda.

O aumento de absorvância na região de 230 nm (oxidação primária), é referente à formação de dienos conjugados a partir da degradação dos ácidos oleico (18:1), linoleico (18:2), linolênico (C18:3) e erúxico (C22:1) para o óleo. E o aumento na absorvância em 270 nm (oxidação secundária), ocorre devido à formação de compostos mais oxidados.²¹ E para o biodiesel o aumento da absorvância nesses dois comprimentos de ondas (230 e 270 nm) é devido à degradação dos ésteres metílicos formados a partir desses ácidos graxos.²⁴

Na região de 230 nm para o óleo e biodiesel foi possível observar que os valores de absorvância aumentaram gradativamente até 14 horas, e, entre os tempos de 16 horas e 24 horas, houve aumento significativo nas absorvâncias (havendo uma maior variação das absorvâncias nestes intervalos de tempos). Na região de 270 nm para o óleo é possível observar um aumento significativo nas absorvâncias entre os períodos de degradação: 6 horas para 8 horas e de 16 horas para 18 horas. Nos intervalos entre esses períodos o aumento dos valores de absorção foi gradativo (Figura 8).

Para o biodiesel, na região de 270 nm, observa-se aumento gradativo da absorbância até 16 horas e de 18 horas até 48 horas. As absorbâncias aumentaram significativamente de 16 horas para 18 horas (Figura 8).

As diferenças observadas no perfil do gráfico das absorbâncias evidenciam que os compostos oriundos do processo de degradação em cada amostra foram produzidos em intervalos discretos de tempo.

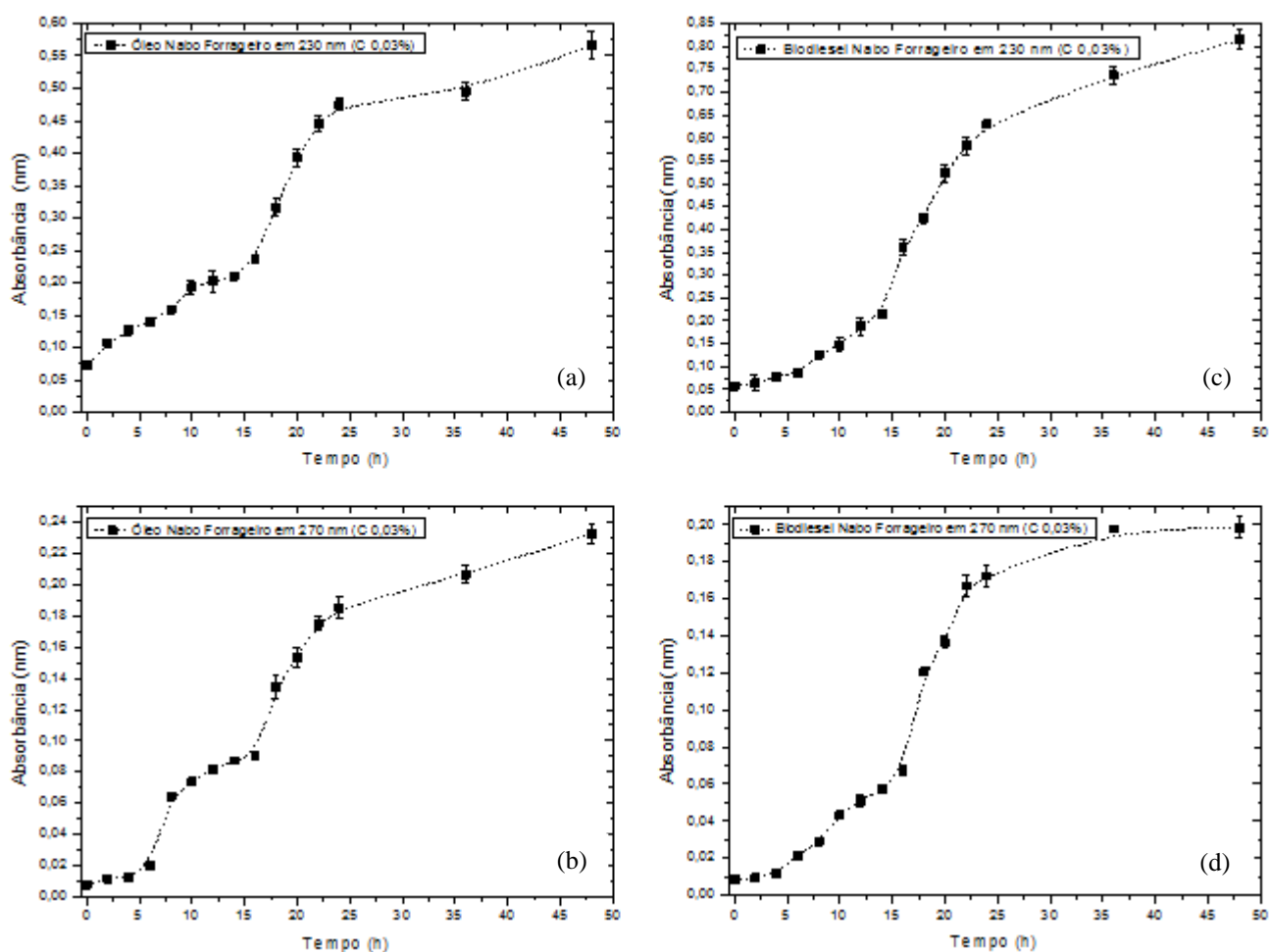


Figura 8. Valores de absorbância em (a) 230 nm e (b) 270 nm do óleo de nabo forrageiro e em (c) 230 nm e (d) 270 nm de seu respectivo biodiesel durante a degradação térmica, na concentração de 0,03% (m/v).

Na figura 9, pode-se observar que o valor de absorção em 230 nm para o biodiesel de nabo forrageiro no final do experimento, aumenta por volta de 14 vezes que o valor inicial e para o óleo aumenta cerca de 8 vezes o valor de absorção em comparação ao valor inicial. Já para a absorção em 270 nm, o valor ao término do experimento para o biodiesel aumenta por volta de 24 vezes, em comparação com o valor inicial e para óleo aumenta cerca de 30 vezes. O biodiesel apresentou variação

maior em seus valores de absorvância na região de 230 nm durante a degradação, este fato pode indicar que o biodiesel neste comprimento de onda apresenta quantidades maiores de produtos de oxidação primária, e na região de 270 nm apresentou variação menor nos valores de absorvância, indicando que o biodiesel apresenta menor teor de produtos de oxidação secundária formados durante a degradação nesse comprimento de onda, quando comparado com o óleo (Figura 9).³⁰

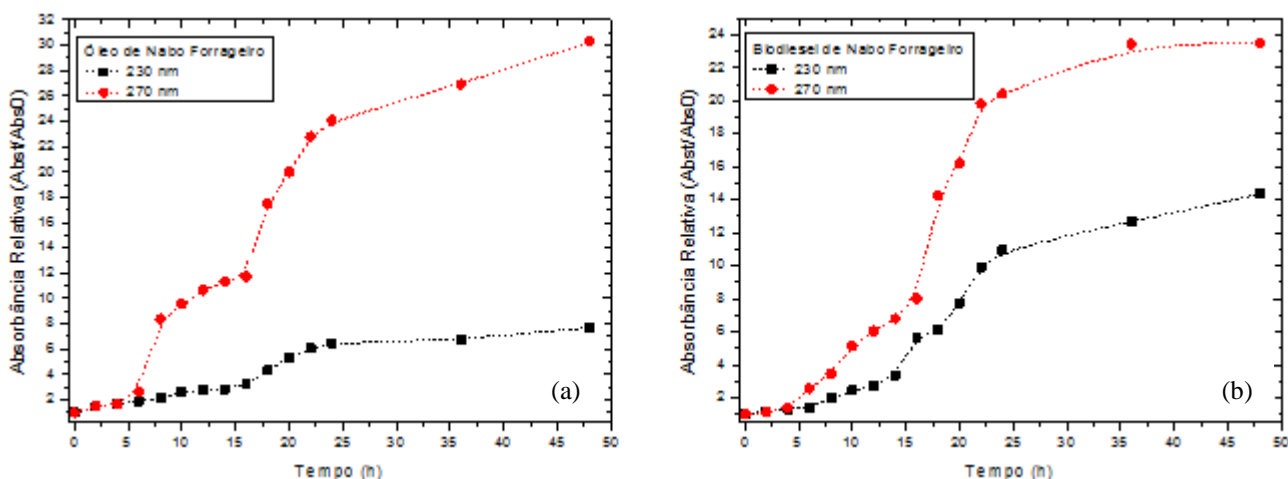


Figura 9. Valores de absorvância relativa do óleo em (a) 232 nm e 270 nm e do biodiesel em (b) 232 nm e 270 nm de nabo forrageiro degradados, na concentração de 0,03% (m/v). (Abst : absorvância no tempo t; Abs₀ : absorvância inicial, t igual a 0h).

5.3. Espectroscopia de Fluorescência Molecular

5.3.1. Análise do óleo e do biodiesel de Gergelim preto

O óleo e o biodiesel de gergelim preto apresentaram três bandas com picos de fluorescência nas regiões de 322, 424 e 630 nm.

De acordo com a literatura, a emissão em 322 nm está relacionada com os antioxidantes naturais tocoferóis (sendo o maior constituinte o α -tocoferol) e em 630 nm com a clorofila, que apresentam espectros de emissão nessas regiões características. Já a emissão na região de 424 nm é decorrente dos compostos de degradação formados.
27, 31

³¹ MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; FERRER, TIAGO M.; SILVA, H. R. G.; GUIMARÃES, A. K. E SANTOS, M. A. Identificação de Adulteração de Biocombustível por Adição de Óleo Residual ao Diesel por Espectrofluorimetria Total 3D e Análise das Componentes Principais. **Química Nova**, v. 34, p.621-624, 2011.

Nas figuras 10 e 11 estão apresentados os gráficos de fluorescência do óleo e biodiesel de gergelim preto, respectivamente, no início e no final do experimento de degradação térmica.

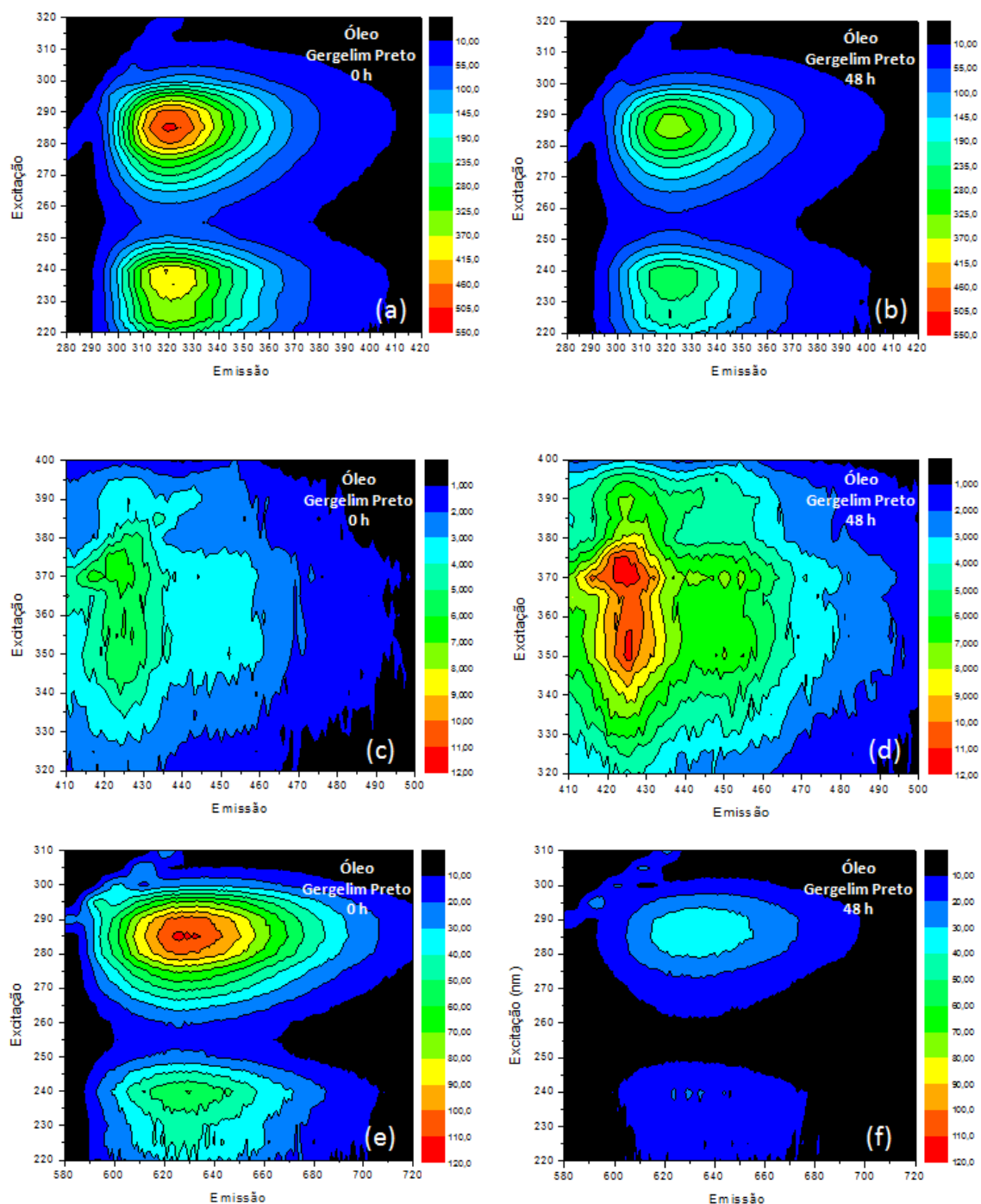


Figura 10. Gráfico 3D de excitação-emissão-intensidade do óleo de gergelim preto, região de emissão em 322 nm e excitação em 285 nm 0 h (a) e 48 h (b), região de emissão em 424 nm e excitação em 374 nm 0 h (c) e 48 h (d), região de emissão em 630 nm e excitação em 286 nm 0 h (e) e 48 h (f).

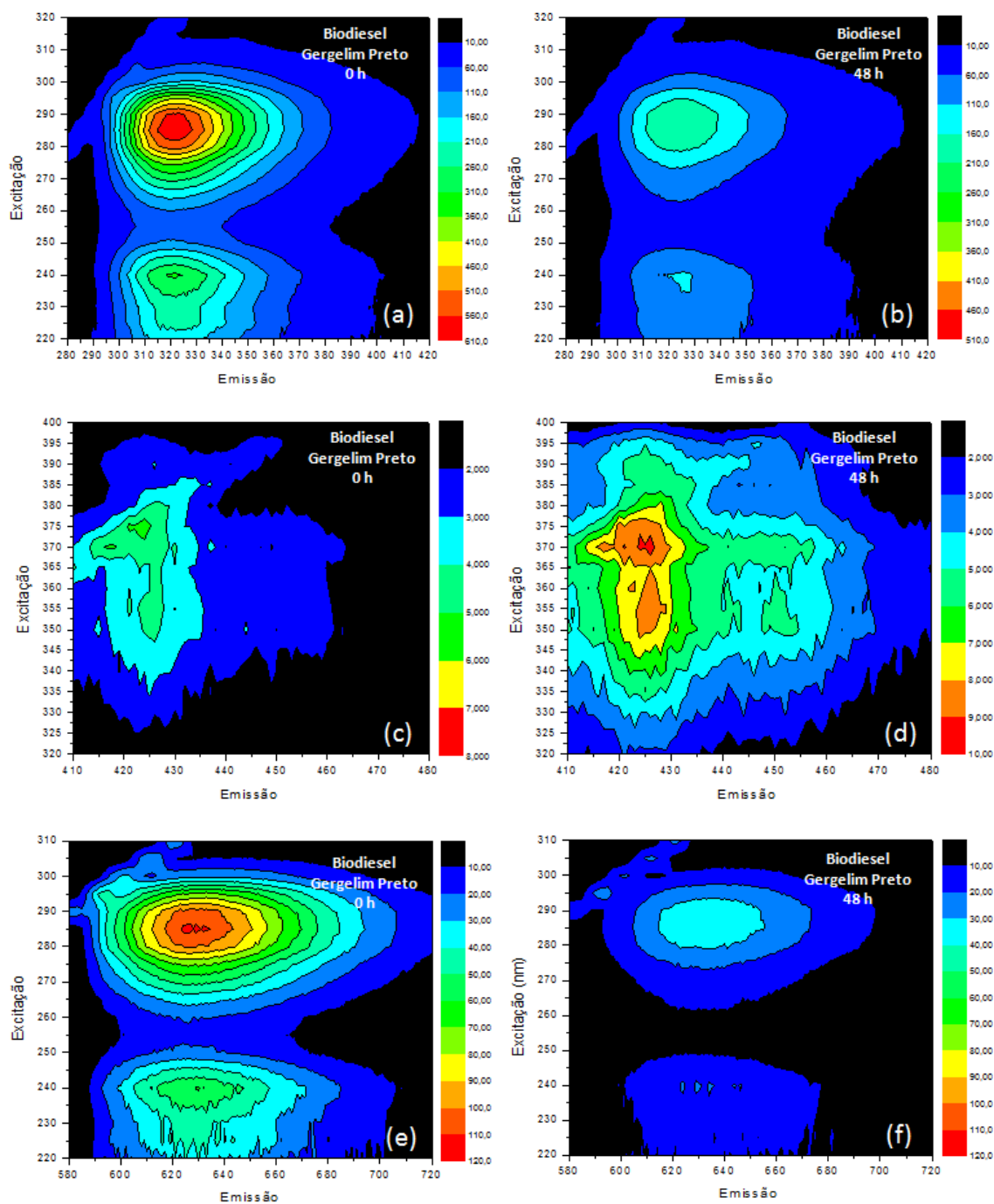


Figura 11. Gráfico 3D de excitação-emissão-intensidade do biodiesel de gergelim preto, região de emissão em 322 nm e excitação em 285 nm 0 h (a) e 48 h (b), região de emissão em 424 nm e excitação em 374 nm 0 h (c) e 48 h (d), região de emissão em 630 nm e excitação em 286 nm 0 h (e) e 48 h (f).

Nos gráficos de fluorescência das amostras degradadas (Figuras 10 e 11) observa-se que três regiões de fluorescência estão sofrendo alterações: do α -Tocoferol,

dos compostos derivados dos produtos de degradação (dienos conjugados e compostos carbonilados) e da clorofila.

Na figura 12 é possível observar o comportamento de fluorescência do processo de degradação do óleo e do biodiesel, respectivamente, em função do tempo. Para o óleo a intensidade de fluorescência diminui com o aumento do tempo de degradação nas emissões em 322 nm e 630 nm, essa diminuição acontece quase que linearmente com tempo de 0 à 48 horas. Já para emissão em 424 nm há um aumento da intensidade de fluorescência. A intensidade de fluorescência do biodiesel diminui gradativamente nas emissões em 322 nm e 630 nm de 0 até 14 horas, após 14 horas de degradação a intensidade de fluorescência das amostras mantêm-se quase que constante até o final da degradação. Na emissão em 424 nm a intensidade de fluorescência aumenta em função do tempo de degradação até 22 horas, após esse período a intensidade se mantém constante até o final do experimento.

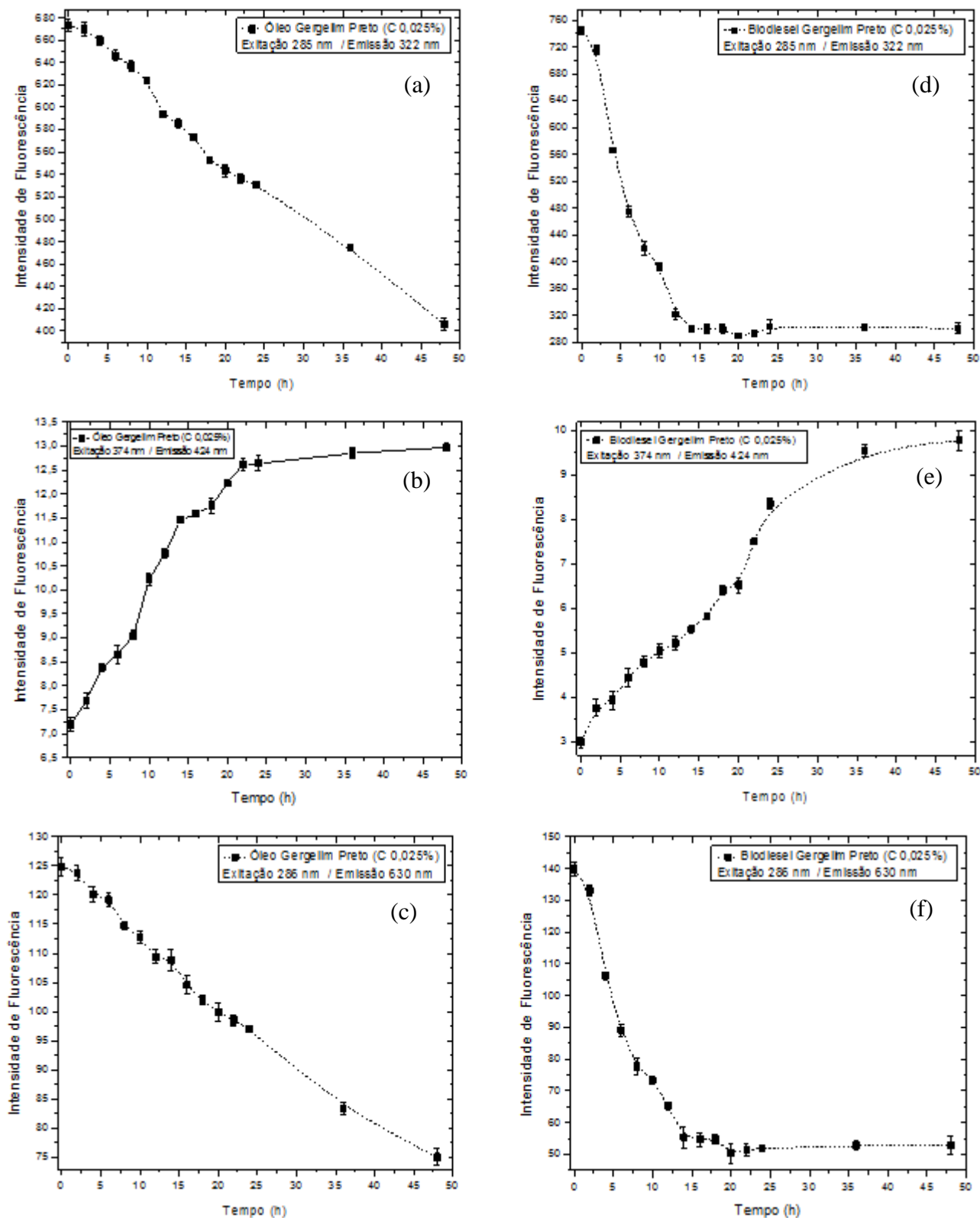


Figura 12. Valores de fluorescência do óleo de gergelim preto na região de emissão em (a) 322 nm, (b) 424nm e (c) 630 e do biodiesel na região de emissão em (d) 322 nm, (e) 424 nm e (f) 630 nm e excitação em 285 nm, 374 nm e 286 nm, respectivamente (para óleo e biodiesel), em relação ao tempo de termodegradação, na concentração de 0,025% (m/v).

5.3.2. Análise do óleo e do biodiesel Nabo forrageiro

O óleo e o biodiesel de nabo forrageiro apresentam três bandas com picos de fluorescência na região de 321 nm, 424 nm e 488 nm.

Nas figuras 13 e 14 pode se observar os gráficos de fluorescência do óleo e biodiesel de nabo forrageiro, respectivamente, no início e final do experimento.

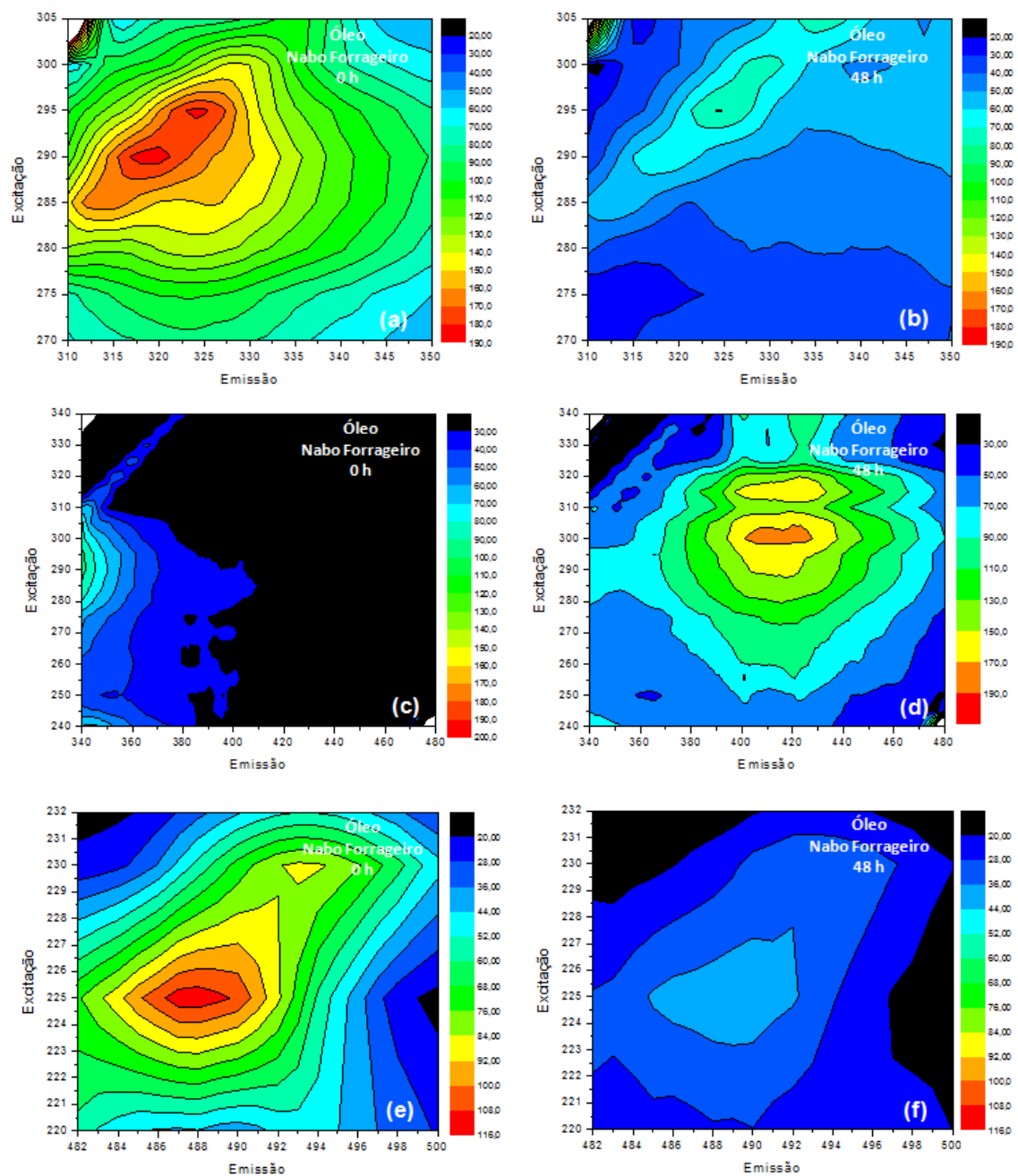


Figura 13. Gráfico 3D de excitação-emissão-intensidade do óleo de nabo forrageiro, região de emissão em 321 nm e excitação em 295 nm 0 h (a) e 48 h (b), região de emissão em 424 nm e excitação em 300 nm 0h (c) e 48 h (d), e região de emissão em 488 nm e excitação em 225 nm 0 h (e) e 48 h (f).

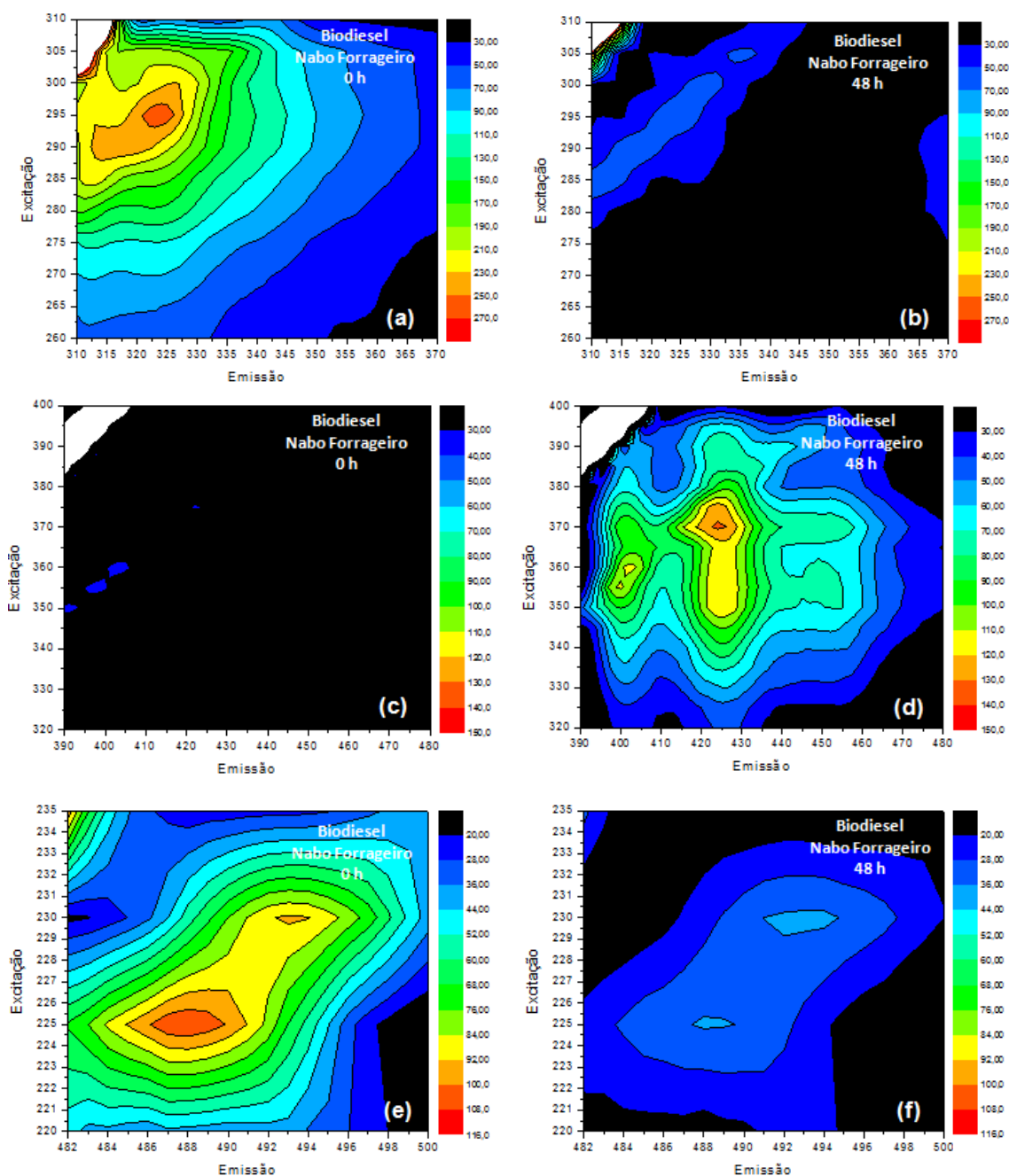


Figura 14. Gráfico 3D de excitação-emissão-intensidade do biodiesel de nabo forrageiro, região de emissão em 321 nm e excitação em 295 nm 0 h (a) e 48 h (b), região de emissão em 424 nm e excitação em 365 nm 0h (c) e 48 h (d), e região de emissão em 488 nm e excitação em 225 nm 0 h (e) e 48 h (f).

As três regiões de fluorescência do óleo e biodiesel que estão sofrendo alterações na intensidade fluorescência, a região de fluorescência referente ao α -Tocoferol (321 nm), compostos derivados dos produtos de degradação (424 nm) e os

tetraenos conjugados derivados da degradação dos ésteres metílicos (488 nm) podem ser observadas nas figuras 13 e 14.^{27,31,32}

O estudo do comportamento de fluorescência do óleo e biodiesel degradados pode ser observado na figura 15, respectivamente, em função do tempo. Para o óleo a intensidade de fluorescência diminui com o aumento do tempo de degradação nas emissões em 321 nm e 488 nm, essa diminuição acontece gradativamente até 48 horas (Figura 15a, 15b e 15c), já a intensidade de fluorescência aumenta com o tempo na região de emissão de 424 nm.

No biodiesel a intensidade de fluorescência diminui nas emissões em 321 nm e 488 nm de 0 até 48 horas, (Figura 15d e 15f). Na emissão em 424 nm a intensidade de fluorescência aumenta em função do tempo de degradação até 24 horas, após esse período a intensidade permanece quase constante até o final da degradação (Figura 15e). Pode se observar que a variação da fluorescência das amostras nas três regiões de emissão (321 nm, 424 nm e 488 nm) é mais significativa até 24 horas de degradação.

³² MAGALHÃES, K.F.; CAIRES, A.R.L.; SILVA, M.S.; ALCANTARA, G.B.; OLIVEIRA, S.L. Endogenous fluorescence of biodiesel and products thereof: Investigation of the molecules responsible for this effect. **Fuel**, v. 119, p.120-128, 2014.

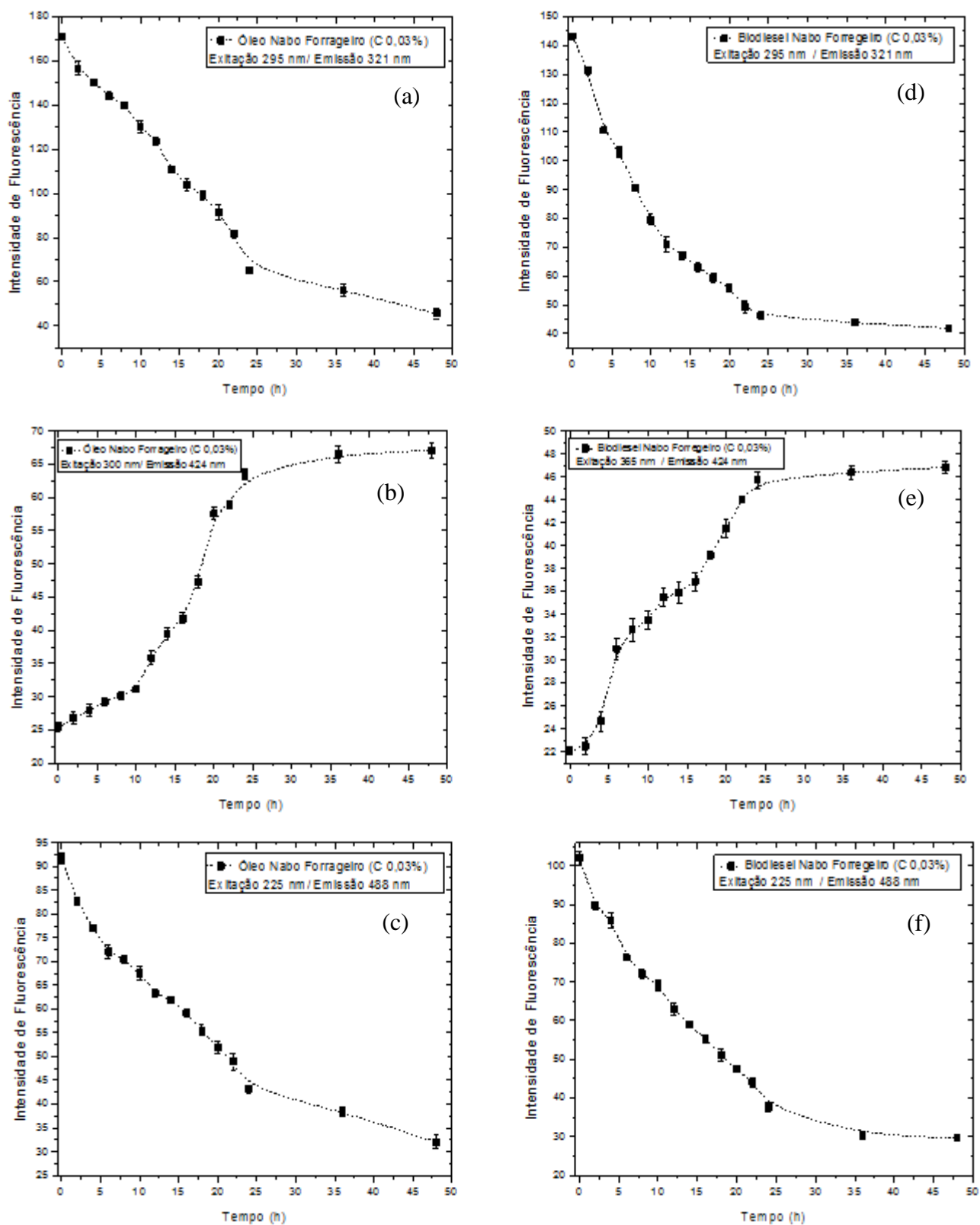


Figura 15. Valores de fluorescência do óleo de nabo forrageiro de na região de emissão em (a) 321 nm, (b) 424 nm e (c) 488 nm e do biodiesel em (d) 321 nm, (e) 424nm e (f) 488 nm e excitação em 295 nm, 365 nm e 225 nm, respectivamente (para óleo e biodiesel), em relação ao tempo de termodegradação, na concentração de 0,03% (m/v).

5.4. Espectroscopia de absorção molecular na região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada Fourier (FTIR) foi utilizada para monitorar alterações estruturais nos óleos e biodieseis em função do tempo de exposição térmica. Nos processos de degradação de óleos e biodiesel, se espera observar que ocorram alterações no perfil do espectro de absorção no infravermelho, devido à mudança funcionais dos produtos formados no processo e degradação.

Algumas regiões de transmitância foram observadas em torno de: 629, 892, 1090, 1233, 1467, 1746, 2853, 2922, 2959 cm^{-1} para o óleo e biodiesel de gergelim preto (Figuras 16 e 17) e para o óleo e biodiesel de nabo forrageiro por volta (Figuras 18 e 19) de 628, 892, 1090, 1232, 1745, 2851, 2922, 2964. Essas regiões de transmitância são referentes às diferentes deformações envolvidas nos processos vibracionais dos diversos compostos que compõem o óleo e biodiesel de gergelim preto e nabo forrageiro. ²²

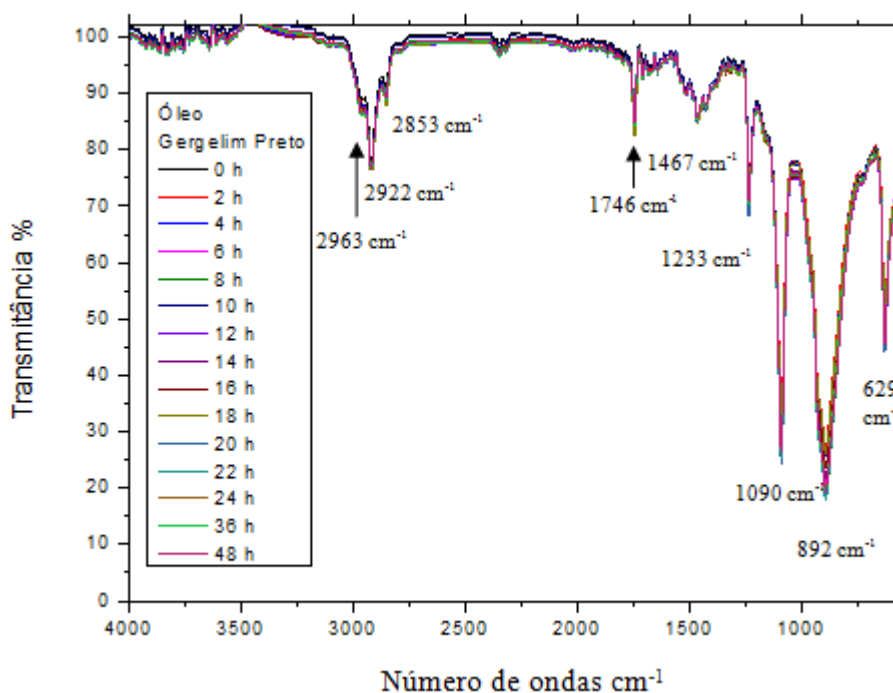


Figura 16. Espectros de infravermelho das amostras degradadas do óleo de gergelim.

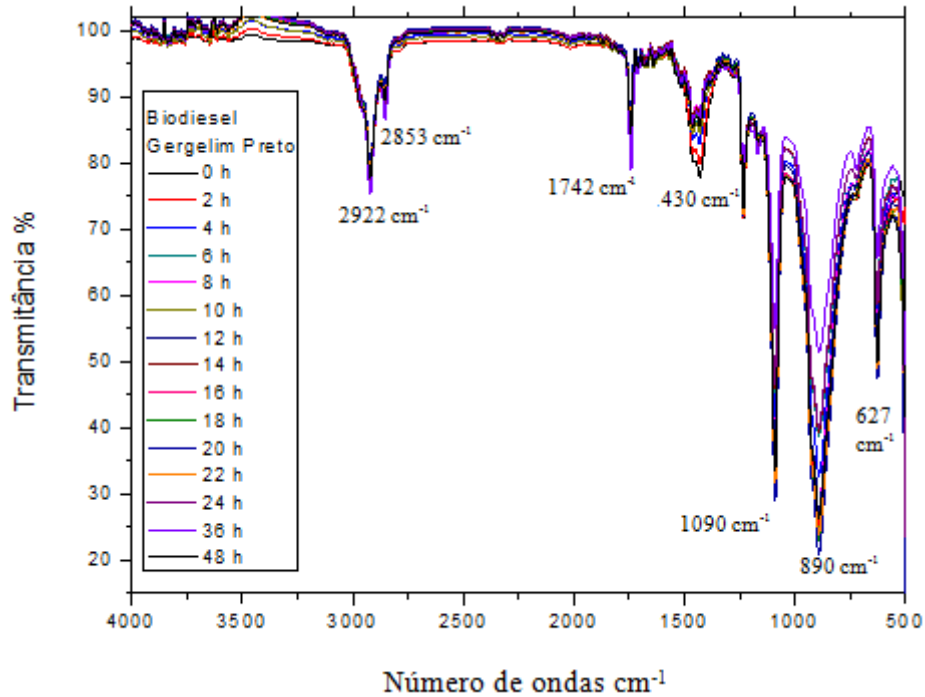


Figura 17. Espectros de infravermelho do biodiesel degradado de gergelim preto.

Comparando os espectros de infravermelho do óleo e do biodiesel de gergelim preto degradado (Figuras 16 e 17), observa-se maior variação nas intensidades das bandas para o biodiesel, valores apresentados na tabela 5 e 6. Esta variação na intensidade das bandas demonstra que a estrutura química do biodiesel é modificada em maior proporção que o óleo quando degradados.

Tabela 5. Intensidade relativa das bandas vibracionais do espectro de infravermelho do óleo de Gergelim preto em função do tempo de termodegradação.

Tempo de degradação	Bandas cm^{-1} / intensidades								
	(ρ CH_2)	(δ CH)	($\tau[\text{CH}_2]/\omega[\text{CH}_2]$)	(δ_s CH_2)	(\square_{as} C=O)	(\square_s CH_2)	(\square_{as} CH_3)	(ν_{as} CH_2)	($\nu_{\text{as}}[\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3]$)
0 h	629 / 47	892 / 20	1090 / 28	1234 / 72	1465 / 85	1745 / 85	2851 / 90	2921 / 78	2966 / 88
2 h	629 / 51	891 / 27	1090 / 33	1234 / 73	1465 / 84	1746 / 82	2852 / 88	2922 / 76	2963 / 87
4 h	627 / 50	891 / 26	1090 / 32	1234 / 72	1463 / 84	1746 / 82	2853 / 87	2920 / 75	2963 / 87
6 h	627 / 46	891 / 20	1089 / 28	1233 / 70	1465 / 85	1745 / 84	2855 / 88	2921 / 76	2964 / 87
8 h	626 / 45	892 / 17	1090 / 25	1234 / 69	1465 / 85	1746 / 86	2854 / 90	2920 / 77	2966 / 87
10 h	626 / 48	892 / 23	1091 / 30	1234 / 72	1466 / 85	1746 / 84	2852 / 89	2921 / 76	2965 / 87
12 h	627 / 45	892 / 20	1090 / 25	1234 / 70	1466 / 84	1746 / 84	2851 / 89	2921 / 76	2966 / 87
14 h	628 / 47	891 / 21	1091 / 29	1234 / 70	1465 / 84	1747 / 83	2851 / 90	2921 / 78	2966 / 88
16 h	628 / 47	892 / 23	1090 / 28	1234 / 72	1465 / 85	1745 / 83	2852 / 88	2921 / 76	2962 / 86
18 h	627 / 50	893 / 26	1092 / 32	1233 / 71	1465 / 84	1745 / 82	2853 / 87	2921 / 75	2966 / 87
20 h	628 / 44	891 / 17	1089 / 24	1233 / 67	1467 / 84	1746 / 84	2854 / 89	2921 / 75	2969 / 86
22 h	628 / 43	892 / 16	1089 / 23	1234 / 69	1465 / 85	1746 / 85	2853 / 90	2921 / 76	2969 / 87
24 h	627 / 42	893 / 19	1090 / 27	1233 / 70	1465 / 85	1745 / 84	2854 / 88	2922 / 76	2966 / 86
36 h	628 / 45	892 / 19	1089 / 27	1233 / 71	1465 / 85	1745 / 85	2854 / 89	2920 / 75	2965 / 85
48 h	628 / 45	892 / 19	1090 / 26	1234 / 70	1466 / 85	1746 / 86	2853 / 88	2921 / 76	2966 / 86

Vibrações de estiramentos simétricos: \square_s ; Vibrações de estiramentos assimétricos: \square_{as} ; deformação angular simétrica no plano: δ_s ; deformações angulares assimétricas e simétricas fora do plano: τ e ω , respectivamente; deformação angular assimétrica fora do plano: ρ .^{22,24}

Tabela 6. Intensidade relativa das bandas vibracionais do espectro de infravermelho do biodiesel de Gergelim preto em função do tempo de termodegradação.

Tempo de degradação	Bandas cm^{-1} / intensidades								
	(ρ CH_2)	(δ CH)	($\tau[\text{CH}_2]/\omega[\text{CH}_2]$)	(δ S CH_2)	(\square_{as} C=O)	(\square_{s} CH_2)	(\square_{as} CH_3)	(ν_{as} CH_2)	($\nu_{\text{as}}[\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3]$)
0 h	627 / 49	892 / 24	1091 / 32	1235 / 71	1465 / 80	1742 / 85	2854 / 88	2921 / 77	2960 / 88
2 h	629 / 49	891 / 24	1092 / 33	1232 / 72	1464 / 81	1743 / 84	2850 / 88	2920 / 77	2960 / 87
4 h	627 / 54	891 / 32	1090 / 39	1234 / 74	1463 / 84	1746 / 82	2852 / 87	2920 / 76	2961 / 83
6 h	628 / 58	893 / 38	1091 / 45	1233 / 75	1462 / 85	1743 / 81	2854 / 87	2922 / 76	2959 / 89
8 h	628 / 51	892 / 27	1091 / 35	1234 / 73	1465 / 86	1743 / 84	2853 / 89	2921 / 77	2960 / 89
10 h	626 / 48	891 / 23	1091 / 32	1234 / 72	1464 / 84	1744 / 84	2854 / 88	2921 / 76	2961 / 87
12 h	626 / 50	892 / 27	1091 / 35	1234 / 73	1465 / 86	1744 / 84	2854 / 89	2921 / 77	2962 / 89
14 h	627 / 58	891 / 38	1091 / 46	1234 / 70	1463 / 86	1744 / 81	2854 / 87	2921 / 76	2966 / 90
16 h	628 / 48	892 / 23	1090 / 31	1234 / 72	1465 / 85	1743 / 85	2854 / 90	2921 / 78	2967 / 89
18 h	628 / 47	892 / 23	1090 / 29	1233 / 71	1465 / 84	1744 / 86	2853 / 87	2921 / 78	2966 / 87
20 h	628 / 46	891 / 20	1089 / 30	12334 / 70	1464 / 85	1745 / 85	2855 / 90	2921 / 77	2965 / 89
22 h	628 / 48	891 / 23	1089 / 31	1235 / 72	1464 / 84	1744 / 85	2854 / 89	2921 / 78	2967 / 88
24 h	626 / 59	893 / 39	1091 / 47	1234 / 76	1465 / 85	1742 / 81	2854 / 87	2922 / 76	2968 / 89
36 h	628 / 65	890 / 51	1091 / 55	1235 / 78	1464 / 85	1744 / 78	2854 / 86	2922 / 75	2964 / 88
48 h	628 / 49	892 / 26	1090 / 33	1234 / 73	1463 / 86	1745 / 84	2853 / 89	2921 / 77	2966 / 86

Vibrações de estiramentos simétricos: \square_{s} ; Vibrações de estiramentos assimétricos: \square_{as} ; deformação angular simétrica no plano: δ s; deformações angulares assimétricas e simétricas fora do plano: τ e ω , respectivamente; deformação angular assimétrica fora do plano: ρ .^{22, 24}

Analisando os espectros de infravermelho do óleo e do biodiesel de nabo forrageiro degradados (Figuras 18 e 19) é possível observar que o perfil da variação das intensidades das bandas são semelhantes, valores apresentados nas tabelas 7 e 8. A semelhança na variação nas intensidades das bandas mostra que o óleo e o biodiesel sofrem alterações parecidas em suas estruturas químicas quando submetidos à degradação térmica.

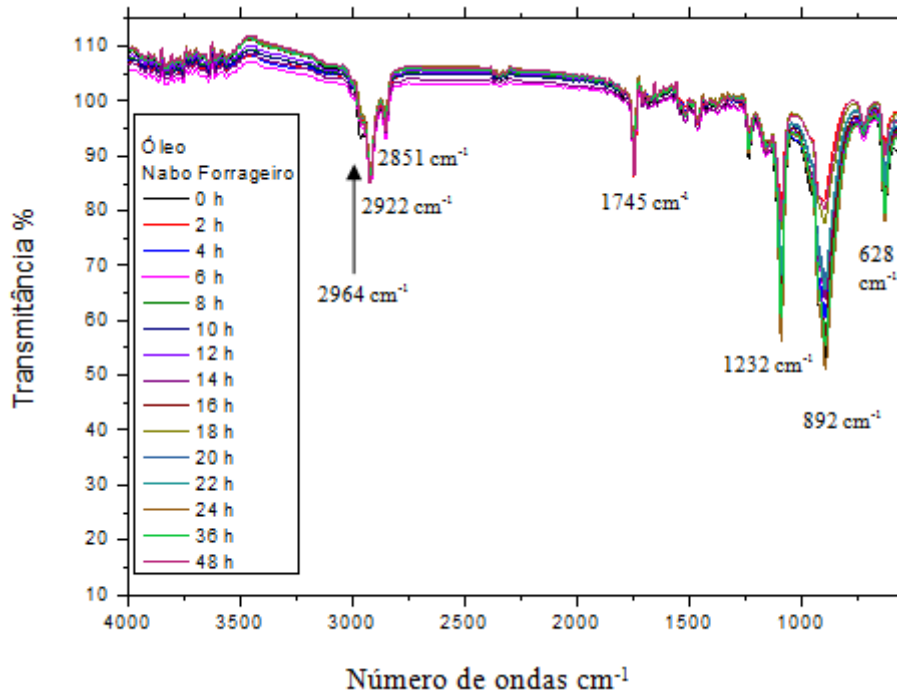


Figura 18. Espectros de infravermelho do óleo degradado de nabo forrageiro.

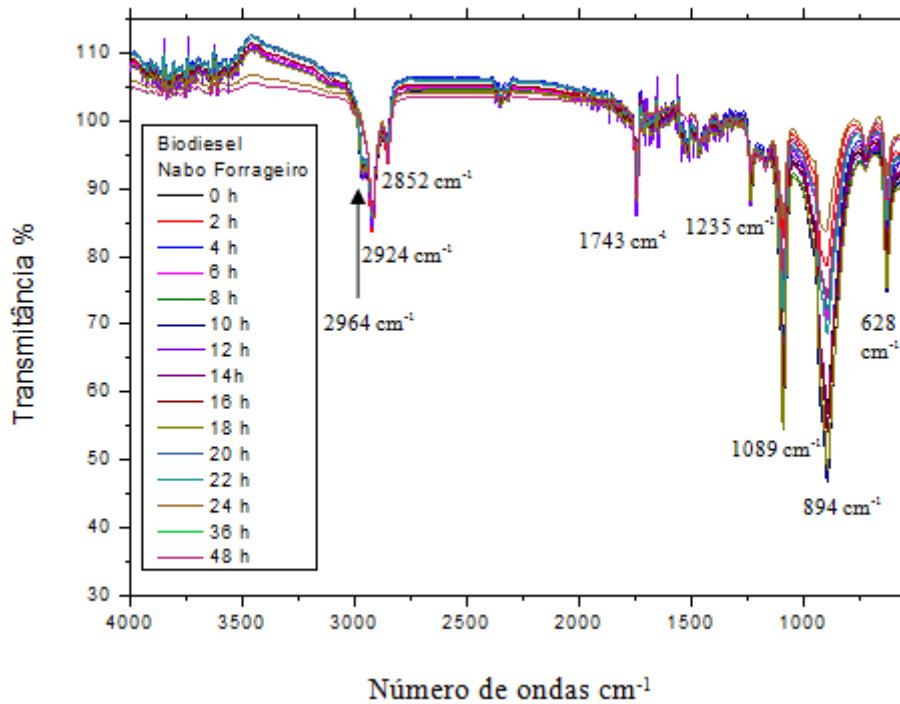


Figura 19. Espectros de infravermelho do biodiesel degradado de nabo forrageiro.

Tabela 7. Intensidade relativa das bandas vibracionais do espectro de infravermelho do óleo de Nabo forrageiro em função do tempo de termodegradação.

Tempo de degradação	Bandas cm^{-1} /intensidades								
	(ρ CH_2)	(δ CH)	($\tau[\text{CH}_2]/\omega[\text{CH}_2]$)	(δ_s CH_2)	(\square_{as} C=O)	(\square_s CH_2)	(\square_{as} CH_3)	(v_{as} CH_2)	(v_{as} CH_2)
	($v_{\text{as}}[\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3]$)								
0 h	628 / 78	895 / 52	1089 / 58	1232 / 89	1462 / 95	1745 / 89	2853 / 96	2922 / 85	2966 / 93
2 h	627 / 90	900 / 81	1091 / 79	1233 / 93	1464 / 94	1747 / 86	2852 / 93	2920 / 84	2960 / 97
4 h	627 / 82	895 / 60	1090 / 64	1234 / 90	1464 / 96	1746 / 89	2853 / 95	2922 / 86	2961 / 97
6 h	628 / 82	894 / 63	1091 / 63	1233 / 89	1462 / 95	1746 / 86	2854 / 93	2922 / 83	2965 / 95
8 h	627 / 79	895 / 57	1090 / 62	1234 / 90	1463 / 96	1743 / 89	2853 / 95	2922 / 84	2963 / 97
10 h	628 / 83	893 / 56	1090 / 59	1235 / 90	1464 / 95	1746 / 90	2853 / 96	2921 / 87	2962 / 92
12 h	628 / 79	893 / 64	1091 / 63	1234 / 91	1465 / 96	1745 / 87	2854 / 94	2922 / 85	2962 / 95
14 h	627 / 81	891 / 38	1091 / 60	1234 / 89	1463 / 95	1744 / 88	2854 / 93	2921 / 86	2966 / 90
16 h	628 / 81	895 / 56	1090 / 62	1234 / 90	1461 / 96	1746 / 89	2853 / 96	2922 / 87	2962 / 97
18 h	626 / 90	894 / 77	1091 / 76	1232 / 95	1463 / 96	1745 / 86	2853 / 94	2921 / 85	2963 / 98
20 h	627 / 84	893 / 66	1090 / 68	1234 / 93	1462 / 95	1746 / 88	2854 / 95	2921 / 77	2965 / 97
22 h	628 / 86	895 / 65	1089 / 69	1235 / 91	1464 / 94	1745 / 85	2852 / 95	2921 / 78	2962 / 96
24 h	627 / 77	894 / 50	1091 / 56	1234 / 90	1462 / 95	1742 / 91	2854 / 97	2922 / 87	2965 / 95
36 h	629 / 79	890 / 55	1090 / 60	1235 / 91	1464 / 96	1744 / 89	2853 / 95	2921 / 86	2963 / 96
48 h	627 / 90	895 / 80	1090 / 77	1234 / 93	1463 / 94	1746 / 86	2852 / 94	2922 / 84	2966 / 94

Vibrações de estiramentos simétricos: \square_s ; Vibrações de estiramentos assimétricos: \square_{as} ; deformação angular simétrica no plano: δ_s ; deformações angulares assimétricas e simétricas fora do plano: τ e ω , respectivamente; deformação angular assimétrica fora do plano: ρ .^{22, 24}

Tabela 8. Intensidade relativa das bandas vibracionais do espectro de infravermelho do biodiesel de Nabo Forrageiro em função do tempo de termodegradação.

Tempo de degradação	Bandas cm^{-1} /intensidades								
	(ρ CH_2)	(δ CH)	($\tau[\text{CH}_2]/\omega[\text{CH}_2]$)	(δ_s CH_2)	(\square_{as} C=O)	(\square_s CH_2)	(\square_{as} CH_3)	(ν_{as} CH_2)	($\nu_{\text{as}}[\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3]$)
0 h	628 / 79	894 / 57	1090 / 63	1233 / 90	1463 / 94	1744 / 89	2853 / 94	2923 / 85	2964 / 91
2 h	626 / 890	895 / 78	1091 / 82	1233 / 93	1464 / 93	1745 / 86	2854 / 93	2922 / 84	2962 / 92
4 h	627 / 81	893 / 56	1089 / 64	1234 / 90	1464 / 95	1746 / 89	2853 / 95	2921 / 86	2964 / 93
6 h	628 / 85	894 / 70	1091 / 74	1233 / 89	1463 / 92	1744 / 88	2854 / 96	2922 / 85	2964 / 95
8 h	628 / 74	894 / 46	1090 / 54	1234 / 88	1464 / 96	1743 / 87	2852 / 94	2923 / 84	2965 / 91
10 h	629 / 74	893 / 46	1091 / 55	1236 / 87	1466 / 94	1746 / 89	2853 / 96	2922 / 85	2965 / 91
12 h	628 / 76	894 / 54	1090 / 57	1235 / 90	1464 / 96	1745 / 86	2854 / 94	2922 / 84	2966 / 92
14 h	627 / 79	893 / 56	1091 / 60	1234 / 91	1463 / 95	1744 / 90	2854 / 93	2923 / 86	2965 / 93
16 h	627 / 78	893 / 53	1091 / 61	1233 / 90	1463 / 95	1745 / 91	2853 / 95	2922 / 86	2962 / 97
18 h	628 / 74	891 / 48	1089 / 54	1233 / 88	1465 / 94	1745 / 90	2853 / 95	2923 / 84	2963 / 98
20 h	627 / 87	893 / 71	1091 / 74	1233 / 93	1463 / 96	1744 / 89	2854 / 96	2922 / 86	2965 / 97
22 h	627 / 85	894 / 68	1091 / 71	1233 / 90	1463 / 95	1743 / 88	2854 / 965	2923 / 78	2964 / 93
24 h	627 / 91	899 / 83	1090 / 85	1232 / 93	1462 / 96	1744 / 89	2853 / 93	2922 / 87	2961 / 98
36 h	628 / 88	893 / 73	1092 / 77	1234 / 92	1461 / 95	1743 / 88	2854 / 93	2923 / 86	2960 / 97
48 h	627 / 89	894 / 75	1091 / 76	1233 / 94	1462 / 92	1746 / 89	2853 / 95	2921 / 85	2963 / 94

Vibrações de estiramentos simétricos: \square_s ; Vibrações de estiramentos assimétricos: \square_{as} ; deformação angular simétrica no plano: δ_s ; deformações angulares assimétricas e simétricas fora do plano: τ e ω , respectivamente; deformação angular assimétrica fora do plano: ρ .^{22, 24}

Capítulo VI
Conclusões

6. CONCLUSÕES

As técnicas espectroscópicas ultravioleta visível e fluorescência foram eficientes para monitorar a degradação térmica dos óleos e biodieseis de gergelim preto e nabo forrageiro, comparativamente a técnicas volumétricas tradicionais como o índice de acidez

O monitoramento da degradação térmica das amostras pela determinação do índice de acidez foi possível observar que os óleos apresentaram índices mais elevados que os seus respectivos biodieseis e, que os valores de índice de acidez obtidos aumentaram com o tempo de degradação. Nos biodieseis, foi possível observar que os valores do índice de acidez sofreram maior variação com o tempo de degradação, em comparação aos seus respectivos óleos, indicando que nos biodieseis há quantidades maiores de compostos oxidados formados durante o processo de degradação térmica.

Nos estudos utilizando a técnica de absorção na região do ultravioleta visível foi possível monitorar a degradação dos óleos e biodieseis analisados, pois sofreram variação de absorção de luz em regiões características (232 nm e 270 nm, sendo produtos de oxidação primária e secundária, respectivamente). Os valores de absorbâncias das amostras nas duas regiões aumentaram com relação ao tempo de degradação.

A fluorescência molecular, nesse caso, por ser uma técnica mais sensível que as outras utilizadas, permitiu monitorar mais regiões dos espectros que sofreram alterações com a degradação das amostras.

Através da técnica de fluorescência, foi possível observar que os óleos e biodieseis analisados, quando degradados termicamente, apresentam alterações nos espectros de emissão de luz. Foi possível observar três regiões sofreram alterações na emissão de luz, para o óleo e para o biodiesel de gergelim preto região de emissão em 322 nm (α -tocoferol), 424 nm (produtos de degradação) e 630 nm (clorofila) e para o óleo e para o biodiesel de nabo forrageiro em 321 nm (α -tocoferol), 424 nm (produtos de degradação) e 488 nm (tetraenos conjugados).

Apesar da espectroscopia de infravermelho ser empregada na caracterização de óleo e biodiesel, esta técnica não apresentou resultados significativos no monitoramento da degradação térmica dessas substâncias.

Capítulo VII
Referências Bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RIBEIRO, R. A.; QUEIROZ, M. G. M. N.; ALVES, V. L.; PRATA, E. R. B. A.; BARBOSA, E.; SANTOS, E. M. E MOTA, B, S. N. Efeitos do tempo de armazenamento sobre as propriedades físico-químicas de óleo de *Jatropha curcas* (Pinhão Manso). **Revista brasileira de oleaginosas fibrosas**, v.14, p.1-7, 2010.
- [2] **MEDIDA PROVISÓRIA Nº 647, DE 28 DE MAIO DE 2014**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Mpv/mpv647.htm> Acesso em: 06/08/2014.
- [3] **LEI Nº 13.033, DE 24.9.2014 - DOU 25.9.2014**. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2014/lei%2013.033%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2014/lei%2013.033%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)> Acesso em: 03/04/2015.
- [4] **Biodiesel: B20 metropolitano trará importantes ganhos ambientais**. Disponível em: <<http://www.canalbioenergia.com.br/biodiesel-b20-metropolitano-trara-importantes-ganhos-ambientais/>> Acesso em: 03/04/2015.
- [5] TRZECIAK, M. B.; NEVES, M. B.; VINHOLES, P. S.; VILLELA, F. A. A. Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel. **Informativo ABRATES**, v.18, p.030-038, 2008.
- [6] GONÇALVES, M. A.; GONZAGA, F. B.; FRAGA, I. C. S.; RIBEIRO, C. M.; SOBRAL, S. P.; REGO, E. C. P.; SANTANA, E. B.; OLIVEIRA, L. M.; SILVA, V. F.; LEAL, R. V. P.; FILHO, D. M. E. S.; SIQUEIRA, J. R. R.; BARBOSA, T. P.; RODRIGUES, J. M. E CUNHA, V. S. Avaliação de laboratórios brasileiros na determinação de alguns parâmetros de qualidade de biocombustíveis. **Química Nova**, v.36, p.393-399, 2013.
- [7] SIDDHARTH, J.; SHARMA, M.P. 1. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Energy Reviews**, v. 14, p.667–678 , 2010.

[8] SILVA, S. F.; DIAS, C. C. E VALLE, M. L. M. **Influência de Metais e de Antioxidantes na Estabilidade do biodiesel de Soja.** Universidade Federal do Rio de Janeiro/ Escola de Química. RQI – 1º Trimestre 2010.

[9] [14] LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L.C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p.1596-1608, 2009.

[10] OLIVEIRA, I. P. **Estudo da degradação térmica de misturas dos óleos da macaúba (*Acrocomia aculeata*) por espectroscopia molecular.** Dourados – MS, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - UFGD, 2013. Dissertação de Mestrado.

[11] SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino.** Rio Grande do Norte - RN, Programa de Pós-Graduação em Química - UFRN, 2010. Dissertação de Mestrado.

[12] ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica.** Rio de Janeiro - RJ, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2008. Dissertação de Mestrado.

[13] FARIA, I. D.; PEIXOTO, M.; MORAIS, P.; SOUZA, R. B. L. **A utilização de óleo vegetal refinado como combustível - aspectos legais, técnicos, econômicos, ambientais e tributários.** Disponível em: <<http://www12.senado.gov.br/publicacoes/estudos-legislativos/tipos-de-estudos/textos-para-discussao/td-73-a-utilizacao-de-oleo-vegetal-refinado-como-combustivel-aspectos-legais-tecnicos-economicos-ambientais-e-tributarios>>. Acesso em: 10/12/2014.

[14] SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, p. 94-103, 1999.

[15] MERÇON, F. O que é uma Gordura Trans? **Química nova na escola**, v. 32, 2010.

- [16] GOMES, M. M. R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe**. Rio de Janeiro -RJ, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos., 2009. Dissertação Mestrado.
- [17] REI, P. A. G. V. **Procedimentos laboratoriais para o controle da qualidade do Biodiesel**. Instituto Superior Técnico- Universidade Técnica de Lisboa, 2007. Dissertação de Mestrado.
- [18] PEREIRA, W. A. **Calibração multivariada de misturas de óleos vegetais utilizando espectroscopia no infravermelho médio**. Campina Grande – PB, Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias – UEPB, 2012. Dissertação de Mestrado.
- [19] FONSECA, F. A. **Avaliação da qualidade e estudo cinético de óleo de gergelim sob estresse termoxidativo por espectroscopia de UV e RMN de H¹ e C¹³**. Ponta Grossa – RS, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Alimentos - UEPG, 2011. Dissertação de Mestrado.
- [20] DAMBISKI, L. **Síntese de biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol supercrítico**. Curitiba- PR, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais - UTFPR, 2007. Dissertação de Mestrado.
- [21] PEREIRA, P. P. **Biodiesel e agricultura familiar: estudos do nabo forrageiro**. Pato Branco – PR, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional - UTFPR, 2012. Dissertação de Mestrado.
- [22] SILVERTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York, Wiley-VCH, 2005.
- [23] HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. p.1056.
- [24] DANTAS, M.B.; ALBUQUERQUE, A.R.; BARROS, A.K.; RODRIGUES FILHO, M.G.; ANTONIOSI FILHO, N.R.; SINFRÔNIO, F.S.M.; ROSENHAIM, R.;

SOLEDADE, L.E.B.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, p.773-778, 2011.

[25] ALMEIDA, A. F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas**. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química - UFPB, 2007. Dissertação de Mestrado.

[26] CAIRES, A. R.L.; SCHERER, M. D.; SOUZA, J. E.; OLIVEIRA, S. L.; M'PEKO, J. C. The role of viscosity in the fluorescence behavior of the diesel/biodiesel blends. **Renewable Energy**, v. 63, p.388-391, 2014.

[27] KONGBONGA, Y. G. M.; GHALILA, H.; ONANA, M. B.; MAJDI, Y.; LAKHDAR, Z. B.; MEZLINI, H.; SEVESTRE-GHALILA, S. Characterization of Vegetable Oils by Fluorescence Spectroscopy. **Food and Nutrition Sciences**, v. 2, p.692-699, 2011.

[28] MEIRA, M.; QUINTELLA, C.M.; TANAJURA, A.S.; SILVA, H.R.G.; FERNANDO, J.D.S.; NETO, P.R.C.; PEPE, I.M.; SANTOS, M.A.; NASCIMENTO, L.L. Determination of the oxidation stability of biodiesel and oils by spectrofluorimetry and multivariate calibration. **Talanta**, v.85, 2011.

[29] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - **RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012**. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml> Acesso em: 06/08/2014.

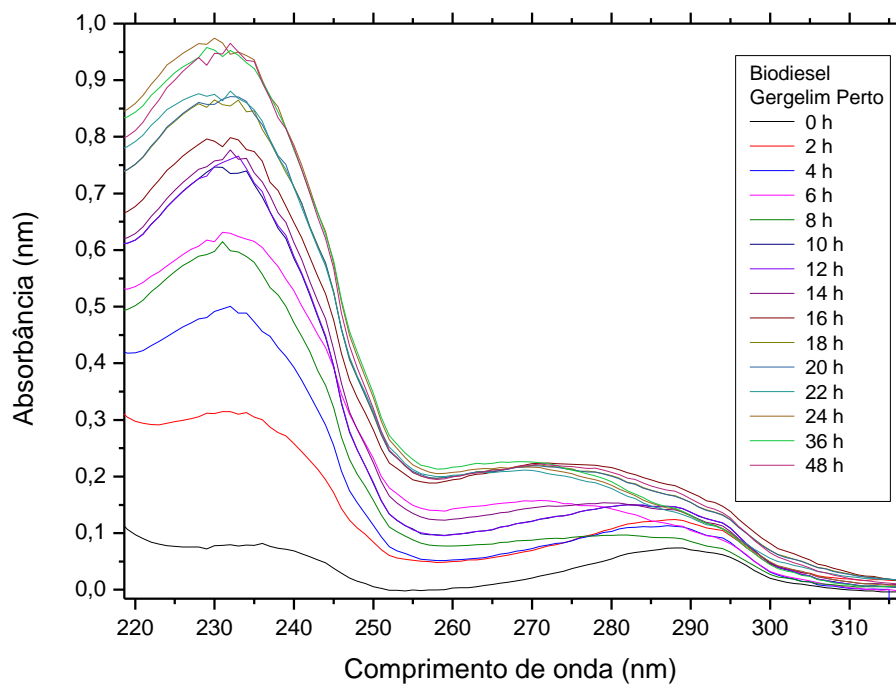
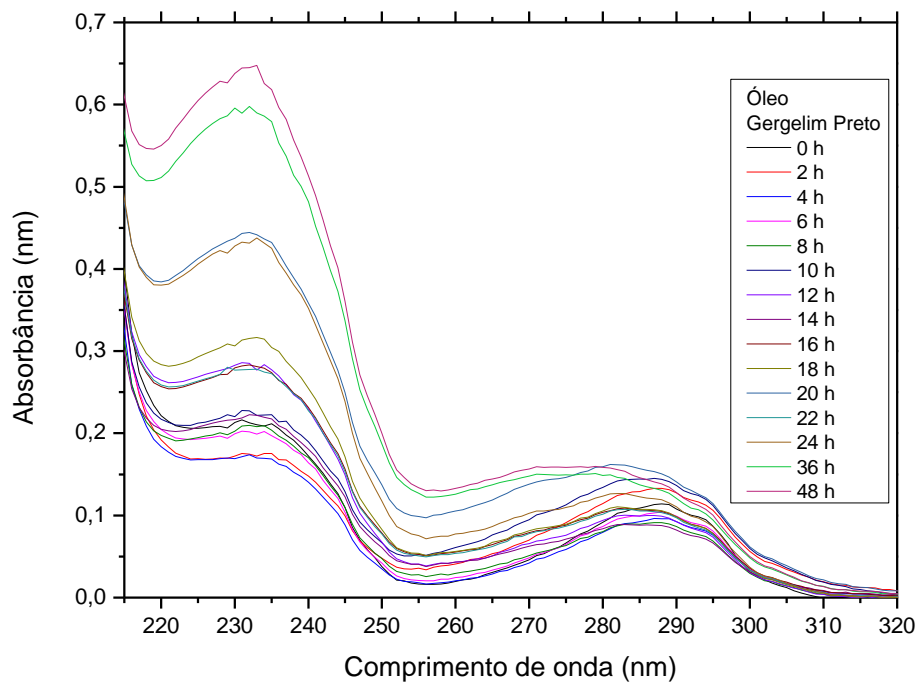
[30] FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, p.106-111, 2009.

[31] MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; FERRER, TIAGO M.; SILVA, H. R. G.; GUIMARÃES, A. K. E SANTOS, M. A. Identificação de Adulteração de Biocombustível por Adição de Óleo Residual ao Diesel por Espectrofluorimetria Total 3D e Análise das Componentes Principais. **Química Nova**, v. 34, p.621-624, 2011.

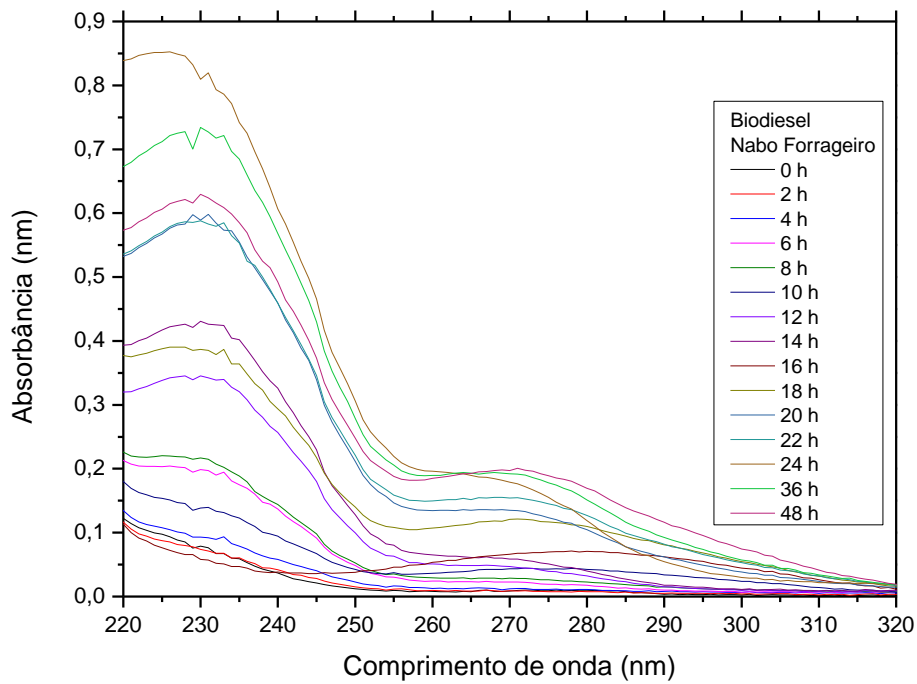
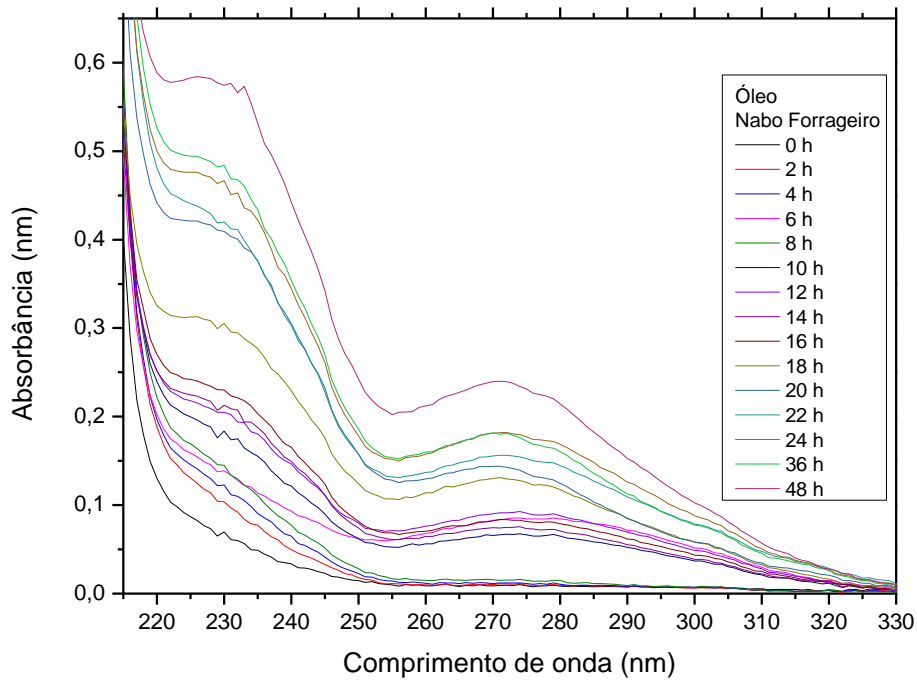
[32] MAGALHÃES, K.F.; CAIRES, A.R.L; SILVA, M.S.; ALCANTARA, G.B.; OLIVEIRA, S.L. Endogenous fluorescence of biodiesel and products thereof: Investigation of the molecules responsible for this effect. **Fuel**, v. 119, p.120-128, 2014.

Anexos

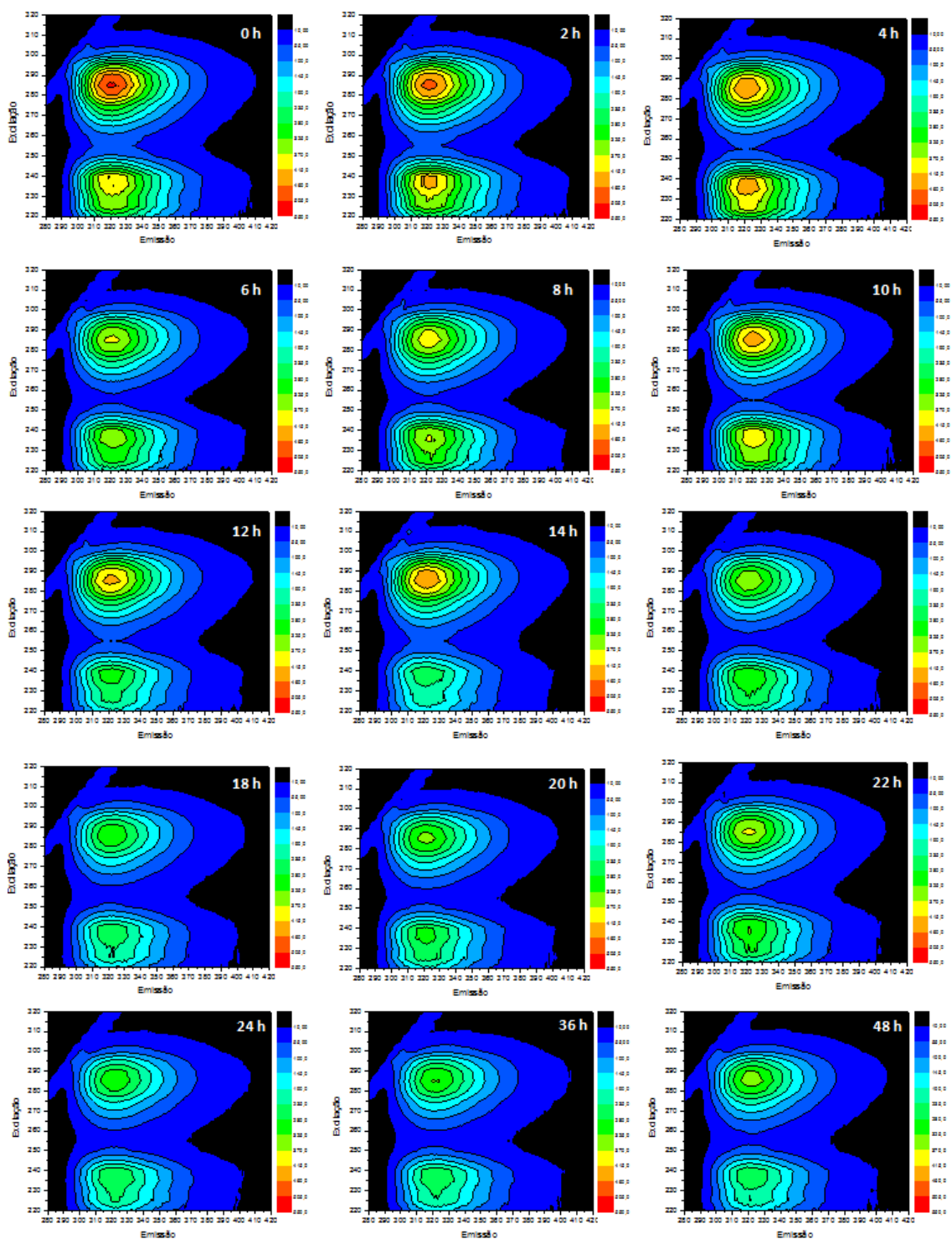
ANEXO A. Espectros de Absorção Ultravioleta-Visível do Óleo e Biodiesel de Gergelim Preto, concentração 0,025%(m/v)



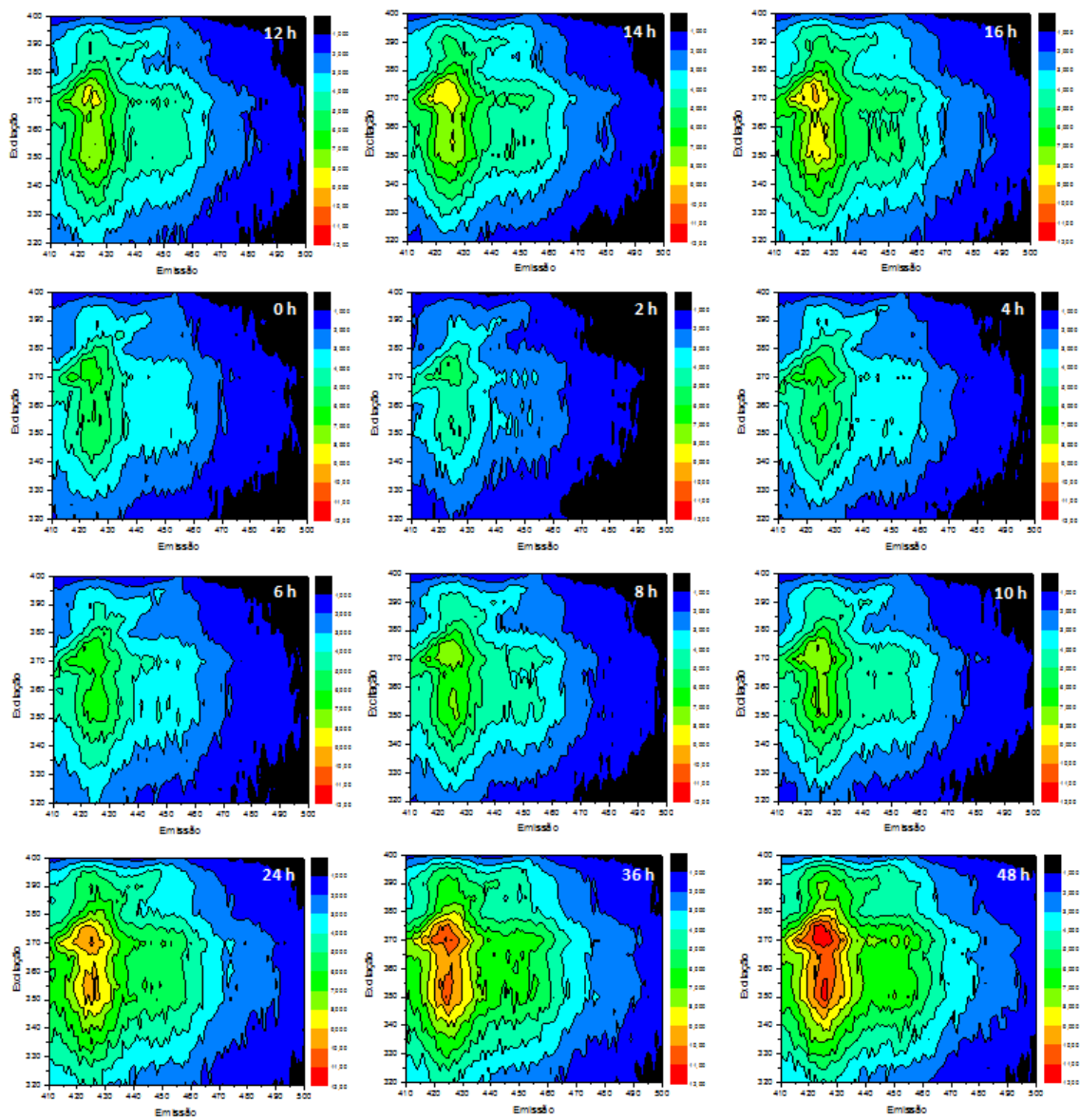
ANEXO B. Espectros de Absorção Ultravioleta-Visível do Óleo e Biodiesel de Nabo Forrageiro, concentração 0,03%(m/v)



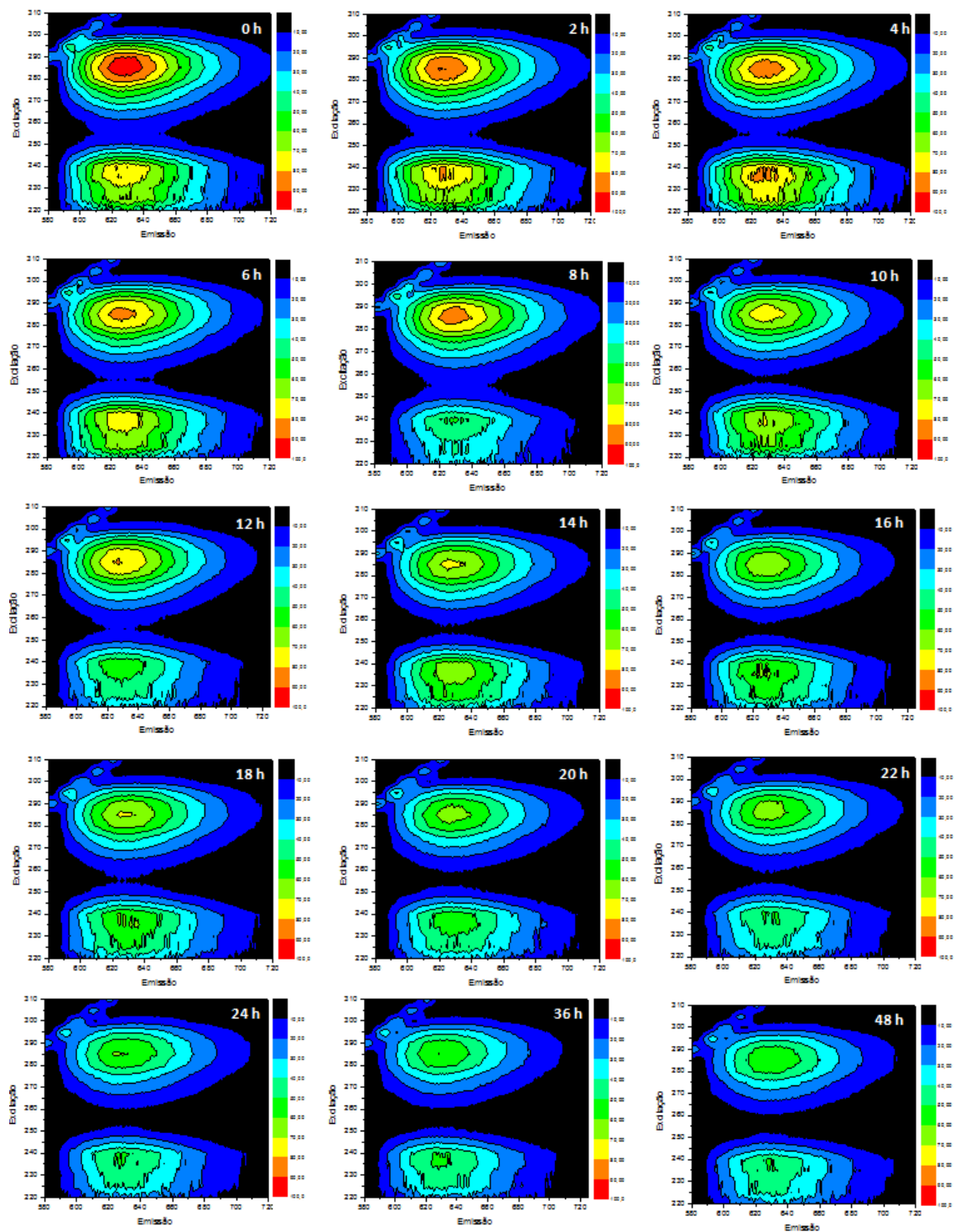
ANEXO C. Espectros de fluorescência das amostras de Óleo de Gergelim preto (região de emissão 322 nm)



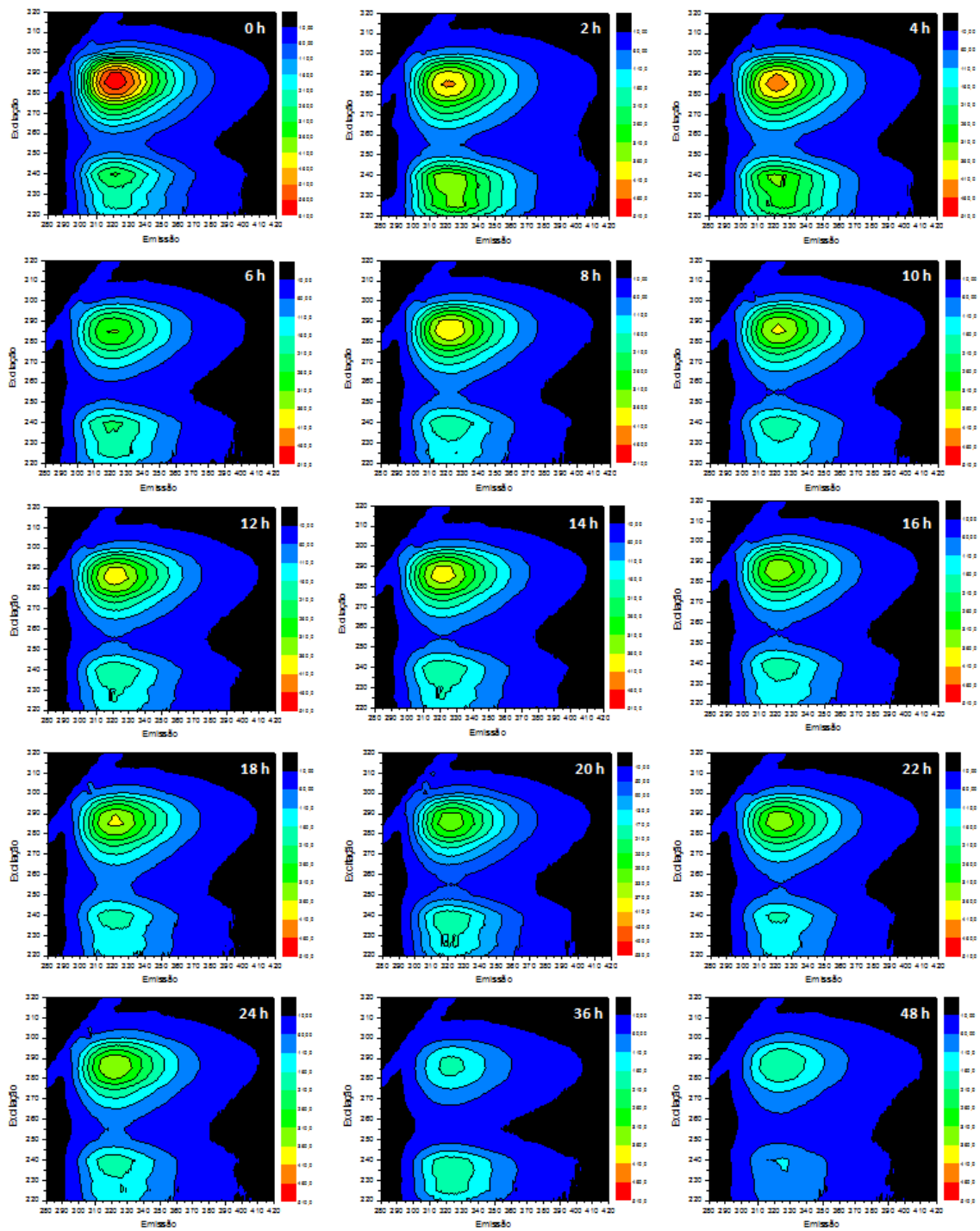
ANEXO D. Espectros de fluorescência das amostras de Óleo de Gergelim preto (região de emissão 424 nm)



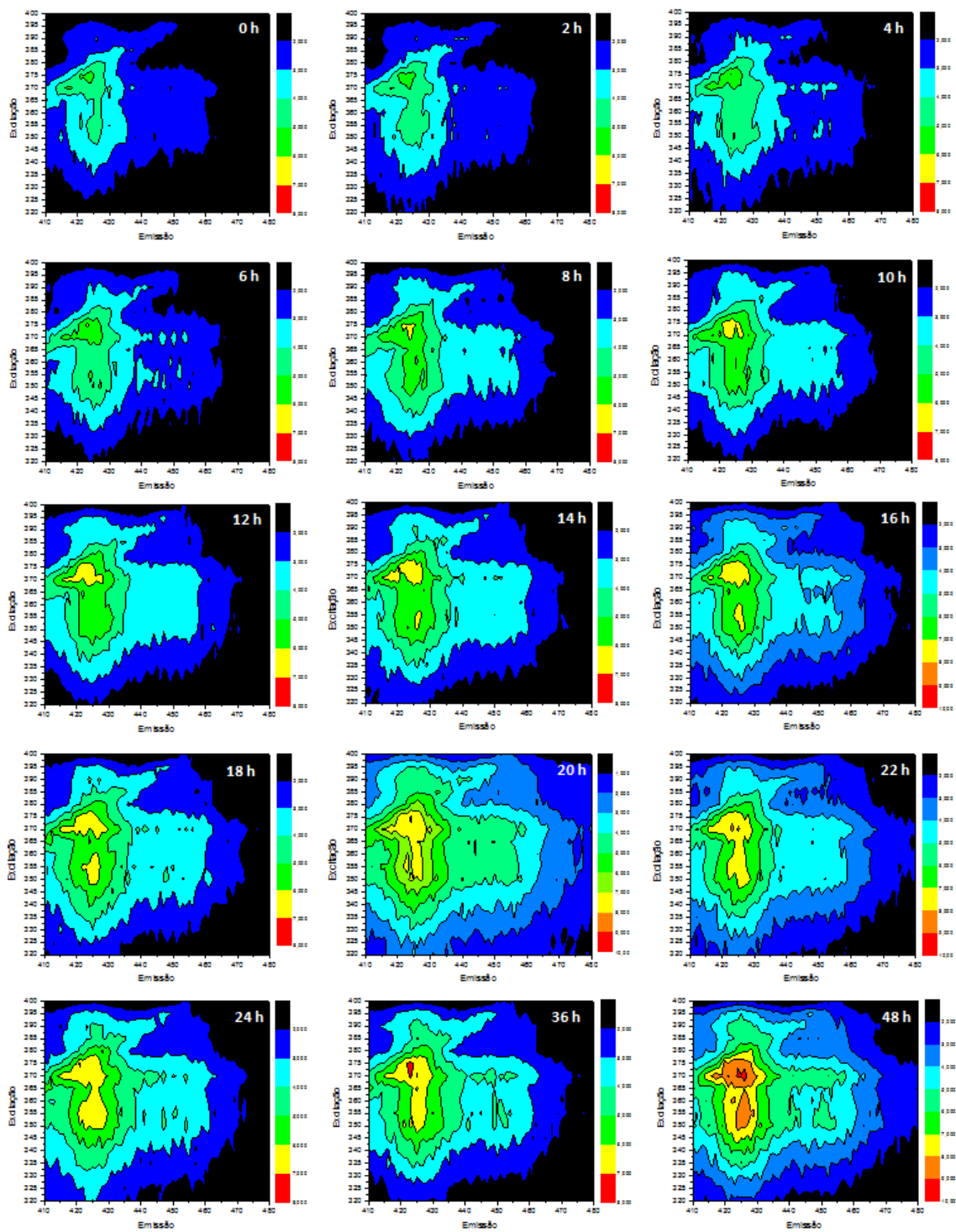
ANEXO E. Espectros de fluorescência das amostras de Óleo de Gergelim preto (região de emissão 630 nm)



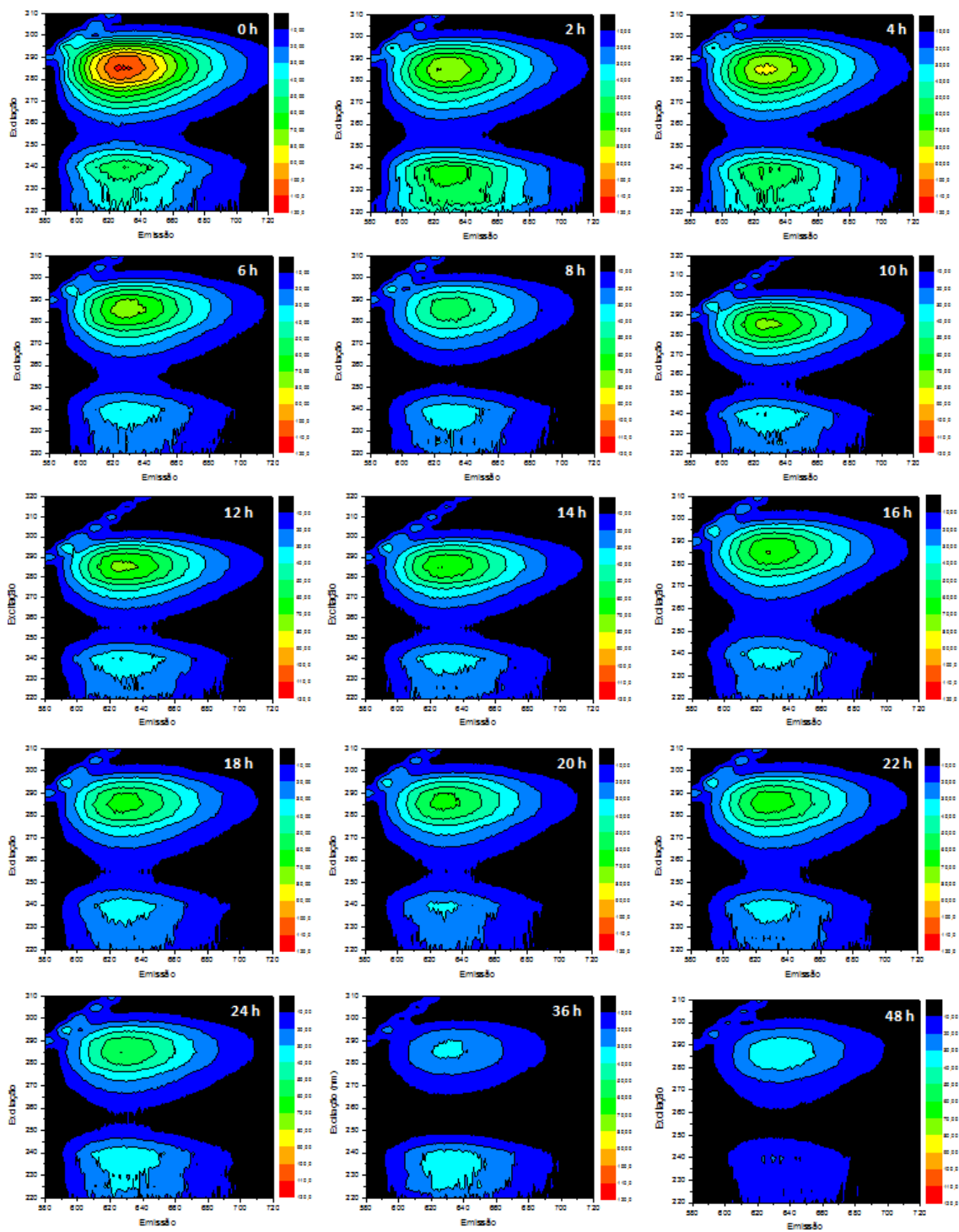
ANEXO F. Espectros de fluorescência das amostras de Biodiesel de Gergelim preto (região de emissão 322 nm)



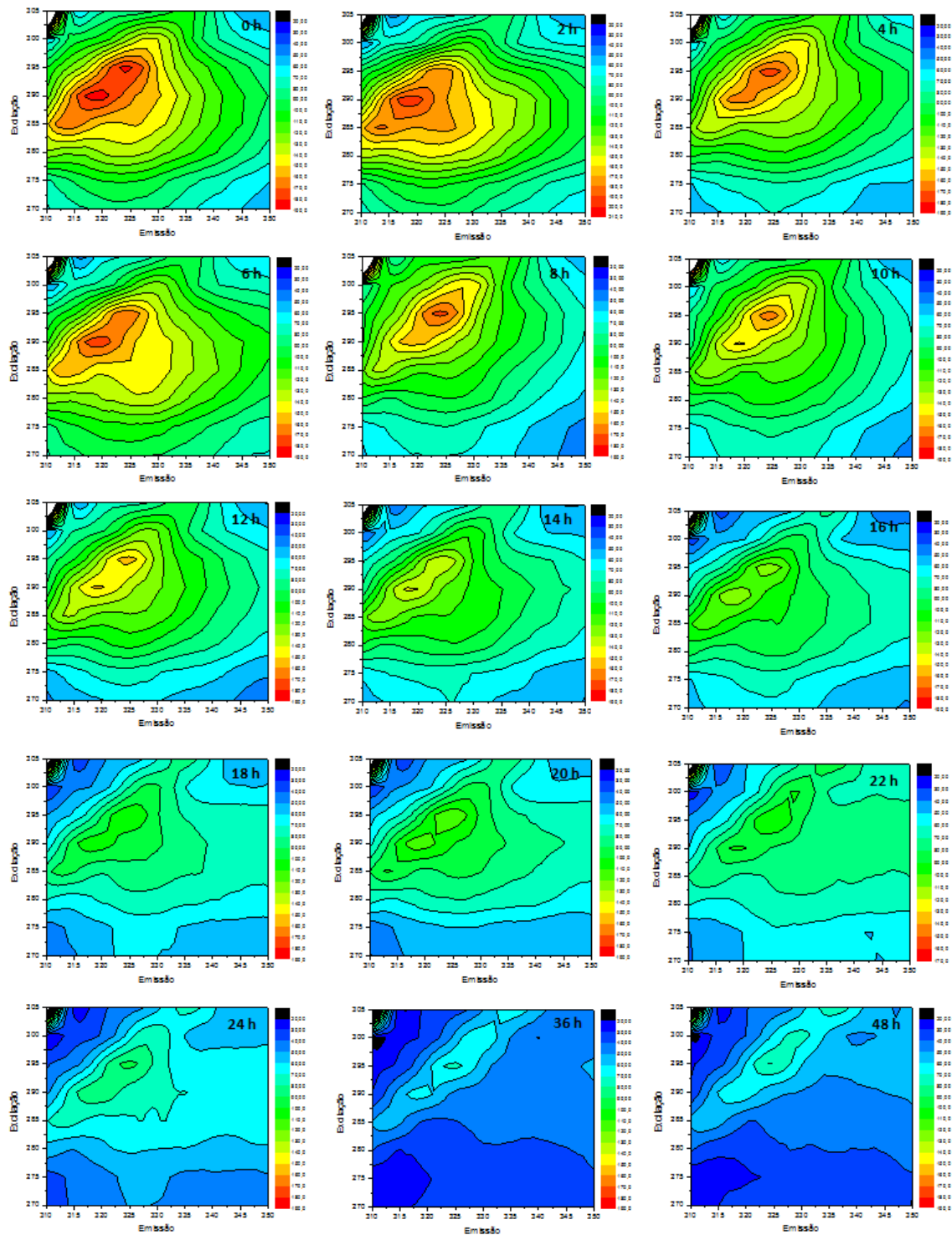
ANEXO G. Espectros de fluorescência das amostras de Biodiesel de Gergelim preto (região de emissão 424 nm)



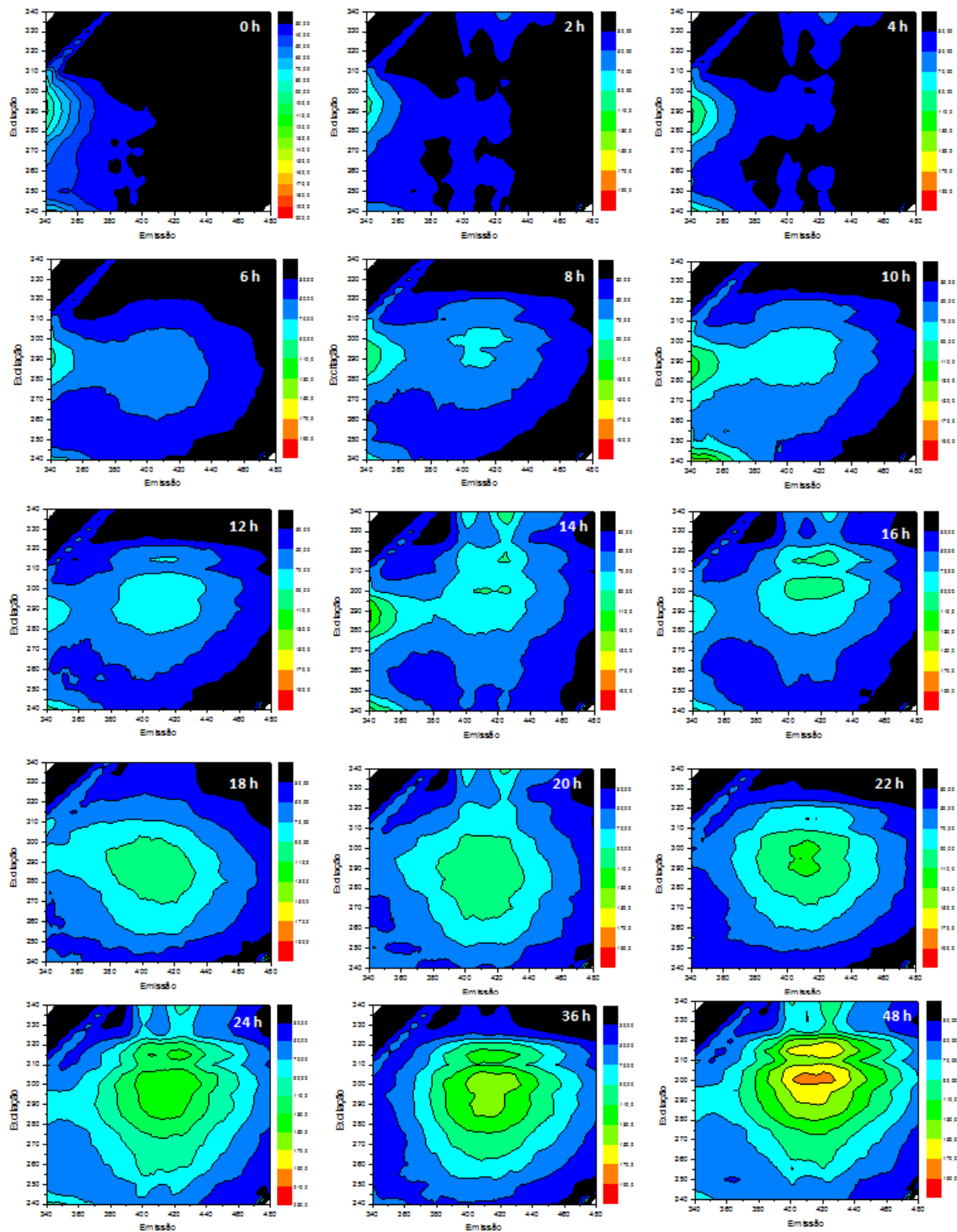
ANEXO H. Espectros de fluorescência das amostras de Biodiesel de Gergelim preto (região de emissão 630 nm)



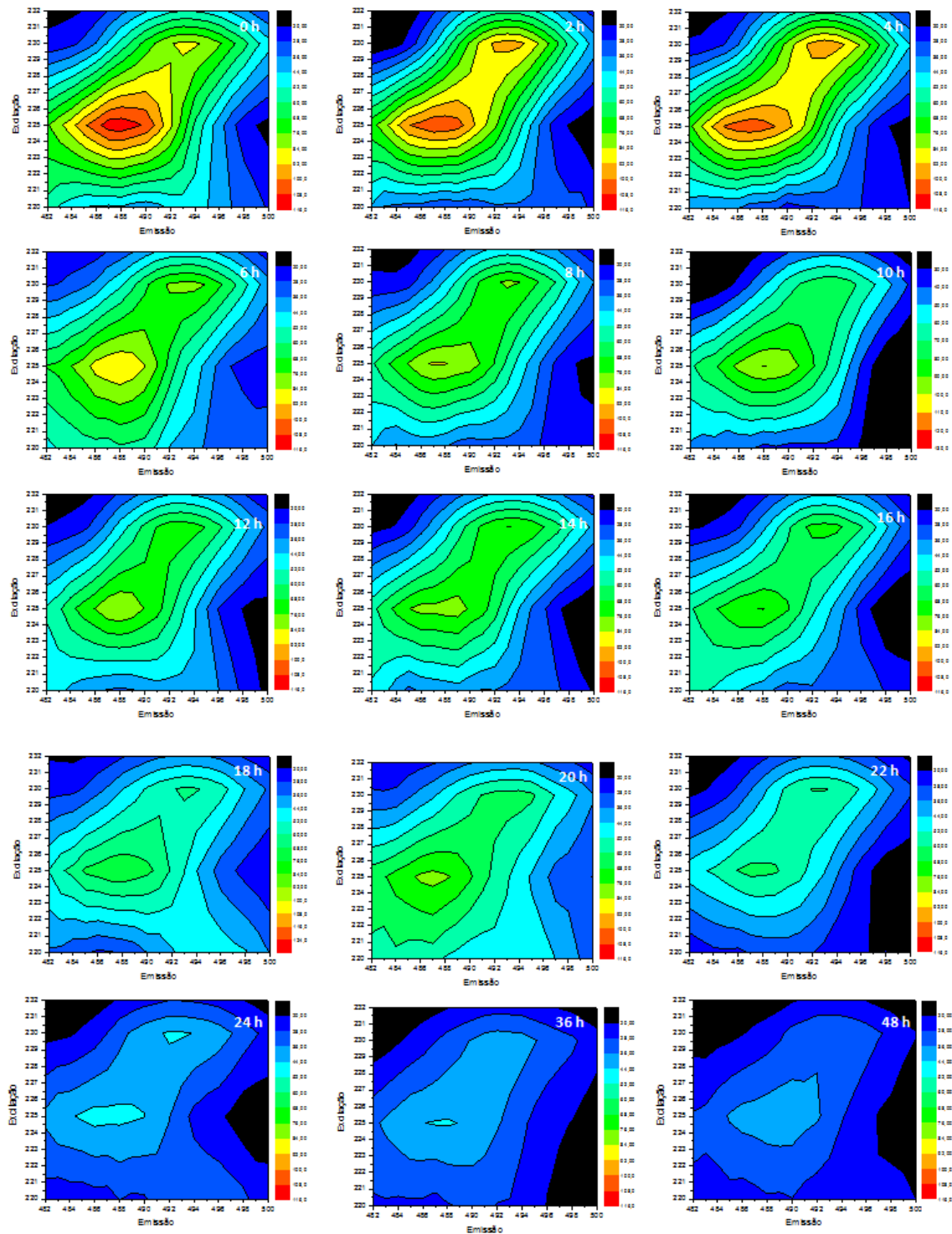
ANEXO I. Espectros de fluorescência das amostras de Óleo de Nabo forrageiro (região de emissão 321 nm)



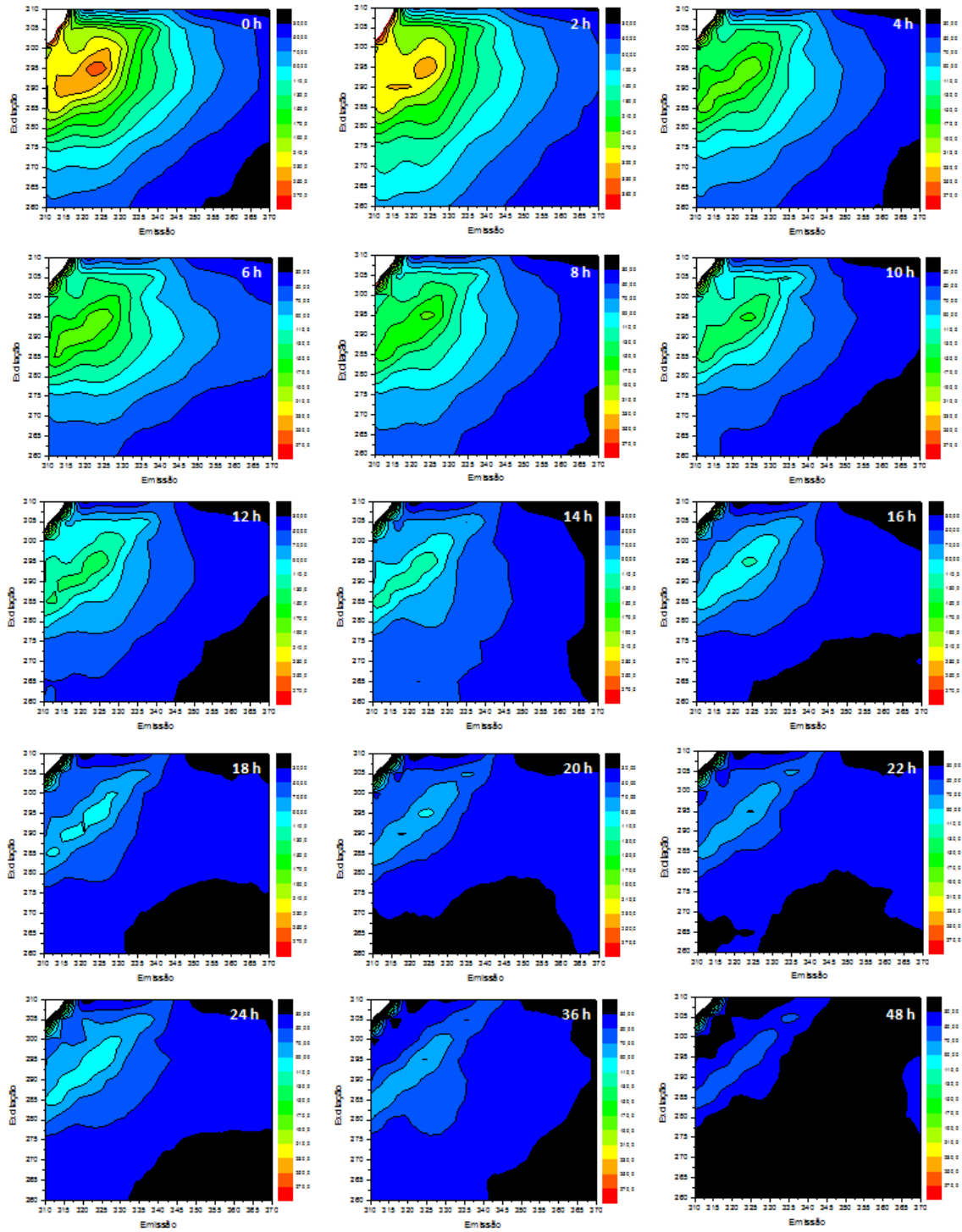
ANEXO J. Espectros de fluorescência das amostras de Óleo de Nabo forrageiro (região de emissão 424 nm)



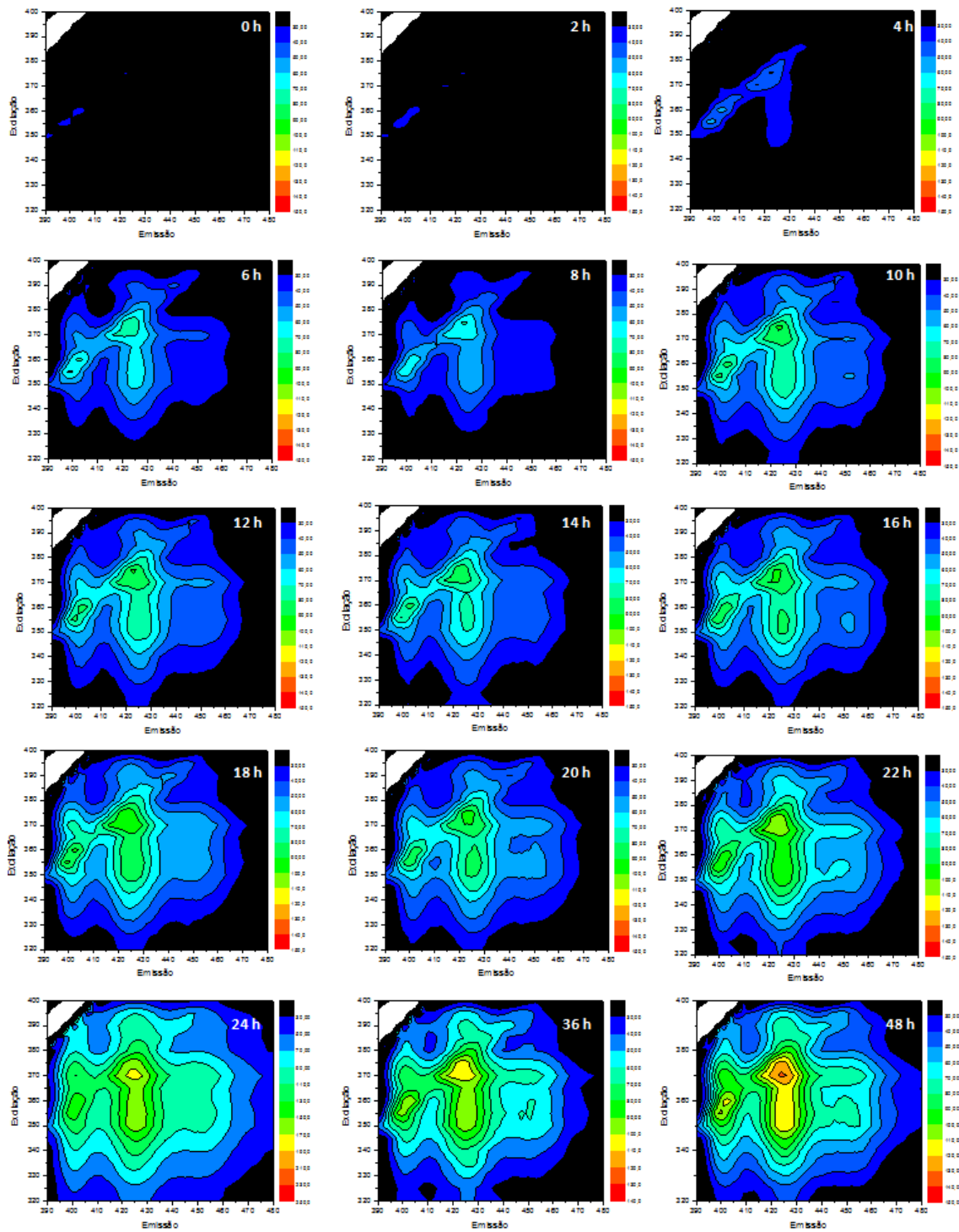
ANEXO L. Espectros de fluorescência das amostras de Óleo de Nabo forrageiro (região de emissão 488 nm)



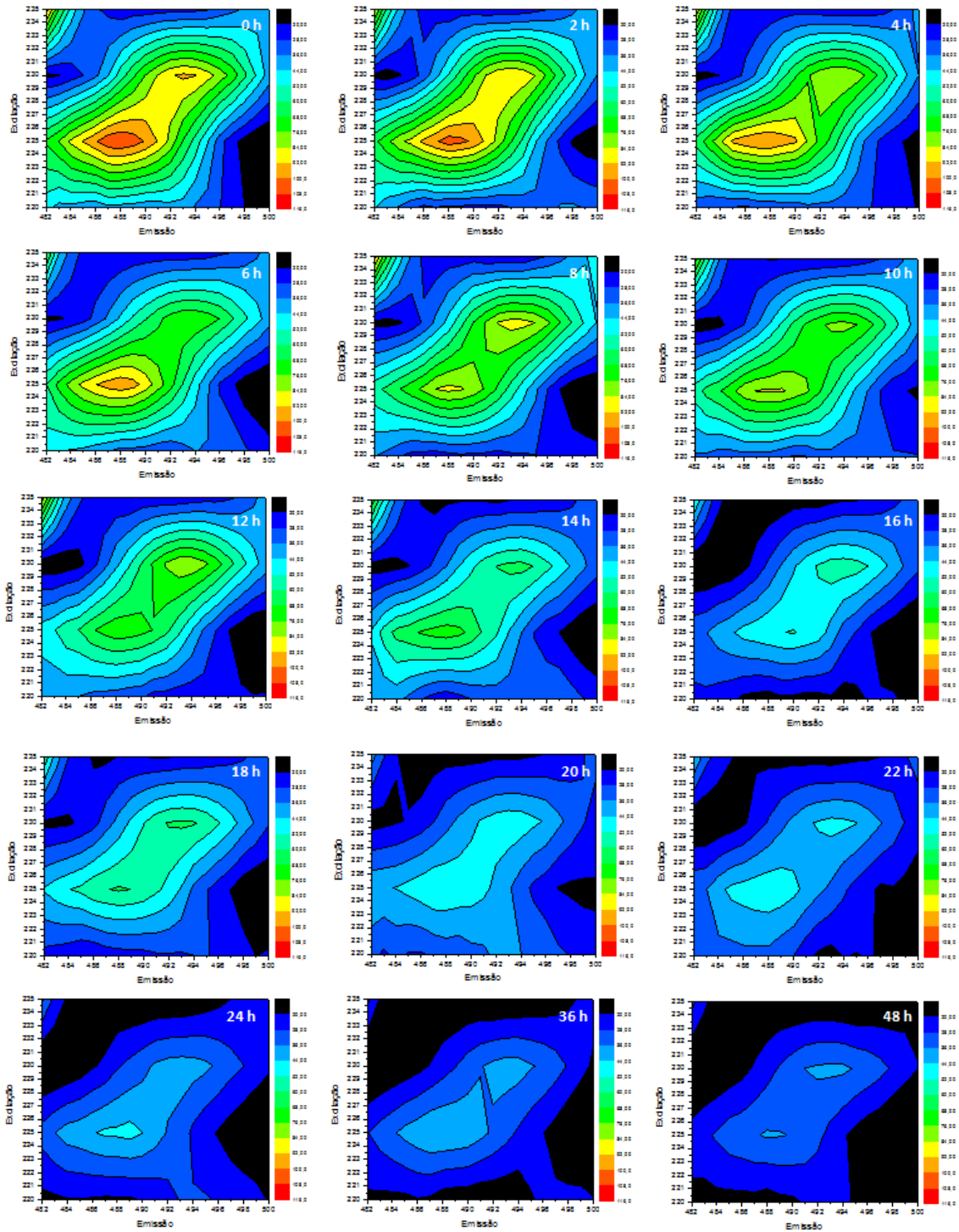
ANEXO M. Espectros de fluorescência das amostras de Biodiesel de Nabo forrageiro (região de emissão 321 nm)



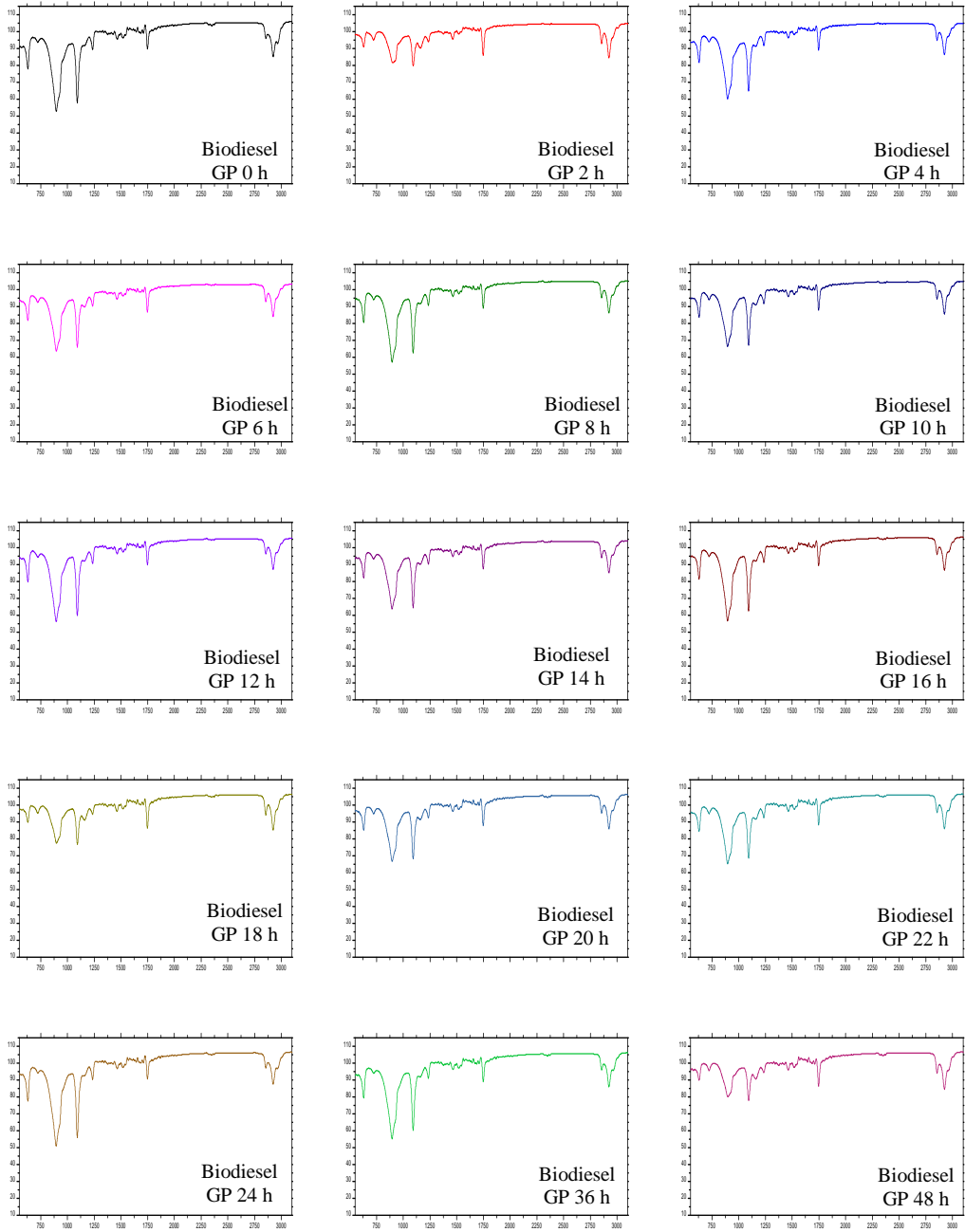
ANEXO N. Espectros de fluorescência das amostras de Biodiesel de Nabo forrageiro (região de emissão 424 nm)



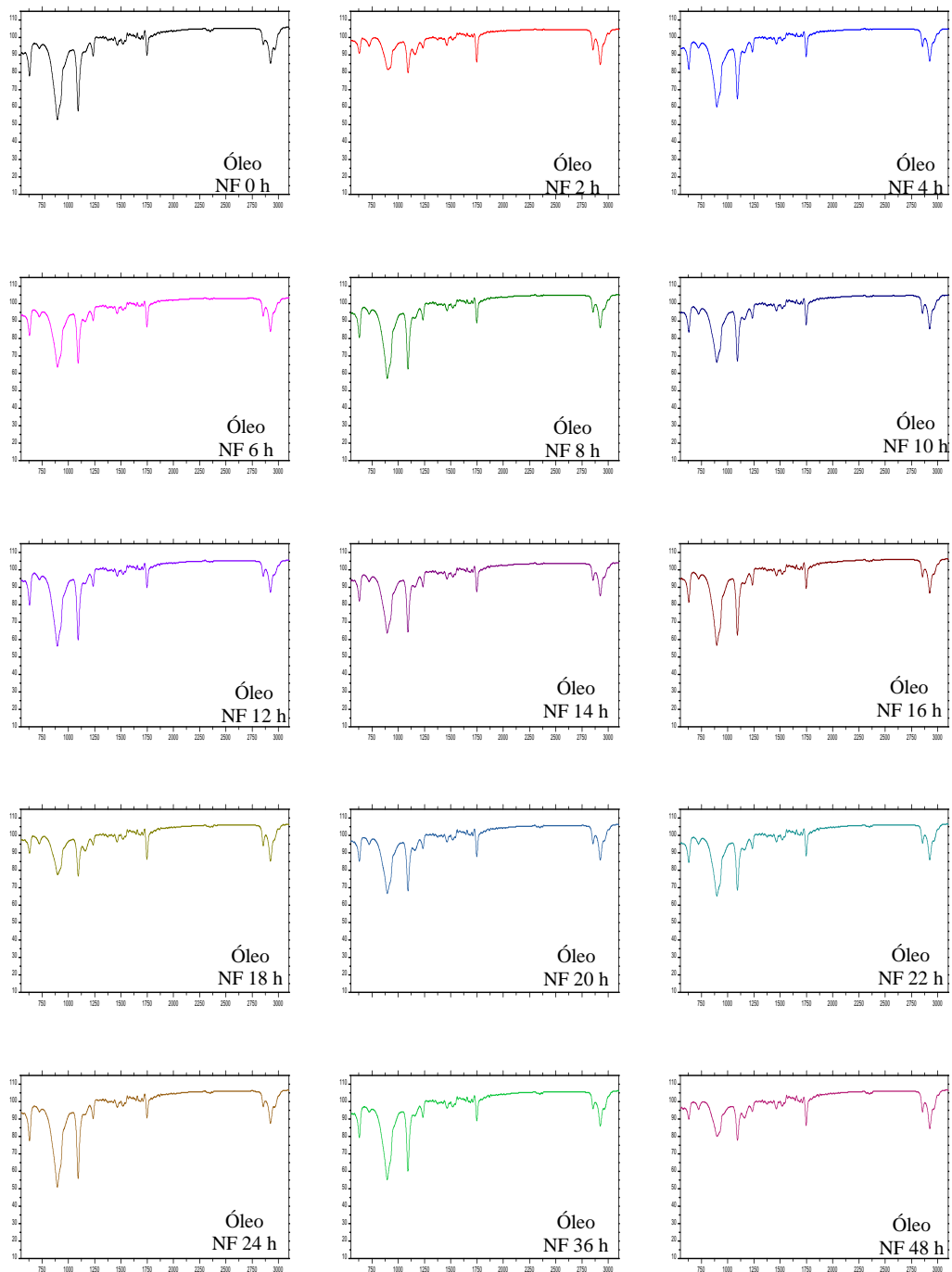
ANEXO O. Espectros de fluorescência das amostras de Biodiesel de Nabo forrageiro (região de emissão 488 nm)



ANEXO Q. Espectros de infravermelho das amostras de Biodiesel de Gergelim Preto



ANEXO R. Espectros de infravermelho das amostras de Óleo de Nabo forrageiro



ANEXO S. Espectros de infravermelho das amostras de Biodiesel de Nabo forrageiro

