

LARISSA OLIVEIRA BERBEL

**ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL METÍLICO
DO ÓLEO DE GIRASSOL DO TIPO CONVENCIONAL E
ALTO OLEICO**

**MESTRADO EM
BIOENERGIA**

GUARAPUAVA-PR

2015

LARISSA OLIVEIRA BERBEL

**ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL METÁLICO DO ÓLEO DE
GIRASSOL DO TIPO CONVENCIONAL E ALTO OLEICO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Produção de Biocombustíveis e co-produtos, para a obtenção do título de Mestre em Bioenergia.

Prof. Dr. Everson do Prado Banczek
Orientador

Prof. Dr. Edson Perez Guerra
Co-Orientador

GUARAPUAVA-PR

2015

Dedicatória

Aos meus Pais pelo apoio, confiança e
carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre me conceder sabedoria, coragem para acreditar e força para não desistir.

Ao meu orientador Prof. Dr. Everson do Prado Banczek e co-orientador Prof. Dr. Edson Perez Guerra, pela liberdade e confiança referente ao presente trabalho, além de todo o auxílio, amizade, compreensão e paciência dedicada a mim.

Ao Professor Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues muito obrigada pela ajuda e conselhos durante o tempo em que realizei este trabalho.

À Profa. Dra. Neide Hiroko Takata pela amizade e conselhos dado durante esta jornada.

À minha família: Maria Lucia Berbel, Ailton Félix Berbel e Leticia Oliveira Berbel, pelo amor, apoio, confiança e motivação incondicional. A vocês, minha eterna gratidão.

Aos meus amigos, por sempre estarem presentes nos momentos alegres, difíceis e por todo o apoio concebido. Muito obrigada pelas palavras de incentivo e amizade incondicional.

Ao Tiago Sawczen e Guilherme Turcatel pelo auxílio com os ensaios cromatográficos.

Ao Miguel Kalwa e Carlos Alberto Wowk pela enorme paciência e confiança que tiveram comigo quando precisei.

Aos colegas de trabalho do GPEL por toda a ajuda e pelos momentos de descontração e amizade.

A CAPES pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

E a todos que de alguma maneira fizeram parte e contribuíram para este trabalho.

“Foi o tempo que dedicaste à tua rosa que fez tua
rosa tão importante.”

O Pequeno Príncipe – Antoine de Saint-Exupéry

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE EQUAÇÕES	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1. Matriz Energética Mundial.....	4
3.2. Biodiesel.....	5
3.3. Óleos vegetais	7
3.3.1 <i>Girassol</i>	8
3.3.2 <i>Soja</i>	9
3.4. Estabilidade Oxidativa	9
3.4.1 <i>Auto-oxidação</i>	11
3.5. Antioxidantes	12
3.5.1 <i>Tocoferóis</i>	13
3.5.2 <i>Benzotriazol</i>	13
3.6. Cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas	14
3.7. Índice de Iodo.....	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
4.1. Matéria-prima.....	17
4.2. Cultivo do Girassol.....	17
4.3. Colheita	18
4.4. Caracteres avaliados.....	20
4.5. Extração do óleo bruto	20
4.6. Caracterização do óleo de Girassol e do Biodiesel	22
4.6.1. <i>Teor de Umidade</i>	22
4.6.2. <i>Índice de Acidez</i>	22

4.6.3. Índice de Saponificação	23
4.6.4. Índice de Iodo	24
4.6.5. Estabilidade Oxidativa do óleo de girassol	25
4.6.6. Análise Cromatográfica do óleo de girassol	25
4.7. Síntese do Biodiesel	25
4.8. Purificação do Biodiesel.....	27
4.9. Caracterização do Biodiesel	27
4.9.1. Cor e aspecto	27
4.9.2. Massa Específica a 20 °C	28
4.9.3. Potencial hidrogeniônico.....	28
4.10. Adição de antioxidantes alternativos.....	28
4.11. Cálculo do rendimento da reação de transesterificação	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
5.1. Produtividade do Girassol	30
5.2. Características físico-químicas do óleo de girassol.....	31
5.2.1. Análises cromatográficas dos óleos vegetais	33
5.2.2. Índice de Iodo	38
5.2.3. Estabilidade Oxidativa dos óleos vegetais do tipo convencional e alto oleico.	39
5.3. Estabilidade oxidativa do óleo de soja comercial x óleo de girassol comercial	40
5.4. Preparação do Biodiesel	41
5.4.1. Caracterização do biodiesel para a condição metanol:óleo 6:1	41
5.4.2. Cromatografia e ésteres presentes nos biodieseis na proporção (metanol:óleo) 6:1	42
5.4.3. Estabilidade oxidativa para a condição 6:1 (metanol:óleo)	44
5.5. Preparação do biodiesel de óleo de girassol comercial 12:1 (metanol:óleo)	46
5.5.1. Cromatografia e ésteres presentes nos biodieseis na proporção (metanol:óleo) 12:1	46
5.6. Caracterização do biodiesel dos genótipos na condição 12:1	48
5.6.1. Cromatografia e ésteres presentes nos biodieseis na proporção (metanol:óleo) 12:1 e 1,5 % de catalisador	49
5.6.2. Índice de iodo para o biodiesel dos genótipos na condição 12:1 e catalisador 1,5 %	52

5.6.3) Estabilidade oxidativa do biodiesel dos genótipos na condição metanol:óleo 12:1 e catalisador 1,5 %.....	53
5.7. Rendimento da reação	54
5.8. Antioxidantes	55
5.8.1. Estabilidade oxidativa do biodiesel com adição de Benzotriazol como antioxidante	55
5.8.2. Estabilidade oxidativa com adição de Vitamina E como antioxidante	58
6. CONCLUSÃO.....	61
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
ANEXO 1 – Cromatogramas dos óleos de girassol estudados.....	69
ANEXO 2 – Cromatografia e espectrometria de massas para os biodieseis na proporção (metanol:óleo) 6:1	72
ANEXO 3- Cromatografia e espectrometria de massas para os biodieseis na proporção (metanol:óleo) 12:1 do óleo comercial.....	74
ANEXO 4 – Cromatografia e espectrometria de massas para os biodieseis na proporção (metanol:óleo) 12:1 das variedades de óleo de girassol estudadas.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de formação do biodiesel (VIOMAR, 2013).....	6
Figura 2. Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.....	8
Figura 3. Esquema de auto-oxidação (SANTOS, 2010).	11
Figura 4. Mecanismo de ação dos antioxidantes (ROCHA, 2008).	12
Figura 5. Estrutura molecular do Benzotriazol.....	13
Figura 6. Instrumentação de um cromatógrafo gasoso (GC).....	15
Figura 7. Disposição das plantas de girassol.	17
Figura 8. Ensaio de competição de genótipos de girassol, safra 2012/2013, <i>Campus</i> CEDETEG, Guarapuava - PR.	18
Figura 9. Plantas de girassol com sacos de proteção próximas da época de colheita.	19
Figura 10. Máquina trilhadeira utilizada para debulhar os capítulos de girassol.	19
Figura 11. Aquênios de girassol.	20
Figura 12. Prensa Scott Tech instalada na Mini-Usina (Pitanga – PR) para extração do óleo vegetal.....	21
Figura 13. Filtração do óleo vegetal bruto.....	21
Figura 14. Aparato para a determinação do índice de saponificação.	23
Figura 15. Fluxograma do processo de preparação do biodiesel.....	26
Figura 16. Aparato para a reação de transesterificação.	26
Figura 17. Decantação do Biodiesel.	27
Figura 18. Curvas de Estabilidade Oxidativa (110 °C) para os óleos correspondentes as genótipos de girassol do tipo convencional (Embrapa122, SYN3840 e BRS G35) e para os genótipos comerciais do tipo alto oleico (SYN3950 e SYN 39A).	39
Figura 19. Curvas de estabilidade oxidativa (110 °C) do óleo de girassol x óleo de soja.	41
Figura 20. Curvas de estabilidade oxidativa (110 °C) do biodiesel de óleo de girassol na condição 6:1 (metanol:óleo).	45
Figura 21. Curvas de Estabilidade Oxidativa (110 °C) do biodiesel para os genótipos de girassol do tipo convencional (Embrapa122, SYN3840 e BRS G35) e para o genótipo comercial do tipo alto oleico (SYN3950).	53
Figura 22. Curvas de Estabilidade Oxidativa (110 °C) do biodiesel para os genótipos de girassol do tipo convencional (SYN3840 e BRS G35) e para o genótipo comercial do tipo alto	

oleico (SYN39A) com adição de 250 ppm de Benzotriazol (BTAH).....	56
Figura 23. Curvas de Estabilidade Oxidativa (110 °C) do biodiesel para os genótipos de girassol do tipo convencional (SYN3840 e BRS G35) e para o genótipo comercial do tipo alto oleico (SYN39A) com adição de 500 ppm de Benzotriazol (BTAH).....	56
Figura 24. Curvas de Estabilidade Oxidativa (110 °C) do biodiesel para os genótipos de girassol do tipo convencional (SYN3840 e BRS G35) e para o genótipo comercial do tipo alto oleico (SYN39A) com adição de 1000 ppm de Benzotriazol (BTAH).....	57
Figura 25. Curvas de estabilidade oxidativa (110 °C) do biodiesel de óleo de girassol comercial com adição de 500, 1000 e 1500 ppm de Vitamina E como antioxidante.....	58
Figura 26. Curvas de Estabilidade Oxidativa (110 °C) do biodiesel de óleo de girassol comercial com adição de 7, 8 e 9 % de Vitamina E como antioxidante.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades de ácidos graxos saturados e insaturados em óleo de soja e girassol convencional e alto oleico	9
Tabela 2. Caracteres avaliados de genótipos de girassol produzidos em Guarapuava – Paraná.	30
Tabela 3. Caracterização físico-química dos óleos vegetais de genótipos de girassol e amostras comerciais.....	31
Tabela 4. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra de óleo de girassol comercial da marca SALADA®.	34
Tabela 5. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra da variedade de óleo de girassol BRS G35.....	35
Tabela 6. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra da variedade de óleo de girassol SYN 3840.	35
Tabela 7. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra do genótipo de óleo de girassol Embrapa 122.....	36
Tabela 8. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra do genótipo de óleo de girassol SYN 39A.	36
Tabela 9. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra do genótipo de óleo de girassol SYN 3950.	36
Tabela 10. Valores do índice de iodo para os óleos vegetais.	38
Tabela 11. Período de indução dos óleos vegetais de genótipos de girassol.....	39
Tabela 12. Período de indução do óleo de soja comercial x óleo de girassol comercial.....	40
Tabela 13. Medidas de pH e Massa específica do biodiesel de três genótipos do tipo convencional e um genótipo do tipo alto oleico.	41
Tabela 14 Percentuais de ésteres metílicos presentes na amostra de biodiesel do genótipo BRS G35.	43
Tabela 15. Percentuais de ésteres metílicos presentes na amostra de biodiesel do genótipo SYN 3840.	43
Tabela 16. Percentuais de ésteres metílicos presentes na amostra de biodiesel do genótipo SYN 39A (alto oleico).....	44
Tabela 17. Período de indução obtido pelo método Rancimat.	45

Tabela 18. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra de biodiesel do óleo comercial de girassol na proporção 12:1 e catalisador 1%.	46
Tabela 19. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra de biodiesel do óleo comercial de girassol na proporção 12:1 e catalisador 1,5 %.	47
Tabela 20. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra de biodiesel do óleo comercial de girassol na proporção 12:1 e catalisador 2%.	47
Tabela 21. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra de biodiesel do óleo comercial de girassol na proporção 12:1 e catalisador 2,5%.	48
Tabela 22. Medidas de pH e massa específica do biodiesel de três genótipos do tipo convencional e um genótipo do tipo alto oleico (SYN 3950).	49
Tabela 23. Percentuais de ésteres metílicos presentes no biodiesel do genótipo BRS G35.....	50
Tabela 24. Percentuais de ésteres metílicos presentes no biodiesel do genótipo SYN 3840. ...	50
Tabela 25. Percentuais de ésteres metílicos presentes no biodiesel do genótipo Embrapa 122.	51
Tabela 26. Percentuais de ésteres metílicos presentes no biodiesel do genótipo SYN 3950. ...	51
Tabela 27. Valores de índice de iodo para amostra de Biodiesel.	52
Tabela 28. Período de indução por oxidação acelerada pelo método Rancimat do biodiesel de óleo de girassol.	53
Tabela 29. Rendimento (%) da reação de transesterificação do biodiesel.	54
Tabela 30. Período de indução por oxidação acelerada pelo método Rancimat para as amostras de biodiesel contendo BTAH.	57
Tabela 31. Período de indução por oxidação acelerada de biodiesel pelo método Rancimat de biodiesel de óleo de girassol contendo Vitamina E (ppm) e sem adição de antioxidantes.	59
Tabela 32. Período de indução por oxidação acelerada pelo método Rancimat de biodiesel de óleo de girassol contendo Vitamina E (%).	59

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Teor de Umidade.....	22
Equação 2. Índice de Acidez.....	22
Equação 3. Índice de Saponificação.....	24
Equação 4. Índice de Iodo.....	24
Equação 5. Rendimento da Reação de Transesterificação.....	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – American Society for Testing and Materials

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BHA – 2-terc – butyl-4-hidroxianisol

BTAH – benzotriazol

BHT – butil-hidroxi-tolueno

CG – cromatografia gasosa

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

NDF – número de dias para florescimento

NDM - número de dias para maturação

PDSC – Calorimetria exploratória diferencial sob pressão

SMAOFD – Standard Methods of the Analysis of oil, fats and derivates

SYN – Syngenta

TBHQ – Terc-butil-hidroquinona

RESUMO

BERBEL, Larissa Oliveira. **Estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de óleo de girassol do tipo convencional e alto oleico**. 2015. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2015.

Os óleos e seus produtos são susceptíveis a sofrer oxidação, devido à sua composição em ácidos graxos saturados e insaturados. Dentre os produtos conhecidos, o óleo e o biodiesel obtido do girassol, são um dos que apresentam menores valores de estabilidade oxidativa. O presente trabalho visa o estudo da estabilidade oxidativa do óleo de girassol do tipo convencional e alto oleico, desde seu cultivo, produção do óleo vegetal bruto, transformação em biodiesel e caracterizações físico-químicas do óleo vegetal bruto e do biodiesel, verificando sua qualidade segundo as normas. Foram selecionados três genótipos do tipo convencional e dois do tipo alto oleico para extração mecânica do óleo a frio, e posteriormente o óleo vegetal foi submetido à reação de transesterificação via rota metílica utilizando-se de catálise homogênea. Os óleos apresentaram-se dentro das normas para umidade, massa específica, índice de acidez, índice de saponificação e índice de iodo. O biodiesel de todas as amostras apresentaram-se dentro das normas na caracterização físico-química de pH, massa específica, índice de acidez, índice de saponificação e índice de iodo. O óleo e o biodiesel derivado do girassol apresentaram como características, baixos valores de estabilidade oxidativa, porém o óleo tipo alto oleico (SYN 3950 e SYN 39A) e seu biodiesel obtiveram maior estabilidade oxidativa comparando-se com as amostras do tipo convencional. O teste de antioxidantes alternativos (BTAH e a vitamina E) mostrou que cada antioxidante age conforme suas características próprias, podendo também atuar como pró-antioxidante acelerando a reação oxidativa, como no caso do BTAH. Para as análises com vitamina E nas concentrações de 500 e 1000 ppm observou-se o aumento da estabilidade oxidativa da amostra, enquanto que 1500 ppm, 7, 8, e 9% diminuiram sua estabilidade oxidativa.

Palavras-Chave: Antioxidantes, Óleo vegetal, Transesterificação.

ABSTRACT

BERBEL, Larissa Oliveira. **Methyl oxidative stability of biodiesel conventional type sunflower oil and high oleic**. 2015. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2015.

The oils and their products are likely to suffer oxidation due to its composition of saturated and unsaturated fatty acids. Among the known products, oil and biodiesel obtained from sunflower, are one of the values that have lower oxidative stability. This paper aims to study the oxidative stability of the conventional type sunflower oil and high oleic, from its cultivation, crude vegetable oil production, processing into biodiesel and physicochemical characterizations of crude vegetable oil and biodiesel, checking their quality second standards. We selected three genotypes of the conventional type and two high oleic type for mechanical extraction of the cold oil, vegetable oil and subsequently underwent transesterification reaction via methyl route using homogeneous catalysis. The oils were within the standards for moisture, density, acid number, saponification number and iodine value. Biodiesel from all samples were within the rules on physical chemical characterization of pH, specific gravity, acid number, saponification number and iodine value. The oil and biodiesel derived from sunflower presented as characteristics, low values of oxidative stability, but the high oleic oil type (SYN 3950 and SYN 39A) and its biodiesel had higher oxidative stability compared with the samples of the conventional type. The alternative test antioxidants (Vitamin E and BTAH) showed that each antioxidant acts as its own characteristics, which may also act as pro-antioxidant accelerating the oxidation reaction, as in the case of BTAH. For the analyzes with Vitamin E at concentrations of 500 and 1000 ppm there was an increase in oxidative stability of the sample, while 1500 ppm, 7, 8, and 9% decreased the oxidative stability.

Keywords: Antioxidants, vegetable oil, transesterification.

1. INTRODUÇÃO

É grande o interesse pela busca de energias renováveis, pois grande parte de toda a energia consumida no mundo é proveniente de combustíveis fósseis, tais como, o petróleo, o carvão e o gás natural. O que tem gerado esta procura por energias renováveis é o fato de que um dia estas energias não renováveis possam se esgotar, e também devido à liberação de gases poluentes, causando problemas ambientais. As energias renováveis são alternativas viáveis econômica e ambientalmente para a substituição de combustíveis fósseis (GALLINA et al., 2011; FERRARI et al., 2005). Dentre os vários tipos de energias renováveis pode-se citar o biodiesel, que é um biocombustível derivado de biomassa renovável, podendo substituir total ou parcialmente os combustíveis fósseis (SANTOS, 2010).

O Brasil possui uma grande variedade de matérias-primas para a obtenção de biodiesel, com condições de cultivo agronomicamente viáveis (NUNES et al., 2009; MELO et al., 2014). Dentre as oleaginosas utilizadas na produção de biocombustíveis, a cultura do girassol (*Helianthus annuus* L.) destaca-se por apresentar boa produtividade de grãos, resistência à seca, ciclo curto, fácil acessibilidade e alto rendimento de óleo, gerando um óleo de boa qualidade (ALVES et al., 2010; VIANA, 2008).

A caracterização de óleos vegetais é de grande importância para garantir as qualidades para o consumidor e para a produção de biodiesel. Entre as características, a estabilidade oxidativa é uma das mais importantes a ser estudada, isto porque, o óleo quando oxidado torna-se impróprio para consumo. A ocorrência da oxidação está diretamente relacionada à presença de ar, água, aquecimento e também, à presença de insaturações nos óleos vegetais (MELO et al., 2014).

Para obtenção da estabilidade oxidativa dos óleos vegetais e/ou biodiesel podem ser utilizados alguns equipamentos comerciais, tais como, a Calorimetria exploratória diferencial sob pressão (PDSC), PetroOXY, e o Rancimat, como prevê a norma EN 14112 a 110°C, na qual a amostra é submetida a uma condição de oxidação acelerada, sendo expressa pelo tempo de indução, que é o tempo em que o produto estudado leva para chegar ao ponto na qual irá aumentar os produtos da oxidação (ANP, 2012).

Segundo Ferrari e Souza (2009) a rancidez oxidativa depende também do perfil do ácido graxo presente em óleos e gorduras, principalmente, ácidos graxos insaturados, tais como ácido oleico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3). Quanto maior for o grau de insaturação de um ácido graxo, mais propenso ele está à oxidação, pois o ácido linoléico e

linolênico (com duas e três duplas ligações, respectivamente) podem ser oxidados a uma velocidade de 64 – 100 vezes mais rápido do que o ácido oleico (com uma dupla ligação) (OETERRER et al., 2006).

A norma EN 14112 determina que a estabilidade oxidativa do biodiesel atinja o mínimo de seis horas até o início da desestabilização a uma temperatura de 110 °C, porém estas características dependem da matéria-prima utilizada na preparação do biodiesel (ANP, 2012).

O óleo de girassol é um dos mais susceptíveis à oxidação, isto porque, sua composição apresenta um elevado teor de ácidos graxos insaturados (aproximadamente 83 %), sendo que deste percentual, a maior parte é composta de ácido linoléico e um reduzido teor de ácido linolênico (ALBUQUERQUE et al, 2010). Os genótipos de girassol alto oleico é obtido a partir de programas de melhoramento genético. Seu óleo apresenta menor teor de ácido linoléico e maior de ácido oleico em sua composição, o que eleva a estabilidade oxidativa do óleo.

O teor de óleo no girassol é de 40 a 52 % dentre as cultivares comerciais. O óleo de girassol apresenta alto teor de ácidos graxos insaturados com aproximadamente 50 – 70 % de ácido linoléico, 25 - 40 % de ácido oleico e valores menores do que 1 % de ácido linolênico. A composição de ácidos graxos saturados é de 6,80 % de ácido palmítico, e 2,96 % de ácido esteárico. Devido à grande quantidade de ácidos graxos insaturados neste óleo vegetal, a estabilidade a oxidação é baixa. (OLIVEIRA, VIEIRA, 2004; BELTRÃO, OLIVEIRA, 2008; CELENA , 2009).

Uma maneira de retardar a oxidação se faz por meio da adição de antioxidantes ao biodiesel, os quais atuam na redução do processo oxidativo. Entre os antioxidantes mais utilizados para aumentar a estabilidade oxidativa, estão os sintéticos, conhecidos como o terc-butil-hidroquinona (TBHQ), o butil hidroxi tolueno (BHT) e o 2-terc-butil-4-hidroxianisol (BHA), e os antioxidantes naturais tal como os tocoferóis presentes nos óleos vegetais (ROCHA, 2008).

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo geral

Avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de girassol tipo convencional e alto oléico.

1.2. Objetivos específicos

1. Acompanhar o cultivo e colheita da área experimental de girassol;
2. Obter o óleo bruto de girassol a partir do processo de extração mecânica a frio;
3. Preparar o biodiesel de óleo de girassol por meio de transesterificação;
4. Caracterizar o óleo bruto e o biodiesel quanto às suas propriedades físico-químicas;
5. Avaliar a influência do grau de insaturação na qualidade do óleo e biodiesel de girassol por meio do ensaio de estabilidade oxidativa;
6. Avaliar o efeito de antioxidantes alternativos adicionados ao biodiesel.

2. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Matriz Energética Mundial

Desde os primórdios da existência humana, tem-se buscado novas formas de obtenção de energia, de maneira a suprir as necessidades humanas de cada região, tais como, o cozimento de alimentos, aquecimento para sobreviver aos climas frios e atualmente a energia necessária para transporte. As fontes de energia conhecidas atualmente são classificadas em dois tipos: fontes não renováveis de energia e fontes renováveis de energia.

As energias não renováveis são aquelas que estão presentes na natureza, podendo ser de origem vegetal e animal, sendo que estas fontes de energia são formadas na natureza por meio de processos lentos que podem levar milhares de anos. Ou seja, ela está presente em quantidade limitada, e são difíceis de ser renovadas (GALLINA et al., 2011).

Entre as fontes de energias não renováveis podem ser destacadas: o carvão mineral, gás natural e petróleo e derivados de petróleo.

O carvão mineral é uma rocha sedimentar combustível, sendo que sua formação se dá a partir de restos vegetais, formado a partir do soterramento e decomposição e também pela influência da temperatura. O Brasil possui 0,1 % do carvão mineral mundial, e seu uso se dá principalmente para produção de energia em usinas termoelétricas. Outros usos do carvão mineral são para o aquecimento de forno em siderúrgicas, fabricação de corantes e na fabricação de explosivos (GALLINA et al., 2011). Porém o carvão mineral é poluente, pois sua queima libera sulfetos que são capazes de reagir com ar e água, provocando poluição atmosférica, chuva ácida e também é um grande contribuinte do efeito estufa (PAREJO, 2014).

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, tais como metano, etano, propano, butano, entre outros. Entre suas principais características, pode ser citada a sua menor densidade em relação ao ar, que aumenta a segurança na sua utilização devido à dissipação rápida do gás na atmosfera, baixa presença de contaminantes, baixo índice de emissão de poluentes em relação a outras formas de energia, tais como óleo combustível, carvão e lenha, o que contribui para a diminuição da poluição, reduzindo a emissão de óxido de enxofre, de fuligem e de materiais particulados (GALLINA et al., 2011; Ministério do Meio Ambiente, 2014).

O petróleo é originado a partir da decomposição de matérias orgânicas, a partir de bactérias que atuam em meios com baixo teor de oxigênio. Depois de milhões de anos essa decomposição foi sendo acumulada no fundo de oceanos, mares, lagos, tornando-se o petróleo conhecido atualmente. O petróleo é encontrado convencionalmente em sua fase líquida e oleosa. Alguns dos produtos derivados do petróleo são: a gasolina, a querosene, diesel, e os óleos lubrificantes, utilizados na geração de energia. Porém o consumo destes combustíveis fósseis possui grandes impactos no meio ambiente, tais como a liberação de gases poluentes, estando diretamente relacionados ao efeito estufa (ANEEL, 2014).

Devido às consequências da utilização dos combustíveis fósseis e o suposto esgotamento destas fontes de energia, tem-se procurado meios de obter energia de maneira a diminuir a liberação de compostos poluentes ao meio ambiente, e obter uma energia que possa ser renovada.

As energias renováveis são aquelas que vêm de recursos naturais reestabelecidos naturalmente. Estes combustíveis liberam gases poluentes no meio ambiente em menor quantidade em relação aos combustíveis derivados do petróleo, diminuindo as crises climáticas decorrente na utilização das fontes de energia não renováveis (BERMANN, 2014; JÚNIOR, FILHO, 2007).

Entre as fontes de energias renováveis podem ser destacados: eólica, hidrelétrica, biomassa, e o biodiesel.

3.2. Biodiesel

O biodiesel é um mono alquil éster de ácidos graxos derivado de fontes de energia renovável e biodegradável, que é produzido a partir de fontes naturais, como os óleos vegetais e gorduras animais. É capaz de substituir total ou parcialmente o diesel comum, derivado do petróleo, para produzir energia em motores de ignição por compressão (OLIVEIRA et al., 2008; FERRARI, SOUZA, 2009).

A descoberta do biodiesel começou quando Rudolph Diesel iniciou suas pesquisas com subprodutos do petróleo e óleo de amendoim, para o funcionamento de motores. Em 1893 construiu um motor que funcionava a base de óleo de amendoim. Rudolph Diesel acreditava que com estes motores, alimentados com óleo vegetal, haveria uma diminuição na emissão de gases poluentes e favoreceria a agricultura dos países que fossem utilizar este biocombustível (OLIVEIRA et al., 2008; VIANA, 2008).

Desde os estudos de Rudolph Diesel, a utilização de óleos vegetais como combustíveis tem se tornado a cada dia mais importante. Porém estes óleos vegetais devem ser tratados antes de se tornarem combustíveis. Para isso, realiza-se um processo chamado de transesterificação, o qual promove a formação do biodiesel. O biodiesel apresenta características semelhantes ou melhores que os combustíveis derivado do petróleo, apresentando como vantagens, um alto poder de lubrificação e menor impacto ambiental (FERRARI, SOUZA, 2009; CHRISTOFF, 2006).

Além do desenvolvimento da agricultura, o que conseqüentemente, gera um maior número de empregos disponíveis, o biodiesel, é um combustível menos poluente, pois reduz a liberação de monóxido de carbono e material particulado para o meio ambiente. Adicionalmente, se encontra livre de enxofre e aromáticos, impedindo a formação de fuligem por possuir 10 % v/v de oxigênio (VIOMAR, 2013).

O biodiesel por ser derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, é constituído por ácidos graxos de cadeia longa, chamados de triglicerídeos. Para que os óleos vegetais ou gorduras animais possam ser utilizados em motores e apresentem características próximas ao do óleo diesel, o biodiesel pode ser preparado por meio de reações de esterificação, hidroesterificação e a transesterificação. Dentre estas reações, a transesterificação é a mais utilizada atualmente, devido às características físicas dos ésteres serem próximas da do diesel (GERIS et al., 2007; OLIVEIRA et al, 2012a).

A reação de transesterificação nada mais é do que a reação de substituição nucleofílica entre três moléculas de álcool (metanol ou etanol) e um triglicerídeo, na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo, produzindo três moléculas de ésteres alquílicos e uma de glicerol, como visto na Figura 1 (GAMA et al., 2010).

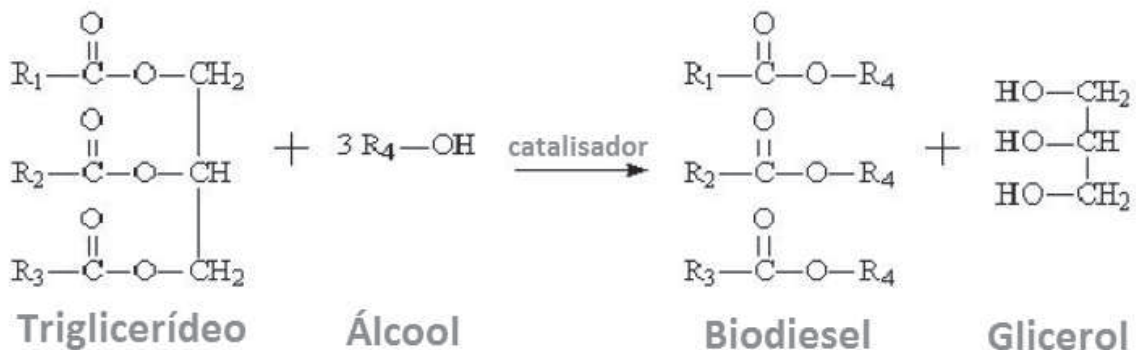


Figura 1. Reação de formação do biodiesel (VIOMAR, 2013).

3.3. Óleos vegetais

A procura por alternativas ambientalmente corretas, leva a utilização de óleos vegetais como fontes de produção do biodiesel, sendo encontrados em abundância em diferentes espécies vegetais, tais como soja, amendoim, algodão, girassol, canola, entre outras. A produção do biodiesel no Brasil apresenta um grande potencial de mercado, pois este possui condições ideais para se tornar um grande produtor de óleo vegetal, tanto para a indústria alimentícia, como também na utilização como combustíveis, apresentando disponibilidade de grandes áreas propícias à cultura de oleaginosas, devido ao clima e solos favoráveis (GUERRA, FUCHS, 2010).

A utilização de óleos vegetais diretamente como combustíveis ainda é problemática, devido à alta viscosidade e maior densidade em relação aos combustíveis comuns, o que pode causar uma combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução dos filtros de óleo, o que irá gerar a diminuição da vida útil do motor, e aumento do custo de manutenção e produção de acroleína durante o processo de combustão. Para resolver este problema, os óleos têm de sofrer o processo de transesterificação a fim de que o produto final possua características semelhantes ao óleo diesel, podendo ser utilizado nos motores sem que este sofra complicações (SANTOS, 2010; RAMOS et al., 2011).

Há muito tempo procura-se utilizar os óleos vegetais diretamente nos motores a diesel, porém, o uso direto de óleos vegetais ainda é limitado, pois o óleo vegetal possui alta viscosidade, baixa volatilidade e polimerização dos triglicerídeos. Estas características trazem algumas desvantagens na sua utilização, pois podem implicar em problemas no motor, devido à carbonização gerada na cabeça do injetor e depósitos do óleo residual (MORAES, 2008; FERRARI et al., 2005; ALBUQUERQUE, 2006).

Os óleos vegetais apresentam em sua composição, grandes quantidades de ácidos graxos insaturados, sendo que, os ácidos graxos diferem entre si pelo comprimento da cadeia carbônica e também pelo número e localização das insaturações (NADALETI, 2014). Os principais ácidos graxos (estrutura e nome) que fazem parte da composição dos óleos podem ser observados na Figura 2.

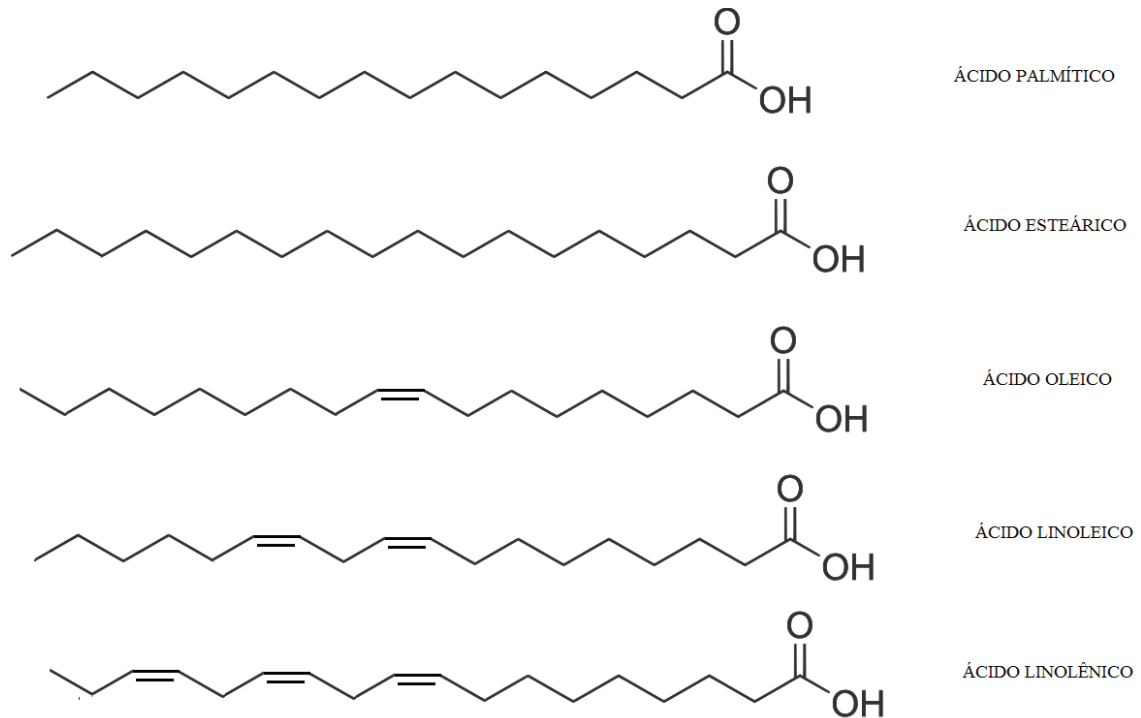


Figura 2. Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.
Fonte. Adaptado de Ramalho e Suarez (2013)

3.3.1 Girassol

O girassol (*Helianthus annuus L.*) é uma planta nativa da América do Norte e seu nome derivado do grego *helios* que significa sol e *anthus* que significa flor, sendo a “flor do sol”, devido a sua aparência. Atualmente, o girassol pode ser cultivado em todos os continentes, pois esta é uma cultura capaz de se adaptar a diferentes condições climáticas, possuindo tolerância à seca, frio e calor quando comparadas a outras oleaginosas (CORREIA, 2009; CAPONE, 2010).

O girassol pode ser utilizado de diversas formas, dentre estas, como plantas ornamentais, rotação de culturas, na alimentação *in natura* para pássaros na alimentação humana e também na produção de biodiesel, e seus subprodutos do processo como a casca e a polpa das sementes, podem ser destinados ao uso como fertilizantes orgânicos e ração animal (VIANA, 2008; GAMA et al., 2010).

As propriedades físicas e químicas dos óleos dependem da sua composição em ácidos graxos. Dentre os óleos vegetais conhecidos, o de girassol é um dos mais susceptíveis à oxidação por apresentar um alto teor de ácido linoléico, conforme a tabela 1 (MASUCHI et al., 2008; THODE FILHO et al., 2014).

Tabela 1. Quantidades de ácidos graxos saturados e insaturados em óleo de soja e girassol convencional e alto oleico

Ácidos Graxos	Poliinsaturados		
	Monoinsaturado	Linoléico	Linolênico
Soja	21 - 34 %	49 - 59 %	2 – 8,5 %
Girassol tipo convencional	25 - 40%	50 - 70 %	< 1 %
Girassol alto oleico	~ 82 %	~10 %	< 1 %

Fonte: Adaptado de EMBRAPA, 1992 e CELENA, 2009

3.3.2. Soja

A soja (*Glycine Max* (L.) Merrill) é umas das oleaginosas que apresentam maior destaque nacional, devido esta ser uma das principais culturas do país. Ela é originária da China. A semente de soja por ser uma excelente fonte de proteína, é muito utilizada na alimentação humana e animal. Suas sementes são excelentes fontes de óleo, com aproximadamente 18% em grão (FUENTES, 2011).

O óleo de soja contém em torno de 85 % de ácidos graxos insaturados em sua composição, sendo de 50% de ácido linoléico, 23,3 % de ácido oleico e 7% de ácido linolênico (como pode ser observado na tabela 1) e também apresenta ácidos graxos saturados, tais como 4 % de ácido esteárico e 11% de ácido palmítico (ALMEIDA et al, 2013; FUENTES, 2011).

A qualidade do óleo obtida irá depender da variedade da semente de soja na qual irá se extrair o óleo, principalmente, da composição de ácidos graxos insaturados, tais como oleico, linoléico e linolênico, pois quanto maior a insaturação, menor será a estabilidade oxidativa do óleo vegetal e/ou biodiesel (SANTOS , 2007).

3.4. Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa é a resistência que os óleos e/ou gordura apresentam sem sofrer oxidação. A suscetibilidade à oxidação está relacionada à sua composição em ácidos graxos insaturados. As insaturações também estão presentes no biodiesel, por ser um derivado

destas matérias primas e estes estão sujeitos à oxidação por meio de processos hidrolíticos ou oxidativos (PULLEN, SAEED, 2012, GUIMARÃES, 2011). As alterações devido à oxidação que ocorrem nos óleos e gorduras fazem com que estes tenham uma diminuição no seu tempo de consumo, devido à formação de produtos organolepticamente detectáveis, deterioração de sabor e odor, mudanças em sua coloração, inativação das vitaminas e redução do seu valor nutritivo (SANTOS, 2007).

A literatura relata que o biodiesel de soja possui baixos valores de estabilidade oxidativa, porém em relação ao biodiesel de girassol, estes valores são maiores, como observado no trabalho de Vale (2011), no qual a estabilidade do biodiesel metílico de soja antes de sofrer armazenagem foi de 3,88h, enquanto que para o biodiesel de girassol foi de 1,17 h. Esta diferença se dá pela menor quantidade de ácidos graxos saturados presentes no óleo de girassol, como pode ser observado na tabela 1, e também porque o óleo de soja apresenta maiores quantidades de tocoferóis os quais atuam como antioxidantes naturais, retardando o processo de oxidação (FERRARI, SOUZA, 2009).

Para determinar a estabilidade oxidativa de um biodiesel, deve-se seguir a norma da ANP EN 14112, na qual a amostra sofre uma oxidação acelerada. Ela pode ser definida como o período de indução em que o óleo e/ou biodiesel resiste ao processo oxidativo. O período de indução é aquele que vai desde o início do ensaio até o momento em que há um aumento brusco dos produtos da oxidação. A determinação da estabilidade oxidativa de uma amostra é realizada com equipamentos comerciais, tais como Rancimat, PetroOXY e PDSC (VALE, 2011 SOUZA, 2011).

A ANP especifica o método Rancimat para medir a resistência a oxidação que a amostra de óleo e/ou biodiesel apresenta ao passar por um fluxo de ar (10 L/h) à 110 °C, como exige a norma, sendo que, o período de indução mínimo exigido pela ANP é de 6 horas. No momento em que as reações de formação de compostos de oxidação aumentam observa-se um aumento da condutividade (GUIMARÃES, 2011; WAZILEWSKI, 2012, OLIVEIRA et. al, 2012b).

A oxidação ocorre por meio das reações em cadeia promovidas por radicais livres, e estas podem ser divididas em três etapas, tais como iniciação, propagação e terminação. Os óleos e seus derivados podem sofrer oxidação a partir de auto-oxidação, fotoxidação, termoxidação e a oxidação enzimática (SANTOS, 2010).

3.4.1 Auto-oxidação

Este tipo de oxidação ocorre quando o oxigênio entra em contato com a amostra de óleo ou biodiesel, podendo formar radicais livres em presença de luz, tratamento térmico, reação com íons metálicos ou com outros radicais livres, de modo a formar peróxidos. Na fase inicial, a quantidade de radicais livres presentes na amostra é pequena e estes radicais livres podem ser formados a partir da sua interação com a luz. Porém quando formados, os radicais livres interagem com o oxigênio, formando os radicais peroxila. Nesta fase o cheiro e sabor das amostras não mudam. Na fase de propagação, o odor e sabor da amostra começam a sofrer modificação, e os radicais peroxila começam a reagir com os lipídios insaturados presentes na amostra, convertendo-os a hidroperóxidos. A fase da terminação é aquela na qual a amostra sofre todo o processo oxidativo. Nesta etapa é possível observar alterações no odor, sabor, cor e na viscosidade da amostra. Os produtos de oxidação são formados a partir da decomposição dos hidroperóxidos, conforme pode ser visto na Figura 3 (SANTOS, 2010; OETTERER et al., 2006, ROMAN et al., 2013).

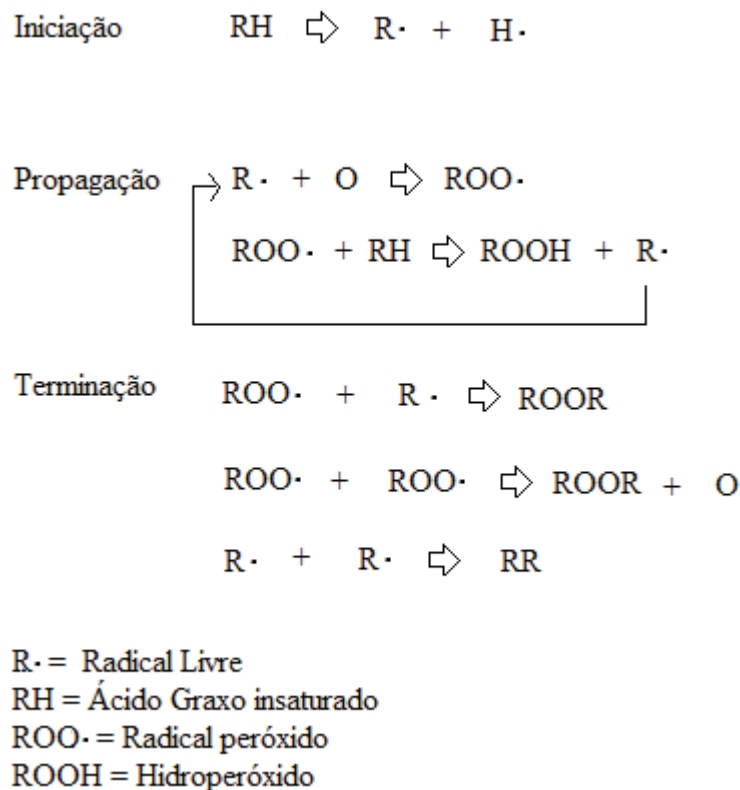


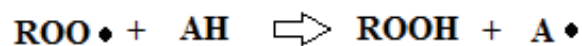
Figura 3. Esquema de auto-oxidação (SANTOS, 2010).

3.5. Antioxidantes

Os antioxidantes atuam na redução do processo oxidativo do óleo e / ou biodiesel, mantendo a qualidade e prolongando a vida útil do produto, pois estes são capazes de retardar a velocidade da reação de oxidação que ocorre nos óleos, gorduras e derivados devido à presença de oxigênio, água e insaturações na cadeia carbônica. Os antioxidantes agem de maneira a capturar os elétrons que se encontram livres na amostra, porém cada antioxidante atua de uma determinada maneira dependendo das propriedades do material utilizado (ROCHA, 2008; FERRARI, SOUZA, 2009).

O uso de antioxidantes tem sido muito difundido na indústria de alimentos a fim de prolongar a vida útil do produto que irá chegar ao consumidor. Para selecionar um antioxidante devem ser levadas em conta certas propriedades, como: uso de baixas concentrações (0,001 a 0,01%), produtos que não causem alterações na cor, odor e sabor dos alimentos, de fácil aplicação, e não tóxicos.

Os antioxidantes podem ser classificados como sintéticos e naturais. Dentre os antioxidantes que existem, os mais conhecidos são os compostos fenólicos THBQ, BHT, BHA, PG, ácido ascórbico e os tocoferóis (α , β , γ e δ -tocoferol). Estes antioxidantes doam um átomo de hidrogênio para os radicais livres que são formados durante a iniciação ou propagação da reação, reduzindo o tempo para que ocorra o processo oxidativo, tal como pode ser observado na Figura 4 (ANGELO, JORGE, 2008, RAMALHO, JORGE, 2006).



Onde:

$\text{ROO} \bullet$ e $\text{R} \bullet$: Radicais Livres

AH : Antioxidantes

$\text{A} \bullet$: Radical Inerente

Figura 4. Mecanismo de ação dos antioxidantes (ROCHA, 2008).

3.5.1 Tocoferóis

Os tocoferóis podem ser encontrados naturalmente na maioria dos óleos vegetais, mas podem ser eliminados durante os processos químicos de refino e desodorização. Estas substâncias podem atuar como antioxidantes devido a sua capacidade de doar o hidrogênio da hidroxila fenólica para os radicais livres do óleo, interrompendo a reação oxidativa em cadeia, o que conseqüentemente, reduz a velocidade das reações de oxidação dos compostos lipídicos. O α -tocoferol é conhecido como a Vitamina E, sendo o β , γ e δ -tocoferol seus isômeros (RAMALHO, JORGE, 2006; ROCHA, 2008).

A aplicação de tocoferol como antioxidante é apresentada em alguns trabalhos, tais como Evans et al. (2002), que demonstraram que a concentração para inibir a oxidação do óleo de soja foi de 100 mg/Kg do α -tocoferol e valores maiores do que 300 mg/Kg de γ -tocoferol, sendo que para o δ -tocoferol, não foi obtido uma concentração ótima para aumentar a estabilidade oxidativa do óleo de soja.

O uso de tocoferóis como antioxidantes não depende somente da concentração utilizada, mas também do tempo de oxidação, da amostra que se deseja retardar a oxidação, temperatura e luz (RAMALHO, JORGE, 2006).

3.5.2 Benzotriazol

O benzotriazol (BTAH) é uma amina aromática, anfótera, sendo um composto triazólico, com peso molecular igual a 119,2 g/mol e fórmula molecular $C_6H_5N_3$ (Figura 5), possui baixa toxicidade, baixo custo, solubilidade em água relativamente alta e estabilidade térmica (TUSSOLINI *et al.*, 2007; SPAGNOL, 2009).

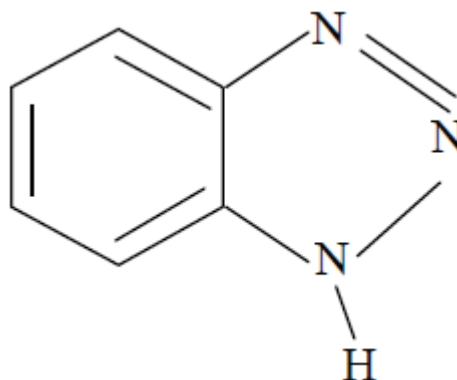


Figura 5. Estrutura molecular do Benzotriazol

O benzotriazol tem sido muito aplicado em estudos atuando como um inibidor da corrosão para cobre, aço carbono, ligas de cobre e aço inoxidável. Ribas (2005) estudou o

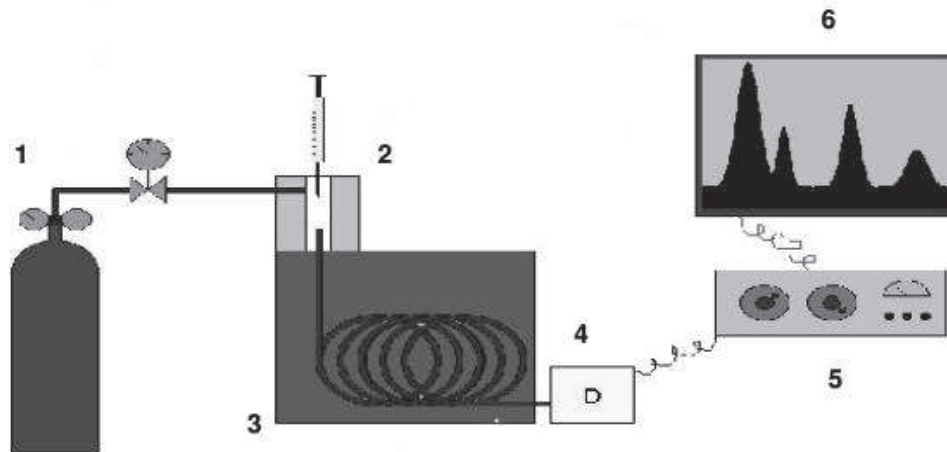
efeito sinérgico álcool/BTAH como inibidor da corrosão do aço carbono 1008 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, mostrando-se um bom inibidor em todos os meios estudados. Spagnol (2009) avaliou o poder inibidor do BTAH na concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o aço carbono 1008, fosfatizado com o fosfato de ferro em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, mostrando que em meio de H_2SO_4 o efeito inibidor do BTAH foi comprovado. Na presença de NaCl observou-se que o BTAH agiu inibindo a formação de pites sob a superfície metálica, e em meio de NaOH não observou-se resultados significativos quanto ao uso do BTAH.

O benzotriazol tem sido utilizado na área da saúde como inibidor da proteína quinase de adesão local (FAK), para atuar como agente contra o câncer, onde um dos derivados mostrou ser um promissor potencial anti-câncer (ZHANG *et. al.*, 2013). No estudo de Gaikwad *et. al.* (2012) foi sintetizada uma série de moléculas híbridas contendo tiazol e benzotriazol, sendo todos os compostos testados quanto a sua atividade antimicrobiana, este estudo mostrou que para todos os compostos testados, tem poder de inibição microbiana foi de moderado a bom.

3.6. Cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas

A cromatografia gasosa (GC) é uma técnica com elevado grau de separação e análise de misturas voláteis, sendo amplamente utilizada na separação de ácidos graxos em óleos vegetais e de ésteres em biodiesel. Usualmente para análise de óleos é necessária uma análise de preparação da amostra, na qual os ácidos graxos são isolados. Os ácidos graxos de cadeia curta são facilmente separados, enquanto que os ácidos graxos de cadeia longa precisam sofrer uma etapa chamada derivatização, na qual os grupos carboxílicos são convertidos em grupos mais voláteis como os ésteres (SOUSA *et al.*, 2013; JUNIOR, 2010).

Na cromatografia gasosa, a amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de gás conhecido como fase móvel, e este fluxo de gás contendo a amostra irá passar por um tubo contendo a fase estacionária, que é aquela na qual ocorre a separação das misturas. O sinal gerado forma um pico cuja área é proporcional à massa do analito, sendo possível detectar a concentração de cada um dos componentes da amostra (SOUSA *et. al.*, 2013; JUNIOR, 2010), como pode ser visto na Figura 6. A American Oil Chemists' Society (A. O. C. S.) aconselha a determinação quantitativa dos ácidos graxos por CG através da metodologia com adição de padrão interno, sendo este um composto semelhante ao composto a ser determinado (AUED-PIMENTEL, 2005).



1. Reservatório de gás e controles de vazão/pressão
2. Injetor da amostra
3. Coluna cromatográfica
4. Detector
5. Tratamento do sinal
6. Registro do sinal

Figura 6. Instrumentação de um cromatógrafo gasoso (GC)

Fonte. ADAIME (2011)

No trabalho de Correia et al (2014), foram avaliadas as características físico-químicas do óleo de girassol e de coco produzidos no nordeste brasileiro, na qual foi possível verificar que o óleo de girassol possui uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, tais como o ácido oleico (49,02%) e ácido linoléico (45,35%). Através destes dados foi possível observar que a quantidade de ácidos graxos presentes nos óleos deve-se à suas condições ambientais, principalmente, temperatura. Pois, comparando-se com óleos produzidos em regiões mais frias, o nível de ácido oleico aumenta e de ácido linoléico diminui, mostrando que quanto mais alta for a temperatura durante a maturação do grão, o teor de ácidos graxos poliinsaturados no óleo vegetal será menor.

A ANP especifica que o biodiesel deve ter o valor mínimo de 96,5 % como pureza do biodiesel, sendo o método cromatográfico uma técnica quantitativa que determina a quantificação de ésteres graxos, como descrito na norma europeia EN 14103. Outra vantagem do uso da cromatografia é que este método fornece informações tanto quantitativa como qualitativa do biodiesel, sendo importante para avaliar possíveis problemas de formulação, adulteração, e também é possível a identificação do óleo vegetal usado na produção do biodiesel, devido a quantidade de ácidos graxos saturados e insaturados presentes na amostra (ROCHA et al, 2008; MARQUES, 2010).

3.7. Índice de Iodo

O índice de iodo mede o grau de insaturação de um óleo e/ou gordura presente em uma amostra de óleo, gordura e derivado. Esta medida é feita por meio da quantidade de iodo (gramas) absorvido por 100g de óleo. O iodo pode ser quantitativamente adicionado às duplas ligações, de maneira que, quanto maior o grau de insaturação do ácido graxo, maior será sua capacidade de absorção de iodo, e maior seu índice (MORETTO e FETT, 1998).

Segundo Cecchi (2003) a análise do índice de iodo é muito importante na classificação e controle dos óleos vegetais, pois cada óleo apresenta uma característica própria do valor de índice de iodo, através do método de Wijs.

A fim de avaliar a qualidade do biodiesel com relação à estabilidade oxidativa, o índice de iodo é necessário para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel, segundo as normas EN 14214 e RANP 07/08. O valor máximo aceito por esta norma é de 120 g I₂/100g de óleo (LÔBO, FERREIRA, 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos foram conduzidos no *Campus* CEDETEG da Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO, localizada na cidade de Guarapuava – Paraná, com instalação de experimento de campo para avaliação de genótipos de girassol na safra 2012/2013, a fim de se obter a matéria prima para extração do óleo vegetal e processamento do biodiesel.

4.1. Matéria-prima

As sementes de girassol para o experimento foram cedidas pela Embrapa Soja que coordena a Rede de Ensaio de Avaliação de Genótipos de Girassol para instalação do Ensaio de Segundo Ano de Cultivares de Girassol safra 2012/2013. Foi instalado experimento com 10 genótipos e dentre estas variedades, foram selecionados três genótipos do tipo convencional, BRS G35 e Embrapa 122 como variedade de polinização aberta, e o SYN 3840 sendo um híbrido. Dois genótipos do tipo alto oleico, SYN 39A e SYN 3950 (híbridos), foram obtidos na safra seguinte 2013/2014.

4.2. Cultivo do Girassol

O delineamento estatístico foi realizado em blocos ao acaso com quatro repetições, em parcelas de quatro linhas de 6,0 m, com espaçamento de 0,80 m entre linhas e 0,30 m entre plantas. A disposição das plantas de girassol no campo como pode ser visto a partir da Figura 7. A adubação básica foi realizada nos sulcos de semeadura, e 25 dias após a emergência, foi realizada adubação em cobertura com 45 kg ha⁻¹ de nitrogênio e também de 2,0 kg ha⁻¹ de Boro.



Figura 7. Disposição das plantas de girassol na área experimental de Guarapuava.

Na Figura 8 observa-se o estágio de florescimento de genótipos testados nos ensaios de competição realizados no Campus CEDETEG, na safra 2012/2013.



Figura 8. Ensaio de competição de genótipos de girassol em fase de florescimento, safra 2012/2013, *Campus CEDETEG*, Guarapuava - PR.

4.3. Colheita

A colheita de grãos foi realizada em aproximadamente 110 dias após a emergência. A colheita foi realizada manualmente por parcelas. A Figura 9 apresenta as plantas em maturação próximas do período da colheita e protegidas contra ataques de pássaros. Na Figura 10 pode-se observar como foram retiradas as sementes de girassol. Na Figura 11 estão apresentadas as sementes ou aquênios de girassol depois de retirada do capítulo. Os aquênios de girassol foram secos à sombra até atingirem a umidade adequada para armazenamento.



Figura 9. Plantas de girassol com sacos de proteção próximas da época de colheita.



Figura 10. Máquina trilhadeira utilizada para debulhar os capítulos de girassol.



Figura 11. Aquênios de girassol.

4.4. Caracteres avaliados

Foi avaliada a produtividade de grãos (kg ha^{-1}) por meio da colheita da área útil nas duas linhas centrais de cada parcela e obtida a média dos genótipos nos quatro blocos. Também foram avaliadas a quantidade de capítulos colhidos, número de dias do florescimento (NDF), número de dias da maturação (NDM) e altura da planta (m).

4.5. Extração do óleo bruto

Os óleos separados para análise foram dos genótipos BRS G35, SYN 3840, SYN 3950, SYN 39A e Embrapa 122. O óleo de girassol foi extraído por meio de prensagem mecânica a frio em uma prensa da marca SCOTT TECH (Figura 12). Após a prensagem, o óleo permaneceu em repouso por um período de dois dias para decantação dos resíduos. Depois deste período de repouso, o óleo bruto sofreu filtração por gravidade (Figura 13) e a vácuo, com papel filtro de $28 \mu\text{m}$, a fim de obter um óleo limpo e livre de sujidades.



Figura 12. Prensa Scott Tech instalada na Mini-Usina (Pitanga – PR) para extração do óleo vegetal



Figura 13. Filtração do óleo vegetal bruto.

4.6. Caracterização do óleo de Girassol e do Biodiesel

4.6.1. Teor de Umidade

Pesou-se 2g do óleo bruto de cada amostra de óleo de girassol convencional e alto oleico, sendo este, transferido para um cadinho e colocado em estufa por um período de 3h numa temperatura de 100 °C. Em seguida, foi transferido para um dessecador, até que atingisse a temperatura ambiente, onde, pesou-se a amostra final. Os valores de umidade foram obtidos por meio da Equação 1 segundo a norma SMAOFD 2.602. (MORETTO & FETT, 1986).

$$U = \frac{100 \times N}{P} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

N = diferença entre m_i (massa da amostra inicial) e m_f (massa da amostra final).

P = massa da amostra (g).

U = Teor de Umidade

4.6.2. Índice de Acidez

Uma massa de 2 g do óleo e/ou biodiesel foi pesada e transferidas para um erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 25 mL de uma solução éter-álcool etílico (2:1) e agitou-se, em seguida, foram adicionadas 2 gotas de fenolftaleína e titulou-se a mistura com NaOH a 0,1 mol L⁻¹ até coloração rósea, foi possível chegar a estes resultados utilizando-se a Equação 2 e conforme previsto pela norma SMAOFD 2.201 (MORETTO & FETT, 1986).

$$I_{acidez} = \frac{V \times F \times 5,61}{P} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

V = Volume de NaOH gasto na titulação (mL).

F = Fator de padronização da solução.

P = Massa da amostra (g)

4.6.3. Índice de Saponificação

Foram pesados 2g da amostra de óleo e/ou biodiesel em um Erlenmeyer de 125 mL, ao qual foi adicionado 20 mL de uma solução alcoólica de KOH à 4 %. Adaptou-se o Erlenmeyer a um condensador de refluxo (Figura 14) e aqueceu-se à ebulição branda por 30 minutos. A amostra foi retirada do condensador e permaneceu em repouso até que atingisse a temperatura ambiente. Adicionou-se duas gotas de fenolftaleína, e a amostra foi titulada com HCl 0,5 mol L⁻¹ até coloração rósea desaparecer.



Figura 14. Aparato para a determinação do índice de saponificação.

O branco foi realizado repetindo-se todo o procedimento descrito acima, retirando-se apenas a amostra de óleo. Anotou-se os resultados necessários e a partir da Equação 3 encontrou-se os valores do índice de saponificação (MORETTO & FETT, 1986), segundo a norma SMAOFD 2.202.

$$I_{sap} = \frac{(V_b - V_a) \times F \times 28}{P}$$

(Equação 3)

Onde:

v_b = volume gasto na titulação do branco;

v_a = volume gasto na titulação da amostra;

F = fator de padronização do HCl padronizado;

28 = equivalente grama do KOH

P = massa (g) da amostra

4.6.4. Índice de Iodo

A determinação do índice de iodo foi realizada, solubilizando-se 0,25 g de amostra de óleo e/ou biodiesel em 20 mL de tolueno e 25 mL solução de Wijs, deixando-a em repouso ao abrigo de luz e à temperatura ambiente durante 30 minutos. Em seguida foram adicionados 20 mL de solução de iodeto de potássio 15% e 100 mL de água. Após esta etapa, a amostra foi titulada com tiosulfato de potássio 0,1 mol/L até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Após o aparecimento da solução amarela, foi adicionado 1 mL da solução indicadora de amido 1%, continuando-se a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Ao mesmo tempo foi preparada uma determinação em branco da mesma forma que a amostra de óleo. (MORETTO & FETT, 1986). Obtendo-se os valores de índice de iodo por meio da equação 4, segundo a norma SMAOFD 2.205.

$$I_{iodo} = \frac{(A - B) \times f \times 12,5}{m}$$

(Equação 4)

Onde:

A = quantidade de mL de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ gastos na titulação da amostra.

B = quantidade de mL de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ gastos na titulação do branco.

f = fator de padronização do tiosulfato de sódio.

m = massa da amostra em gramas.

4.6.5. Estabilidade Oxidativa do óleo de girassol

A estabilidade oxidativa para o óleo foi realizada a 110 °C, com taxa de insuflação de 10 L h⁻¹ no aparelho Rancimat, da marca METROHM, modelo 873, como prevê a norma EN 14112.

4.6.6. Análise Cromatográfica do óleo de girassol

Para o ensaio de cromatografia foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu[®] a gás com um espectômetro de massa acoplado. A coluna de polietileno possuía 30 metros de comprimento e 0,25 milímetros de diâmetro. A temperatura utilizada no ensaio foi de 180 °C e o volume da amostra injetado foi de 1 µL. O software utilizado para coletar os dados foi o Class-5000 Shimadzu. Os espectros obtidos foram comparados a espectros do banco de dados.

4.7. Síntese do Biodiesel

Para a síntese do biodiesel, o óleo bruto de cada amostra de óleo de girassol convencional e alto oleico sofreu o processo de transesterificação (Figura 15), onde foi utilizado o álcool metílico como agente de transesterificação, a fim de converter o óleo em ésteres metílicos e glicerina, sendo esta realizada na presença de KOH como catalisador da reação. Inicialmente foram realizadas transesterificações na proporção 6:1 (metanol-óleo), tempo de reação de 1 hora, temperatura de 60 °C e catalisador 1,0 % (OLIVEIRA et al., 2012).

Posteriormente, foram realizados testes com o óleo de girassol comercial para obter a melhor condição para preparação do biodiesel, utilizando-se de proporção 12:1 (álcool:óleo), tempo de reação de 1 h, temperatura de 60 °C e catalisador em 1, 1,5, 2 e 2,5 % de KOH (CHAVES, 2008).

Após estes testes foi selecionada a melhor condição obtida dentre as analisadas para realização de uma nova batelada de produção de biodiesel. A melhor condição foi a quantidade de álcool-óleo foi 12:1, tempo de reação de 1h, temperatura de 60 °C e 1,5 % de catalisador. O sistema utilizado para a produção do biodiesel pode ser visto a partir da Figura 16.

Após a obtenção do biodiesel, as amostras permaneceram em repouso por 24 h para separação da glicerina, conforme a Figura 17.

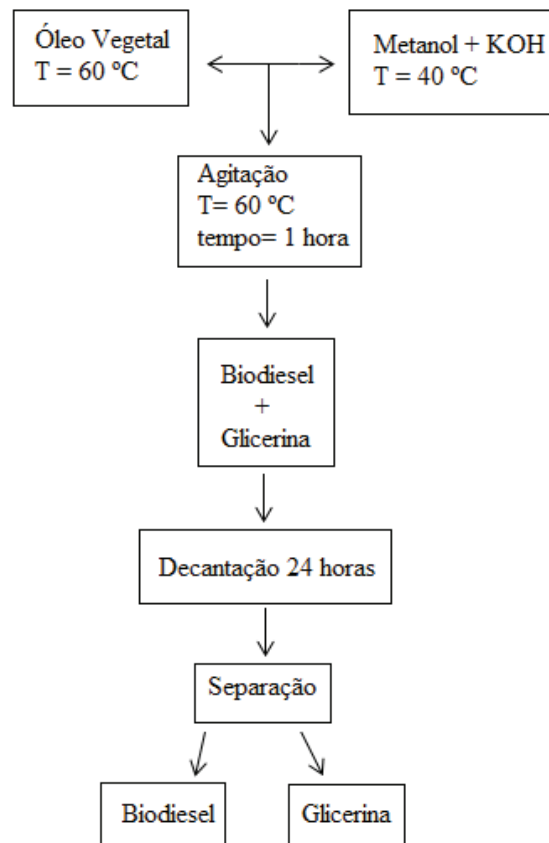


Figura 15. Fluxograma do processo de preparação do biodiesel.



Figura 16. Aparato para a reação de transesterificação do biodiesel.



Figura 17. Decantação do Biodiesel.

4.8. Purificação do Biodiesel

Para a purificação do biodiesel, foram realizadas três lavagens, a fim de remover da amostra, substâncias em excesso, tais como excesso de catalisador ou álcool na amostra de biodiesel.

As lavagens foram realizadas em um funil de decantação, onde, inicialmente foi feita uma lavagem com 50 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 0,5 % (v/v); em seguida, a amostra foi lavada com 50 mL de solução saturada de NaCl e, posteriormente, com 50 mL de água destilada. Como não deve haver excesso de umidade no biodiesel, foi adicionada neste, sulfato de magnésio anidro para remover o excesso de umidade do biodiesel (GERIS et. al, 2007).

4.9. Caracterização do Biodiesel

4.9.1. Cor e aspecto

A cor e o aspecto das amostras foram analisados visualmente, colocando-as em um tubo de ensaio, e posicionando-as contra a luz de maneira a observar a presença de impurezas e água no fundo do recipiente, conforme a RANP 07/08. As amostras foram classificadas como:

I – Límpido e isento de impurezas

II – Límpido e com impureza

III – Turvo e isento de impurezas

IV – Turvo e com impurezas

4.9.2. Massa Específica a 20 °C

Uma amostra de biodiesel foi colocada em uma proveta. O densímetro (0,800 à 0,900 g/cm³) foi imerso na proveta e foi realizado um movimento giratório para evitar que o instrumento ficasse aderido à parede da proveta. Após a estabilização foi realizada a medida, ao mesmo tempo em que foi executada a medida da temperatura da amostra, conforme a norma ABNT NBR 7148.

4.9.3. Potencial hidrogeniônico

O potencial hidrogeniônico (pH) foi aferido através do uso de fitas indicadoras de pH, a qual foi imersa na amostra do biodiesel, e após, a coloração obtida foi comparada às cores específicas de cada faixa de pH impressas na embalagem. O ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR 10891.

4.10. Adição de antioxidantes alternativos

Ao biodiesel obtido foram adicionados antioxidantes alternativos a fim de avaliar sua eficiência quanto a estabilidade oxidativa.

Para os genótipos SYN 3840, BRS G35 e SYN 39A, foram adicionadas diretamente na amostra de biodiesel, benzotriazol nas concentrações de 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm para posterior análise no Rancimat (EN 14112).

A partir do biodiesel obtido através do óleo de girassol comercial, adicionou-se quantidades de 500, 1000 e 1500 ppm de Vitamina E para análise da estabilidade oxidativa (EN 14112), e também de 7, 8 e 9 % de Vitamina E.

4.11. Cálculo do rendimento da reação de transesterificação

O cálculo do rendimento do biodiesel em massa (%R) foi obtido através da seguinte Equação 5 (CHAVES, 2008).

$$\% R = \frac{m \text{ biod} \times MM \text{ óleo}}{m \text{ óleo} \times MM \text{ biod}} \quad \text{(Equação 5)}$$

Onde:

$m \text{ biod}$ = massa do biodiesel purificado

$m \text{ óleo}$ = massa do óleo

$MM \text{ biodiesel}$ = massa molar média do biodiesel

$MM \text{ óleo}$ = massa molar média do óleo

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Produção do Girassol

A escolha dos genótipos utilizados se deve ao teor de ácidos graxos moninsaturados e ao ciclo de cada um dos genótipos. Para o óleo de girassol convencional foi escolhido diferentes ciclos, tais como, ciclo precoce, ciclo intermediário e ciclo tardio dentre os genótipos avaliados, que poderá ser mais bem discutido por meio da Tabela 2. Os genótipos Embrapa 122 e BRS G35 são variedades de polinização aberta e o genótipo SYN 3840 juntamente com os genótipos alto oleicos (SYN 39A e SYN 3950) são híbridos, apresentando ciclo tardio.

Na Tabela 2 são apresentados os caracteres avaliados dos genótipos de girassol selecionados do tipo convencional BRS G35, SYN 3840 e Embrapa 122 e dos genótipos do tipo alto oleico SYN 39A e SYN 3950.

Tabela 2. Caracteres avaliados de genótipos de girassol produzidos em Guarapuava – Paraná.

Genótipo	Rendimento de grãos (kg ha ⁻¹)	Teor de óleo (%) ⁽¹⁾	Rendimento de óleo (kg ha ⁻¹) ⁽¹⁾	NDF (dias)	NDM (dias)	Altura (cm)
Embrapa122	2048,2	43,2	883,0	52,3	88,0	160,8
SYN 3840	2373,6	43,7	1038,0	65,8	101,0	165,1
BRS G35	2117,7	43,6	919,0	57,3	95,5	162,0
SYN 39A ⁽²⁾	2453,0	44,8	1094,0	71,0	118,0	159,6
SYN 3950 ⁽²⁾	2485,0	43,7	1087,0	73,0	116,0	178,0

⁽¹⁾Avaliação realizada na Embrapa Soja; ⁽²⁾Dados obtidos da safra 2013/2014; NDF = número de dias para o florescimento; NDM = número de dias para a maturação; ⁽³⁾ os testes da médias são apresentados nos informes de avaliação da Embrapa (2014).

Segundo a Tabela 2, a floração inicial média (NDF) foi de 63,9 dias e a maturação fisiológica média de 103,7 dias. O genótipo de florescimento mais precoce foi o Embrapa 122 com 52,3 dias e maturação fisiológica de 88 dias. O genótipo SYN 3840 foi o mais tardio para

florescimento entre os genótipos de óleo convencional (65,8 dias) e maturação fisiológica (101,0 dias). Os genótipos alto oleicos apresentaram florescimento e maturação tardios, o SYN 39A apresentou florescimento de 71,0 dias e maturação de 118,0 dias e o SYN 3950 com florescimento de 73,0 dias e maturação de 116,0 dias.

A média do rendimento de aquênios foi de 2295,5 kg ha⁻¹, com rendimento de grãos para os genótipos convencionais de 2048,2 kg ha⁻¹ (Embrapa 122), 2373,6 kg ha⁻¹ (SYN 3840) e de 2117,7 kg ha⁻¹ (BRS G35), e os genótipos alto oleicos apresentaram 2453,0 kg ha⁻¹ (SYN 39A) e de 2485,0 kg ha⁻¹ (SYN 3950). Estes valores são considerados altos em relação à média nacional de 1600 Kg ha⁻¹ (CONAB, 2014).

A altura média das plantas foi de 166,5 cm, indicando boa adaptabilidade ao ambiente.

O teor médio de óleo foi de 43,8 e o rendimento médio de óleo foi de 1004,2 kg ha⁻¹, sendo que a amostra que apresentou menor rendimento foi o Embrapa 122, e o de maior rendimento foi a amostra alto oleica SYN 39A.

Por meio dos resultados obtidos foi possível avaliar que houve grande variabilidade entre os genótipos e adaptabilidade ao ambiente.

5.2. Características físico-químicas do óleo de girassol

Na Tabela 3 observam-se os resultados da caracterização físico-química dos óleos vegetais de girassol.

Tabela 3. Caracterização físico-química dos óleos vegetais de genótipos de girassol e amostras comerciais.

Genótipos	Umidade (%) (SMAOFD 2.602)	Massa Específica (g/cm ³) (ASTM D 4052)	Índice de Acidez (mL/g) (SMAOFD 2.201)	Índice de Saponificação (mL/g) (SMAOFD 2.202)
BRS G35	0,134±0,033	0,925	0,153±0,014	123,3±0,90
SYN 3840	0,104±0,055	0,925	0,084±0,015	98,20±0,64
Embrapa 122	0,548±0,052	0,925	0,130±0,012	97,60±0,14
SYN 3950	0,170±0,035	0,978	0,220±0,020	101,0±1,20
SYN 39A	0,059±0,007	0,998	0,110±0,000	126,7±0,45
Óleo de Soja (comercial)	0,015±0,008	0,970	0,084±0,020	94,72±0,47
Óleo de Girassol (comercial)	0,039±0,020	0,913	0,053±0,041	100,1±3,54

Os valores obtidos de umidade para os diferentes óleos de genótipos de girassol e amostras comerciais foram menores do que 1 %, indicando que possuem boas características para a preparação de biodiesel. Comparando-se os resultados do teor de umidade do óleo de soja comercial e do óleo de girassol comercial, é possível observar que ambos os valores obtidos foram baixos, pois foi de 0,015% para o óleo de soja e de 0,039 % para o óleo de girassol.

A análise do teor de umidade tem uma grande importância para o armazenamento do produto, pois a umidade é uma das causas da alteração hidrolítica, o que, conseqüentemente, está relacionado ao aumento de ácidos graxos livres presentes na amostra, o que diminui a vida útil destes óleos vegetais. Na preparação de biodiesel, altos teores de umidade no óleo podem fazer com que o biodiesel saponifique (ALMEIDA et al., 2013; BELLEVER, ZANOTTO, 2004; CORSINI, JORGE, 2006).

Os valores de massa específica para as amostras BRS G35, SYN 3840 e Embrapa 122 obtidos foram iguais a 0,925 a 20 °C. No trabalho de Santos (2010), a massa específica do óleo de girassol obtida foi de 0,915 – 0,920 (g cm⁻³) a 20 °C, mostrando que os resultados estão coerentes com os observados na literatura. Porém o genótipo alto oleico SYN 39A apresentou massa específica de 0,998 g cm⁻³ e o SYN 3950 0,978 g cm⁻³. Isto ocorreu devido às diferenças de ácidos graxos presente em cada amostra do óleo vegetal como pode ser observado através das cromatografias.

O índice de acidez é muito importante para a classificação do óleo vegetal. Os óleos estudados apresentaram valores menores que 1 mL g⁻¹ podendo ser classificados como óleo extra virgem ou tipo 1. O índice de acidez indica a quantidade de ácidos graxos livres gerados por hidrólise, causando a deterioração do óleo com maior rapidez, ou seja, um elevado índice de acidez aumentam as reações de hidrólise no óleo. Um óleo com índice de acidez maior do que 3 mL g⁻¹ não seria adequado para o consumo humano e também dificultaria o processo de transesterificação, devido à formação de sabão (COSTA, 2006). Para óleos vegetais prensados a frio e não refinados, a ANVISA (2005) considera o valor máximo de 4,0 mg KOH g⁻¹.

Como observado na Tabela 3, os óleos comerciais de soja e girassol, apresentaram valor de índice de acidez muito menor do que para os óleos brutos. Estes resultados indicam que os óleos estudados apresentam boa qualidade, pois o valor do índice de acidez obtido no trabalho de NUNES et. al. (2013), foi de 1,06% e após o refino foi reduzida para 0,06 %.

Segundo Ribeiro e Seravalli (2004), o índice de saponificação é muito importante, pois

por meio deste é possível verificar a qualidade do óleo, podendo determinar a estabilidade e o grau de deterioração dos óleos. Os valores de índice de saponificação devem ser baixos, pois em valores altos existe uma maior probabilidade de formação de sabão. Os valores de índice de saponificação encontrados para todas as amostras foram baixos, mostrando que é baixo o teor de matéria saponificável nestes óleos (CHAVES, 2008). Quanto mais tempo o óleo fica armazenado, maior será o teor de matéria saponificável, o que irá dificultar a reação de transesterificação.

Estas análises servem para verificar se o óleo se encontra apto para sofrer a reação de transesterificação sem ser transformado em sabão, e também para ser fornecido ao consumidor como alimento. A análise dos óleos vegetais mostrou que estes estão aptos para consumo humano e também para a preparação de biodiesel.

5.2.1. Análises cromatográficas dos óleos vegetais

A partir dos cromatogramas (ANEXO 1) das amostras de óleos de girassol foi possível determinar os percentuais dos ácidos graxos presentes. A identidade química dos ácidos graxos foi determinada por espectrometria de massas e os resultados são apresentados nas tabelas 4 a 9.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados dos percentuais de ácidos graxos presentes na amostra de óleo de girassol comercial da marca SALADA®.

Tabela 4. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra de óleo de girassol comercial da marca SALADA®.

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual
COMERCIAL	3	Ácido 9,12 octadecadienóico (Ácido linoléico)	$C_{19}H_{34}O_2$	26,48
	4	Ácido oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	17,23
	5	Ácido esteárico (ácido octadecanóico)	$C_{18}H_{36}O_2$	5,02
	18	Vitamina E	$C_{31}H_{52}O_3$	10,61
	21	Sitosterol	$C_{29}H_{50}O$	9,71

A partir dos resultados da Tabela 4 é possível quantificar e qualificar as substâncias presentes no óleo de girassol comercial. Em maior quantidade está presente o ácido linoleico com 26,48%, seguido do ácido oleico com 17,23%. Comparando-se com análises de composição do óleo de girassol comercial com o que é previsto pela ANVISA, é possível observar que a quantidade de ácido graxo oleico se enquadra na norma que é de 14,0 - 35,0 %, o ácido graxo linoleico se encontra abaixo do valor que seria de 55,0 – 75,0, e para o óleo comercial utilizado foi encontrado valores próximos de 26,48 %, e quantidade de ácido esteárico se encontra na faixa especificada que é de 1,0 – 10,0 % (ANVISA, 1999).

Tabela 5. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra da variedade de óleo de girassol BRS G35.

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
BRS G35	1	Ácido hexadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	4,10
	2	Ácido octadecenóico (oleico)	$C_{19}H_{36}O_2$	90,58
	3	Ácido heptadecanóico	$C_{19}H_{38}O_2$	4,60
	4	Ácido docosanóico	$C_{23}H_{46}O_2$	0,72

Tabela 6. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra da variedade de óleo de girassol SYN 3840.

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual
SYN 3840	1	Ácido tetradecanóico (Ácido mirístico)	$C_{15}H_{30}O_2$	0,075
	2	Ácido pentadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	3,624
	3	Ácido heptadecenóico	$C_{18}H_{34}O_2$	0,027
	4	Ácido 9-cis 11-trans octadecadienóico (Ácido linoléico)	$C_{19}H_{34}O_2$	89,24
	5	Ácido 16 – metil heptadecanóico (heptadecanóico de metila)	$C_{19}H_{38}O_2$	3,88
	6	Ácido cis,trans,trans-9,11,13- octadecatrienóico (Ácido linolênico)	$C_{19}H_{32}O_2$	0,64
	7	Ácido cis,trans,trans-9,11,13- octadecatrienóico (Ácido linolênico)	$C_{19}H_{32}O_2$	0,53
	8	Ácido eicosanóico	$C_{21}H_{42}O_2$	0,36
	9	Ácido docosanóico (Ácido beénico)	$C_{23}H_{46}O_2$	0,99
	10	Ácido tetracosanóico (ácido lignocérico)	$C_{25}H_{50}O_2$	0,17

Tabela 7. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra do genótipo de óleo de girassol Embrapa 122.

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual
Embrapa 122	1	Ácido hexadecenóico	$C_{17}H_{32}O_2$	0,075
	2	Ácido hexadecanóico (Ácido palmítico)	$C_{17}H_{34}O_2$	3,94
	3	Ácido 9,12 octadecadienóico (Ácido linoléico)	$C_{19}H_{34}O_2$	91,34
	4	Ácido heptadecanóico (margárico)	$C_{19}H_{38}O_2$	3,47
	5	Ácido 9 eicosenóico	$C_{21}H_{40}O_2$	0,16
	6	Ácido eicosenóico	$C_{21}H_{42}O_2$	0,34
	7	Ácido 20 heneicosanóico de metila	$C_{23}H_{46}O_2$	0,86

Tabela 8. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra do genótipo de óleo de girassol SYN 39A.

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual
SYN 39A	1	Ácido Octadecanóico (Ácido esteárico)	$C_{18}H_{36}O_2$	0,85
	2	Ácido Octadecinóico	$C_{18}H_{32}O_2$	6,93
	3	Ácido Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	48,60
	4	Ácido Octadecanóico (Ácido esteárico)	$C_{18}H_{36}O_2$	3,03
	9	Vitamina E	$C_{29}H_{50}O_2$	7,28
	12	Sigmasterol	$C_{29}H_{50}O$	20,55

Tabela 9. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra do genótipo de óleo de girassol SYN 3950.

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual
SYN 3950	1	Ácido hexadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	2,44
	2	Ácido octadecenóico (oleico)	$C_{19}H_{36}O_2$	92,11
	3	Ácido 14- metil heptadecanóico	$C_{19}H_{38}O_2$	4,47
	4	Ácido 13-eicosenóico	$C_{21}H_{40}O_2$	0,199
	5	Ácido eicosanóico	$C_{21}H_{42}O_2$	0,275
	6	Ácido 20 heneicosanóico de metila	$C_{23}H_{46}O_2$	0,68

Na Tabela 5 é possível observar que o genótipo BRS G35 apresenta 90,58 % de ácido oleico, 4,60 % de ácido heptadecanóico, 4,10 % de ácido hexadecanóico e 0,72 % de ácido docosanóico, sendo que o genótipo BRS G35 não apresentou as características esperadas para este tipo de óleo, nas próximas sessões poderá ser verificado quanto a estabilidade oxidativa e o índice de iodo.

Na Tabela 6, com o genótipo SYN 3840, temos 9,09 % de ácidos graxos saturados, entre eles estão o ácido mirístico, ácido pentadecanóico, ácido heptadecanóico, ácido eicosanóico, ácido docosanóico e ácido tetracosanóico, 89,24 % de ácido linoleico, e 1,17 % de ácido linolênico, sendo possível verificar que este genótipo apresenta uma grande quantidade de ácidos graxos poliinsaturados.

Os resultados do cromatograma do genótipo Embrapa 122 pode ser visto na Tabela 7, sendo que este apresenta 91,34 % de ácido linoleico, 0,075 % de ácido hexadecanóico, 0,5 % de ácido eicosanóico e 8,26 % de ácidos graxos saturados, dentre eles, o ácido palmítico, margárico e heneicosanóico.

Na Tabela 8 é possível avaliar a composição do óleo de girassol alto oleico, do genótipo SYN 39A, na qual apresenta 48,60 % de ácido oleico, 8,33 % de ácido esteárico, 6,93 % de ácido octadecanóico, 7,28 % da Vitamina E e 20,55% de Sigmasterol que é um fitoesterol presente no óleo vegetal, de maneira que confirma que esta amostra apresenta maior quantidade de ácido oleico em relação aos outros genótipos.

O genótipo SYN 3950 alto oleico pode ser analisado através da Tabela 9, visto que este apresenta 92,11 % de ácido oleico e 7,87 % de outros ácidos saturados, tais como, palmítico, heptadecanóico, eicosanóico e o heneicosanóico de metila, confirmando que o óleo SYN 3950 apresenta maior teor de ácido oleico em comparação com os óleos convencionais.

Comparando-se os óleos do tipo convencional (SYN 3840 e Embrapa 122), é possível observar que apresentam grandes quantidades de ácido linoleico como era esperado para este tipo de óleo. O BRS G35 na cromatografia apresentou quantidades 18,66 % de ácido oleico e 36,31 % de ácido esteárico (saturado), o que não era esperado para este tipo de óleo. Os óleos do tipo alto oleico (SYN 39A e SYN 3950) apresentaram maior teor de ácido graxo oleico em sua composição, sendo estas características avaliadas nas próximas sessões, com o índice de iodo e estabilidade oxidativa.

5.2.2. Índice de Iodo

Na Tabela 10 é possível avaliar o índice de iodo dos óleos vegetais.

Tabela 10. Valores do índice de iodo para os óleos vegetais.

AMOSTRAS	Índice de iodo (mL/g) (SMAOFD 2.205)
BRS G35	85,5±4,122
SYN 3840	115,1±15,990
Embrapa 122	99,84±6,653
SYN 3950	77,41±3,669
Óleo de Soja	87,40±19,163
Óleo de Girassol	113,9±11,037

O índice de iodo mede o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos óleos. Na Tabela 10 estão apresentados os valores de índice de iodo das amostras mostrando que o óleo alto oleico SYN 3950 apresentou os menores valores de índice de iodo, seguido do BRS G35 e do óleo de soja comercial, sendo que maiores valores de índice de iodo foram para o SYN 3840 e o óleo de girassol comercial. Segundo Mendonça *et. al.* (2008), quanto maior as insaturações de um ácido graxo, maior será a absorção de iodo e maior será seu índice de iodo. Comprovando-se que o óleo alto oleico SYN 3950 possui menores insaturações, como foi observado nos resultados de cromatografia. Segundo a ANVISA (1999) o valor de índice de iodo para o óleo de girassol comercial deve ficar entre 110-143 g I₂/100g, mostrando que o óleo de girassol comercial se enquadra nestes valores de referência e para o óleo de soja deve ser em torno de 120-143 g I₂/100g .

Os índices de iodo das amostras de óleo de girassol confirmam os dados de composição de ácidos graxos saturados e insaturados das amostras dos genótipos de óleo de girassol do tipo normal e alto oleico (conforme pode ser observado por meio das análises cromatográficas e de espectrometria de massas). As amostras de óleo vegetal que contém maiores insaturações tais como os genótipos SYN 3840 e Embrapa 122 apresentaram índice de iodo alto e a amostra SYN 3950 apresentou baixo índice de iodo e um alto teor de ácidos graxos monoinsaturados (ác. oléico).

5.2.3. Estabilidade Oxidativa dos óleos vegetais do tipo convencional e alto oleico.

Na Figura 18 e na Tabela 11 são apresentados a curva de estabilidade oxidativa e o período de indução do óleo vegetal de girassol, à temperatura de 110 °C.

Tabela 11. Período de indução dos óleos vegetais de genótipos de girassol.

Amostras	Período de indução (horas)
BRS G35	2,74 ± 0,02
SYN 3840	3,26 ± 0,16
Embrapa 122	3,96 ± 0,13
SYN 3950	41,52 ± 3,97
SYN 39 A	7,90 ± 0,33

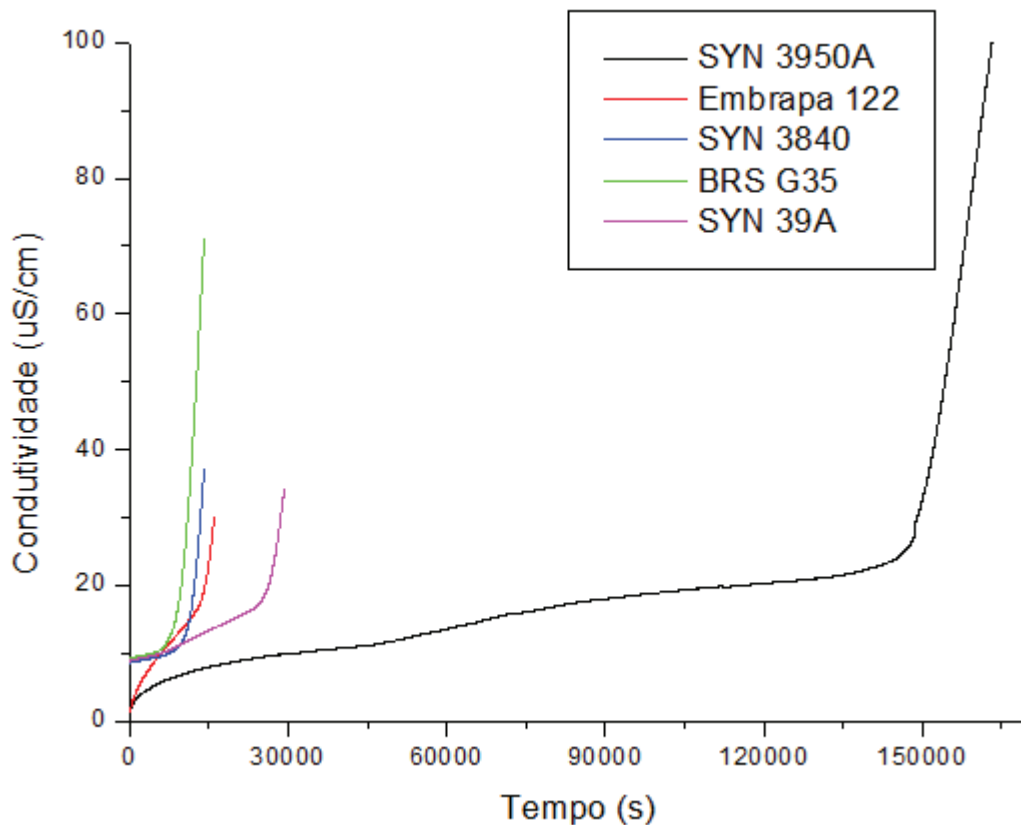


Figura 18. Curvas de Estabilidade Oxidativa (110 °C) para os óleos correspondentes aos genótipos de girassol do tipo convencional (Embrapa122, SYN3840 e BRS G35) e para os genótipos do tipo alto oleico (SYN3950 e SYN 39A).

O período de indução indica o tempo em horas em que o óleo resiste ao processo de oxidação que é evidenciado pelo aumento brusco da condutividade, ou seja, é realizada uma

oxidação acelerada a fim de avaliar a estabilidade oxidativa.

A estabilidade oxidativa dos óleos se relaciona ao grau de insaturação e também à presença de antioxidantes naturais e/ou sintéticos. Os baixos valores obtidos se devem ao grau de insaturação da amostra, pois o óleo de girassol possui uma grande quantidade de ácido linoléico, o que causa esta diminuição da estabilidade oxidativa.

Os óleos de girassol do tipo convencional BRS G35, Embrapa 122 e o SYN 3840 apresentaram resultados de estabilidade oxidativa próximos ao da literatura, como no trabalho de Antoniassi (2001) que obteve estabilidade oxidativa utilizando o método Rancimat a 110 °C por um período de 4,55 h para o óleo refinado de girassol, a estabilidade oxidativa deste trabalho foi menor devido o uso do óleo vegetal bruto.

Comparando-se os resultados de estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, pode-se observar que as amostras do tipo alto oleico (SYN 39A e SYN 3950) apresentaram maiores valores de estabilidade oxidativa do que o óleo de girassol do tipo convencional, devido ao primeiro possuir uma maior quantidade de ácido graxo oleico (C18:1) em relação ao óleo de girassol convencional que possui uma maior quantidade de ácido graxo linoléico (C18:2). Quanto maior for o grau de insaturação da amostra, mais baixa se torna sua estabilidade oxidativa, esta quantidade de insaturação pode ser confirmada a partir do índice de iodo e dos resultados de cromatografia e espectrometria de massas.

5.3. Estabilidade oxidativa do óleo de soja comercial x óleo de girassol comercial

Na Figura 19 e na Tabela 12 são apresentados a curva de estabilidade oxidativa e o período de indução das amostras de óleo de soja comercial e do óleo de girassol comercial, à temperatura de 110 °C.

Tabela 12. Período de indução do óleo de soja comercial x óleo de girassol comercial

Amostras	Período de indução (horas)
Óleo de Soja	11,55 h
Óleo de Girassol	4,90 h

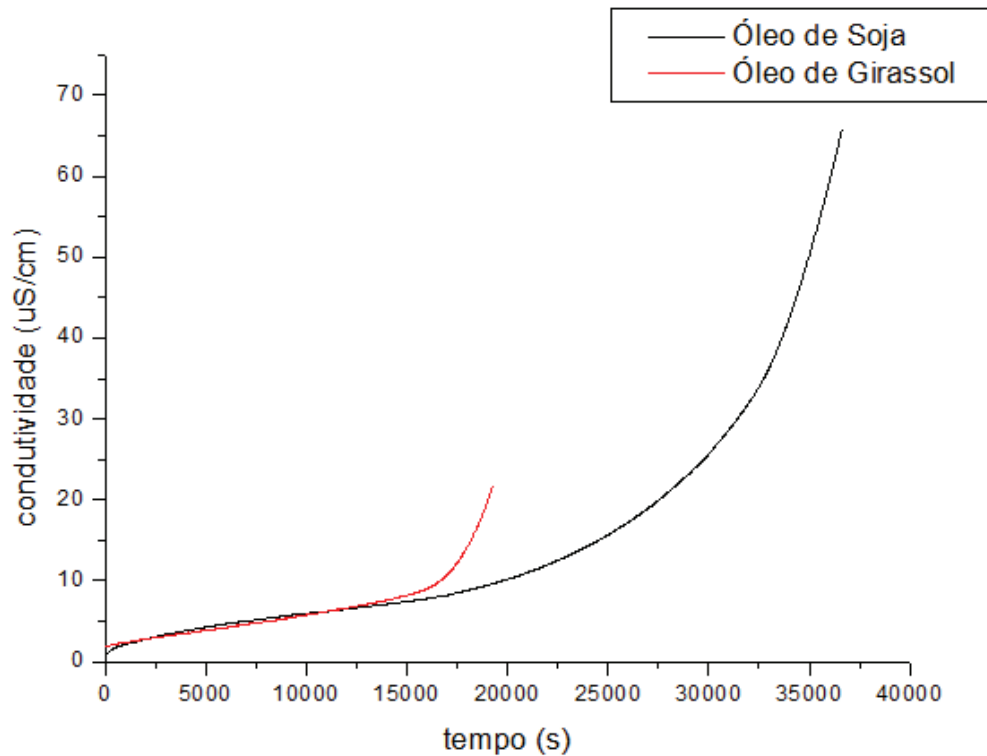


Figura 19. Curvas de estabilidade oxidativa (110 °C) do óleo de girassol x óleo de soja.

Através da Tabela 12 e da Figura 19, pode-se observar quanto à estabilidade oxidativa que o tipo óleo comercial de soja apresentou maiores valores do que o óleo de girassol comercial, devido a grande quantidade de insaturações que o óleo de girassol possui. Quanto maior for o grau de insaturação da amostra, mais baixa se torna sua estabilidade oxidativa (MASUCHI et al., 2008)

5.4. Preparação do Biodiesel

5.4.1. Caracterização do biodiesel para a condição metanol:óleo 6:1

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas do biodiesel para pH e massa específica, de acordo com as normas recomendadas (ANP, 2012).

Tabela 13. Medidas de pH, massa específica, cor e aspecto do biodiesel de três genótipos do tipo convencional e um genótipo do tipo alto oleico.

Genótipos	pH (NBR 10891)	Massa Específica(g cm ⁻³) (NBR 7148)	Cor e aspecto
BRS G35	5,0	0,883	L.I.I
SYN 3840	7,0	0,884	L.I.I
Embrapa 122	7,0	0,877	L.I.I
SYN 39A	5,0	0,859	L.I.I

O pH inicial de todas as amostras após a reação de transesterificação do óleo encontrava-se em torno de 10, sendo que este deve ficar entre 5 e 7 de acordo com as normas especificadas pela ANP (NBR 10891). Após as etapas de purificação realizadas, a fim de retirar excesso de reagentes ou impurezas presentes na amostra, observa-se que houve uma diminuição do pH do mesmo, mostrando que havia excesso de catalisador e/ou reagente na amostra.

Segundo Lôbo e Ferreira (2009), a massa específica do biodiesel está ligada com sua estrutura molecular, dependendo da composição do óleo vegetal utilizado para a preparação do biodiesel. A norma ASTM não considera a massa específica como um padrão de qualidade. Os valores de massa específica estabelecidos pela União Européia ficam em torno de 0,800 a 0,900 (g cm^{-3}), mostrando que os resultados obtidos neste trabalho estão dentre os padrões, como visto na Tabela 13. A ANP exige que os valores da densidade do biodiesel devam estar entre 0,800 a 0,900 g cm^{-3} , o que foi obtido por todas as amostras acima (GALLINA et al., 2011). A cor e aspecto de todas as amostras mostraram-se límpida e isenta de impurezas.

5.4.2. Cromatografia e ésteres presentes nos biodieseis na proporção 6:1 (metanol:óleo)

A partir dos cromatogramas (ANEXO 2) dos biodieseis obtidos na proporção 6:1 (metanol:óleo), relacionadas aos genótipos BRS G35, SYN 3840 e SYN 39A foi possível determinar os percentuais dos ésteres metílicos presentes. A identidade química dos ésteres foi determinada por espectrometria de massas e os resultados são apresentados nas tabelas 14 a 16.

Tabela 14 Percentuais de ésteres metílicos presentes na amostra de biodiesel do genótipo BRS G35.

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
BRS G35	1	Metil éster pentadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	3,31
	2	Metil éster octadecadienóico (metil éster linoleico)	$C_{19}H_{34}O_2$	45,66
	3	Metil éster Octadecenóico (metil éster oleico)	$C_{19}H_{36}O_2$	22,39
	4	Metil éster Octadecenóico (metil éster oleico)	$C_{19}H_{36}O_2$	0,41
	5	Metil éster Octadecanóico	$C_{19}H_{38}O_2$	2,03
	6	Ácido oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	23,78
	7	Ácido oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	1,34
	8	Metil éster pentadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	0,76
	9	Metil éster pentadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	0,33
TOTAL				74,89

Tabela 15. Percentuais de ésteres metílicos presentes na amostra de biodiesel do genótipo SYN 3840.

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
SYN 3840	1	Metil éster pentadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	4,99
	2	Metil éster octadecadienóico (metil éster linoleico)	$C_{19}H_{34}O_2$	63,70
	3	Metil éster Octadecenóico (metil éster oleico)	$C_{19}H_{36}O_2$	22,43
	4	Metil éster Pentadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	3,28
TOTAL				94,40

Tabela 16. Percentuais de ésteres metílicos presentes na amostra de biodiesel do genótipo SYN 39A (alto oleico).

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
SYN 39A	1	Metil éster pentadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	3,16
	2	Metil éster octadienóico	$C_{19}H_{34}O_2$	8,58
	3	Metil éster Octadecenóico (metil éster oleico)	$C_{19}H_{36}O_2$	76,63
	4	Metil éster Pentadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	4,07
	5	Ácido oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	7,55
TOTAL				92,94

Os resultados mostraram que a condição de preparação do biodiesel na proporção metanol:óleo 6:1 e 1% de catalisador não foi eficiente para o processo de transesterificação, pois os valores de percentual de ésteres metílicos ficou abaixo de 96,5 %, inferior às especificações da ANP. O genótipo SYN 39A apresentou 92,94 % de ésteres metílicos, SYN 3840 com 94,40 % e BRS G35 com 74,89 % de ésteres metílicos, visto que nos cromatogramas foi possível visualizar a presença de ácido graxo oleico na amostra, que não foi transesterificado.

A ANP especifica que a quantidade de ésteres tem de ser maior do que 96,5%, porém os resultados obtidos foram menores do que os previstos pela norma, o que fez necessária a investigação de uma nova condição de obtenção do biodiesel, e os resultados serão apresentados e discutidos na próxima sessão.

5.4.3. Estabilidade oxidativa para a condição 6:1 (metanol:óleo)

Na Figura 20 é apresentada a curva de estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de girassol, à temperatura de 110 °C.

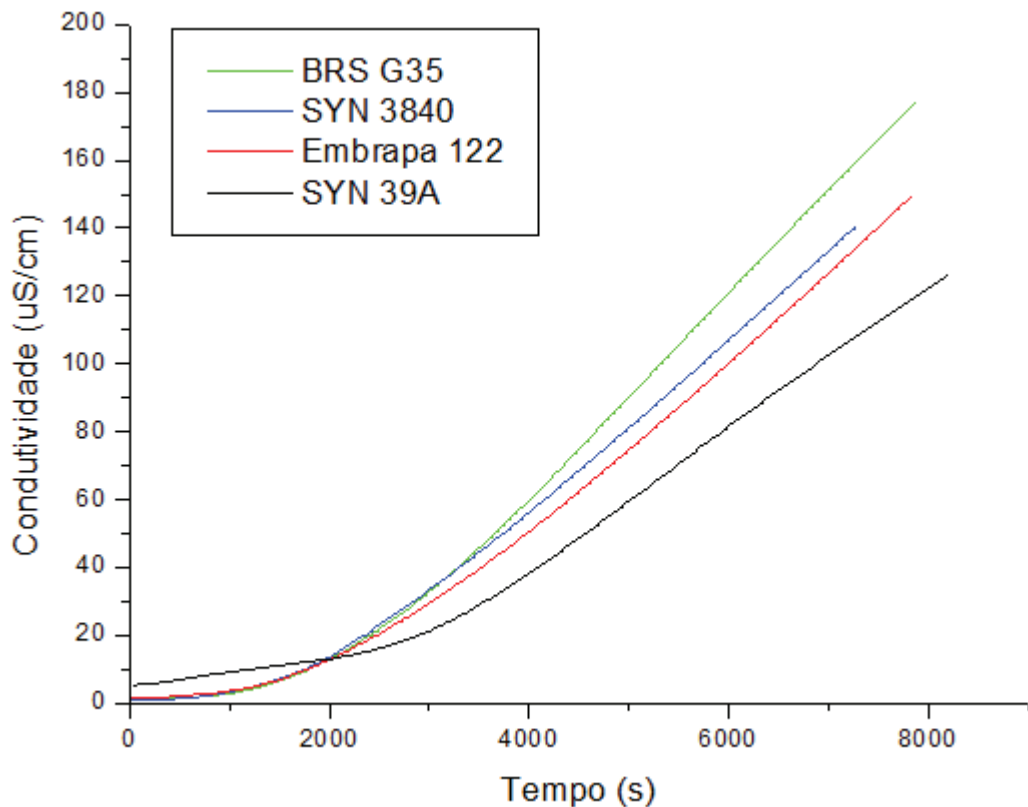


Figura 20. Curvas de estabilidade oxidativa (110 °C) do biodiesel de óleo de girassol na condição 6:1 (metanol:óleo).

Na Tabela 17 são apresentados os valores do período de indução para as amostras do biodiesel de girassol na condição 6:1.

Tabela 17. Período de indução obtido pelo método Rancimat.

Amostra	Período de indução (horas)
BRS G35	0,59
SYN 3840	0,49
Embrapa 122	0,44
SYN 39A	1,21

A partir da Tabela 17 e da Figura 20 é possível avaliar o período de indução das amostras de biodiesel na proporção 6:1.

Comparando-se os resultados de estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel, pode-se observar que o biodiesel do óleo de girassol do genótipo SYN 39A (alto oleico), apresentou maiores valores de estabilidade oxidativa do que as amostras de biodiesel convencional (BRS G35, SYN 3840 e Embrapa 122). E essa diferença se dá à quantidade de

insaturações que o óleo de girassol possui. Quanto maior for o grau de insaturação da amostra, mais baixa se torna sua estabilidade oxidativa, mostrando porque o genótipo alto oleico é mais resistente a oxidação.

5.5. Preparação do biodiesel de óleo de girassol comercial 12:1 (metanol:óleo)

5.5.1. Cromatografia e ésteres presentes nos biodieseis na proporção (metanol:óleo) 12:1

A partir dos cromatogramas (ANEXO 3) obteve-se o percentual dos ésteres metílicos presentes nas amostras do biodiesel do óleo comercial de girassol preparado na proporção (metanol:óleo) 12:1. Adicionalmente, com os dados de espectrometria de massas, foram obtidas as fórmulas moleculares dos referidos ésteres e os resultados estão apresentados nas Tabelas 18 a 21.

Tabela 18. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra de biodiesel do óleo comercial de girassol na proporção 12:1 e catalisador 1%.

Catalisador	Pico	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
1% de KOH	1	Metil éster hexadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	5,16
	2	Metil éster 9,12 octadecadienóico (linoleico)	$C_{19}H_{34}O_2$	46,73
	3	Metil éster 10octadecenóico (oleico)	$C_{19}H_{36}O_2$	43,86
	5	Metil éster eicosanóico	$C_{21}H_{42}O_2$	0,16
	7	Metil éster heptacosanóico	$C_{28}H_{56}O_2$	0,15
TOTAL				96,06

Tabela 19. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra de biodiesel do óleo comercial de girassol na proporção 12:1 e catalisador 1,5 %.

Catalisador	Pico	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
1,5% de KOH	1	Metil éster hexadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	5,24
	2	Metil éster 9,12 octadecadienóico (linoleico)	$C_{19}H_{34}O_2$	47,72
	3	Metil éster 10octadecenóico (oleico)	$C_{19}H_{36}O_2$	43,29
	4	Metil éster octadecanoato	$C_{19}H_{34}O_2$	3,25
	5	Metil éster decosanóico	$C_{23}H_{46}O_2$	0,49
TOTAL				99,99

Tabela 20. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra de biodiesel do óleo comercial de girassol na proporção 12:1 e catalisador 2%.

Catalisador	Pico	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
2% de KOH	1	Metil éster hexadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	2,93
	2	Metil éster 9,12 octadecadienóico (linoleico)	$C_{19}H_{34}O_2$	45,70
	3	Metil éster 10octadecenóico (oleico)	$C_{19}H_{36}O_2$	48,89
	4	Metil éster octadecanóico	$C_{19}H_{38}O_2$	2,48
TOTAL				100,00

Tabela 21. Percentuais de ácidos graxos presentes na amostra de biodiesel do óleo comercial de girassol na proporção 12:1 e catalisador 2,5%.

Catalisador	Pico	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
2,5 % de KOH	1	Metil éster hexadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	3,41
	2	Metil éster 9,12 octadecadienóico (linoleico)	$C_{19}H_{34}O_2$	45,87
	3	Metil éster 10octadecenóico (oleico)	$C_{19}H_{36}O_2$	47,68
	4	Metil éster octadecanóico	$C_{19}H_{38}O_2$	3,04
TOTAL				100,00

Como citado anteriormente, a ANP prevê que a quantidade de ésteres deve estar igual ou maior a 96,5%. Os resultados apresentados nas Tabelas 18 a 21 indicam que a amostra do biodiesel com 1,0 % de catalisador atingiu 96,06% ficando abaixo do esperado. Já a amostra de 1,5 % de catalisador apresentou 99,99% de ésteres metílicos e as amostras de 2,0 e 2,5 % de catalisador apresentaram 100,0%.

A partir dos resultados apresentados com a variação da proporção de catalisador, foi selecionada para preparação das amostras de biodiesel das variedades de óleo de girassol estudadas, utilizando-se de 1,5 % de catalisador e proporção 12:1 (metanol:óleo) e os resultados serão apresentados na próxima sessão.

5.6. Caracterização do biodiesel dos genótipos na condição 12:1 (metanol:óleo)

Na Tabela 22 apresenta-se os resultados das análises físico-químicas do biodiesel para pH, massa específica e índice de acidez, de acordo com as normas recomendadas (ANP, 2012).

Tabela 22. Medidas de pH e massa específica do biodiesel de três genótipos do tipo convencional e um genótipo do tipo alto oleico (SYN 3950).

Genótipos	pH (NBR 10891)	Massa Específica (g/cm ³) (NBR 7148)	Índice de Acidez	Cor e Aspecto
BRS G35	7,0	0,860	0,140±0,021	L.I.I
SYN 3840	7,0	0,893	0,083±0,016	L.I.I
Embrapa 122	7,0	0,889	0,114±0,011	L.I.I
SYN 3950	6,0	0,863	0,028±0,018	L.I.I

O pH inicial de todas as amostras após a reação de transesterificação do biodiesel, antes da purificação, encontrava-se em torno de 10, sendo que este deve ficar em torno de pH 5 à 7 de acordo com as normas especificadas pela ANP (NBR 10891). Observa-se que os valores de pH obtidos experimentalmente se encontram de acordo com a norma após a lavagem e neutralização.

Os valores de massa específica estabelecidos pela União Européia estão em torno de 0,800 a 0,900 (g cm⁻³), mostrando que os resultados obtidos neste trabalho estão dentre os padrões. A ANP determina que os valores da densidade do biodiesel devam ficar entre 0,800 a 0,900 g cm⁻³, o que foi obtido por todas as amostras.

A análise do índice de acidez de um biodiesel apresenta grande importância, pois uma elevada acidez prejudica os componentes metálicos do motor, aumentando a taxa de corrosão dos mesmos. Na Tabela 23 é possível observar que os valores de acidez para todas as amostras foram baixos, o que nos mostra que estes biodieseis são pouco corrosivos aos componentes metálicos (OLIVEIRA *et. al*, 2012b). Os valores encontrados estão dentre os especificados pela ANP na qual o índice de acidez máximo deve ser de 0,5 mL g⁻¹. Em relação a cor e aspecto das amostras, todas elas se mostraram límpidas e isentas de impurezas (LII).

5.6.1. Cromatografia e ésteres presentes nos biodieseis na proporção (metanol:óleo) 12:1 e 1,5 % de catalisador

A partir dos cromatogramas (ANEXO 4) obteve-se o percentual dos ésteres metílicos presentes nas amostras do biodiesel do óleo de girassol dos genótipos BRS G35, SYN 3840, Embrapa 122 e SYN 3950 (alto oleico) na proporção 12:1 (metanol:óleo) e 1,5 % de catalisador. A identidade química dos ésteres metílicos foi determinada por espectrometria de massas e os resultados são apresentados nas tabelas 23 a 26.

A análise dos resultados apresentados nas referidas tabelas demonstra que todas as amostras apresentaram valores em percentuais de ésteres metílicos acima dos valores exigidos pela ANP.

Tabela 23. Percentuais de ésteres metílicos presentes no biodiesel do genótipo BRS G35.

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
BRS G35	1	Metil éster hexadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	4,10
	2	Metil éster octadecenóico (oleico)	$C_{19}H_{36}O_2$	90,58
	3	Metil 16-metil heptadecanóico	$C_{19}H_{38}O_2$	4,60
	4	Metil éster docosanóico	$C_{23}H_{46}O_2$	0,72
TOTAL				100,0

Tabela 24. Percentuais de ésteres metílicos presentes no biodiesel do genótipo SYN 3840.

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
SYN 3840	1	Metil tetradecanóico (mirístico)	$C_{15}H_{30}O_2$	0,075
	2	Metil pentadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	3,624
	3	Metil heptadecenóico (margárico)	$C_{18}H_{34}O_2$	0,027
	4	Metil 9-cis 11-trans octadecadienóico (linoleico)	$C_{19}H_{34}O_2$	89,24
	5	Metil 16 – metil heptadecanóico (margárico)	$C_{19}H_{38}O_2$	3,88
	6	Metil-9-cis-11-trans, 13 trans- octadecatrienóico (linolênico)	$C_{19}H_{32}O_2$	0,64
	7	Metil-9-cis-11-trans, 13 trans- octadecatrienóico (linolênico)	$C_{19}H_{32}O_2$	0,53
	8	Ácido eicosanóico	$C_{21}H_{42}O_2$	0,36
	9	Metil éster docosanóico (beénico)	$C_{23}H_{46}O_2$	0,99
	10	Metil éster tetracosanóico	$C_{25}H_{50}O_2$	0,17
TOTAL				99,54

Tabela 25. Percentuais de ésteres metílicos presentes no biodiesel do genótipo Embrapa 122.

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
Embrapa 122	1	Metil éster hexadecenóico	$C_{17}H_{32}O_2$	0,07
	2	Metil éster hexadecanóico (palmítico)	$C_{17}H_{34}O_2$	3,94
	3	Metil éster 9,12 octadecadienóico (linoleico)	$C_{19}H_{34}O_2$	91,32
	4	Metil éster heptadecanóico (margárico)	$C_{19}H_{38}O_2$	3,47
	5	Metil éster 9 eicosenóico	$C_{21}H_{40}O_2$	0,16
	6	Metil éster eicosenóico	$C_{21}H_{42}O_2$	0,33
	7	Metil éster 20- metil heneicosanóico	$C_{23}H_{46}O_2$	0,85
TOTAL				100,0

Tabela 26. Percentuais de ésteres metílicos presentes no biodiesel do genótipo SYN 3950.

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
SYN 3950	1	Metil éster hexadecanóico (palmítico)	$C_{17}H_{34}O_2$	2,44
	2	Metil éster octadecenóico (oleico)	$C_{19}H_{36}O_2$	92,10
	3	Metil éster 14- metil heptadecanóico (margárico)	$C_{19}H_{38}O_2$	4,47
	4	Metil-13-eicosenóico	$C_{21}H_{40}O_2$	0,19
	5	Metil éster eicosanóico	$C_{21}H_{42}O_2$	0,27
	6	Metil-20-Metil hexeicosanóico	$C_{23}H_{46}O_2$	0,68
TOTAL				100,0

Através das tabelas com a composição em ésteres metílicos das amostras de biodiesel, foi possível avaliar a quantidade de ácidos graxos insaturados presentes em cada genótipo.

Comparando os ésteres metílicos das amostras de biodiesel obtido na proporção 12:1 é possível observar que a amostra alto oleica SYN 3950 (Tabela 30) apresenta 92,10 % de metil éster oleico e 7,56 % de metil ésteres saturados entre eles, o palmítico e o margárico, portanto apresenta menor teor de insaturações em sua composição.

5.6.2. Índice de iodo para o biodiesel dos genótipos na condição 12:1 e catalisador 1,5 %

A Tabela 28 mostra os valores do índice de iodo das amostras de biodiesel na condição (metanol:óleo) 12:1 e catalisador 1,5 %.

Tabela 27. Valores de índice de iodo para amostra de Biodiesel.

Amostra	Índice de Iodo EN 14214
SYN 3950	71,78±0,289
BRS G35	105,1±0,714
SYN 3840	100,3±3,379
Embrapa122	101,0±7,212

Na Tabela 28 observam-se os valores do índice de iodo para as amostras de biodiesel. Os resultados indicam que a amostra do tipo alto oleico SYN 3950 apresentou os menores valores em relação às amostras do tipo convencional (BRS G35, SYN 3840 e Embrapa 122). Isto indica que a amostra alto oleica SYN 3950 possui menores insaturações em relação as outras amostras. Porém, os valores observados para todas as amostras estão de acordo com a norma EN 14214 que aceita como valor máximo 120 g I₂/100 g. Os resultados de índice de iodo estão de acordo com os resultados de cromatografia, confirmando que o genótipo SYN 3950 (alto oleico) possui menores insaturações e maior quantidade de metil éster oleico em relação aos outros genótipos convencionais.

5.6.3) Estabilidade oxidativa do biodiesel dos genótipos na condição metanol:óleo 12:1 e catalisador 1,5 %

Na figura 21 é apresentada a curva de estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol à temperatura de 110 °C, como previsto na norma EN 14112.

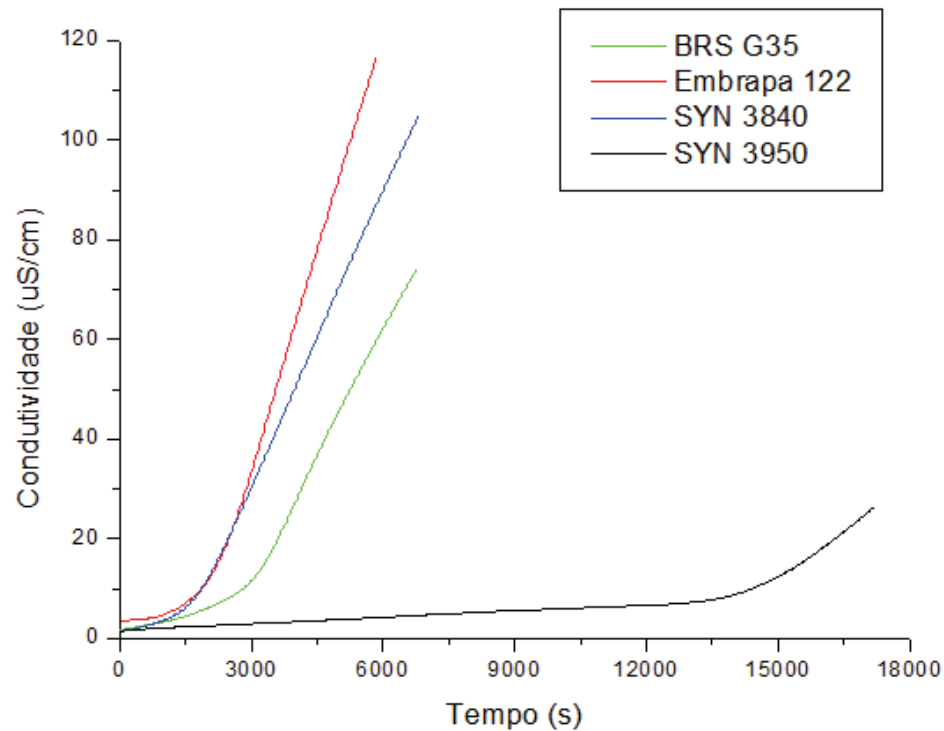


Figura 21. Curvas de Estabilidade Oxidativa (110 °C) do biodiesel para os genótipos de girassol do tipo convencional (Embrapa122, SYN3840 e BRS G35) e para o genótipo do tipo alto oleico (SYN3950).

Na Tabela 29 são apresentados os valores do período de indução para as amostras do biodiesel de girassol na condição metanol:óleo 12:1 e 1,5 % de catalisador.

Tabela 28. Período de indução por oxidação acelerada pelo método Rancimat do biodiesel de óleo de girassol.

Amostra	Período de indução (horas)
BRS G35	0,95
SYN 3840	0,84
Embrapa 122	0,64
SYN 3950	5,11

As amostras do biodiesel submetidas ao ensaio de estabilidade oxidativa não atenderam à especificação da ANP, em que o biodiesel deve resistir por pelo menos 6 horas,

como pode ser observado na Tabela 29. Porém, segundo Masuchiet al., (2008) a estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol é baixa, sendo estas características referentes a matéria prima para obtenção do biodiesel. Os baixos valores de tempo de indução obtidos para o biodiesel de óleo de girassol se devem ao grau de insaturação da amostra, pois o óleo de girassol possui uma grande quantidade de ácido linoleico.

A ANP especifica que a estabilidade oxidativa deve apresentar o valor mínimo de 6 horas para o biodiesel com antioxidante. O biodiesel da variedade SYN 3950 apresentou um tempo de indução de 5,11 horas, que é muito próximo às 6 horas da especificação. Ressalta-se que a este biodiesel não foi adicionado antioxidantes, sugerindo que a variedade auto oléica é adequada para a obtenção de biodiesel.

5.7. Rendimento da reação

A Tabela 30 mostra os rendimentos (%) da reação de transesterificação do biodiesel nas proporções metanol:óleo e de catalisador estudadas.

Tabela 29. Rendimento (%) da reação de transesterificação do biodiesel.

AMOSTRA	RENDIMENTO (%)	Metanol:óleo	KOH (%)
BRS G35	51,68%	6:1	1
SYN 3840	62,60%		
SYN 39A	55,04%		
Óleo de girassol comercial	84,47	12:1	1
	87,75		1,5
	62,25		2
	60,49		2,5
BRS G35	64,22%	12:1	1,5
SYN 3840	83,24%		
Embrapa 122	82,68%		
SYN 3950	85,03%		

Os resultados de rendimento demonstram a influência do catalisador na reação de transesterificação, pois menores rendimentos foram obtidos com o aumento da quantidade de catalisador para o óleo de girassol comercial. Tal resultado está relacionado à competição com reações paralelas à transesterificação tal como a de saponificação. Observa-se que a quantidade de catalisador que apresentou maior rendimento foi a de 1,5 % para a proporção de 12:1, indicando ser a melhor condição. Estes resultados estão de acordo com os resultados de cromatografia.

Adicionalmente, pode ser observado que para a amostra de biodiesel do óleo BRS G35 o rendimento foi o menor entre os obtidos para a concentração de 1,5 % de KOH. Tal resultado pode ser explicado pela presença de sitosterol neste óleo, pois esta substância não é transesterificável.

A Greening Schools's relata que o rendimento para a transesterificação deve ser de 91,7 %, ou seja, para cada 1200 Kg de óleo devem obtidos 1100 Kg de biodiesel. Os resultados obtidos neste trabalho estão próximos aos da literatura.

5.8. Antioxidantes

5.8.1. Estabilidade oxidativa do biodiesel com adição de Benzotriazol como antioxidante na proporção 6:1

Para a adição do Benzotriazol como antioxidante, foram escolhidos os óleos de girassol dos genótipos SYN 3840, SYN 39A e BRS G35, pois estas variedades apresentaram os piores resultados de estabilidade oxidativa. Os resultados são apresentados nas figuras 22, 23 e 24 e na tabela 31.

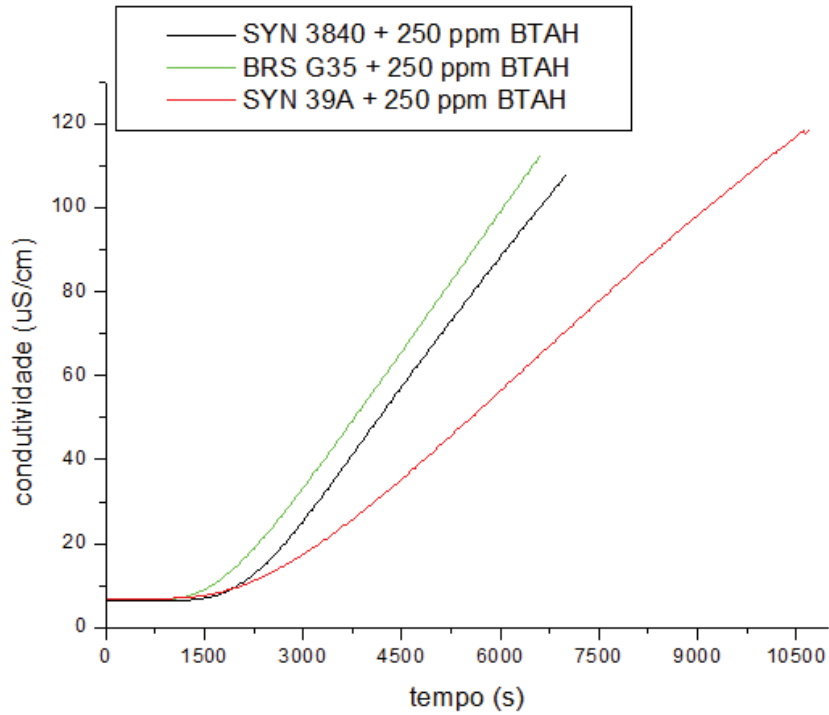


Figura 22. Curvas de Estabilidade Oxidativa (110 °C) do biodiesel para os genótipos de girassol do tipo convencional (SYN3840 e BRS G35) e para o genótipo do tipo alto oleico (SYN39A) com adição de 250 ppm de Benzotriazol (BTAH).

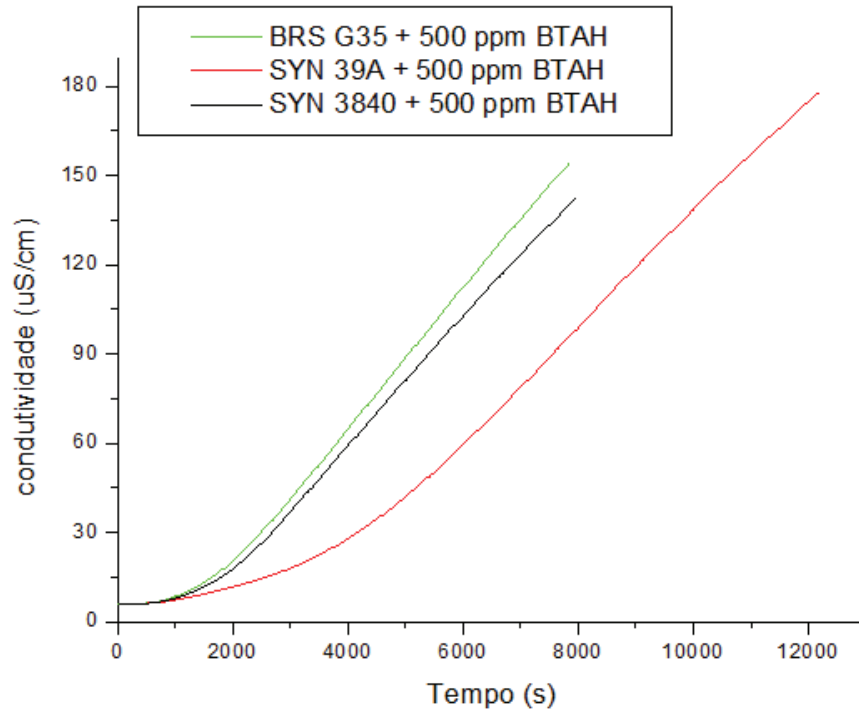


Figura 23. Curvas de Estabilidade Oxidativa (110 °C) do biodiesel para os genótipos de girassol do tipo convencional (SYN3840 e BRS G35) e para o genótipo do tipo alto oleico (SYN39A) com adição de 500 ppm de Benzotriazol (BTAH).

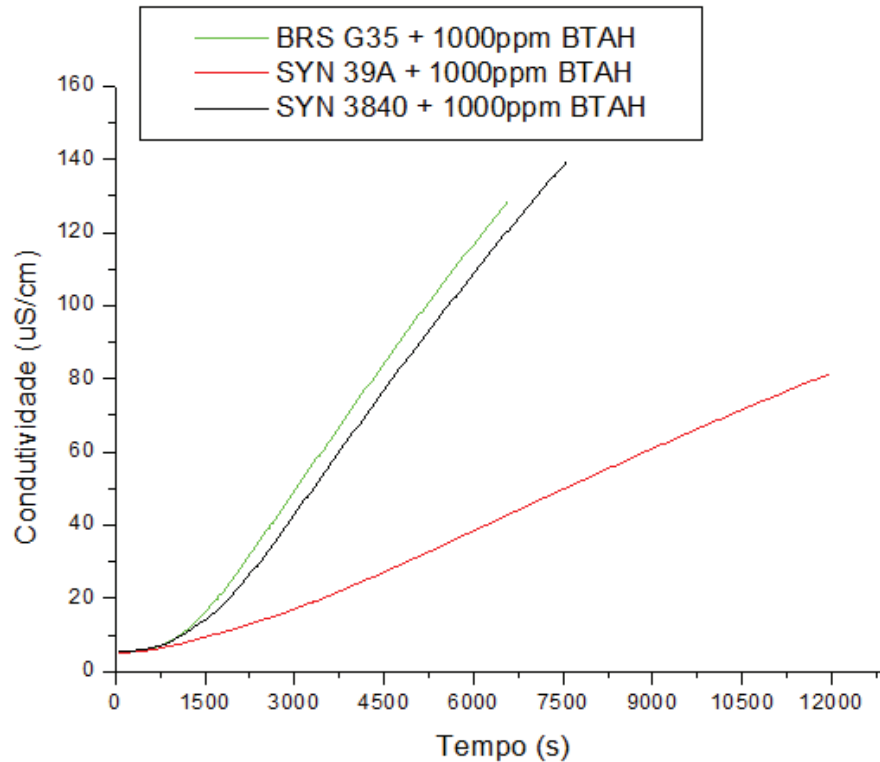


Figura 24. Curvas de Estabilidade Oxidativa (110 °C) do biodiesel para os genótipos de girassol do tipo convencional (SYN3840 e BRS G35) e para o genótipo do tipo alto oleico (SYN39A) com adição de 1000 ppm de Benzotriazol (BTAH).

Tabela 30. Período de indução por oxidação acelerada pelo método Rancimat para as amostras de biodiesel contendo BTAH.

[BTAH]	Biodiesel	Período de indução com BTAH (horas)
250 ppm	BRS G35	0,39h
	SYN 39 A	0,48h
	SYN 3840	0,50h
500 ppm	BRS G35	0,29h
	SYN 39 A	0,99h
	SYN 3840	0,54h
1000 ppm	BRS G35	0,21h
	SYN 39 A	0,15h
	SYN 3840	0,19h

A partir da Tabela 31 e das Figuras 22, 23 e 24, comparando os resultados com seus respectivos biodieseis sem antioxidantes (Tabela 31 e Figura 21), é possível observar que o

Benzotriazol nas concentrações de 250, 500 e 1000 ppm, não apresentou comportamento de substâncias antioxidantes, pois o efeito causado no biodiesel foi contrário àquele esperado no início do trabalho, ou seja, ao invés de aumentar a estabilidade oxidativa das amostras, acelerou o processo oxidativo das amostras (INGREDIENTS, 2009; CASTELO-BRANCO, TORRES, 2011; CERQUEIRA et al.; 2007)

5.8.2. Estabilidade oxidativa com adição de Vitamina E como antioxidante

Na Figura 30 estão as curvas de estabilidade oxidativa do biodiesel com adição de vitamina E nas concentrações de 500, 1000 e 1500 ppm.

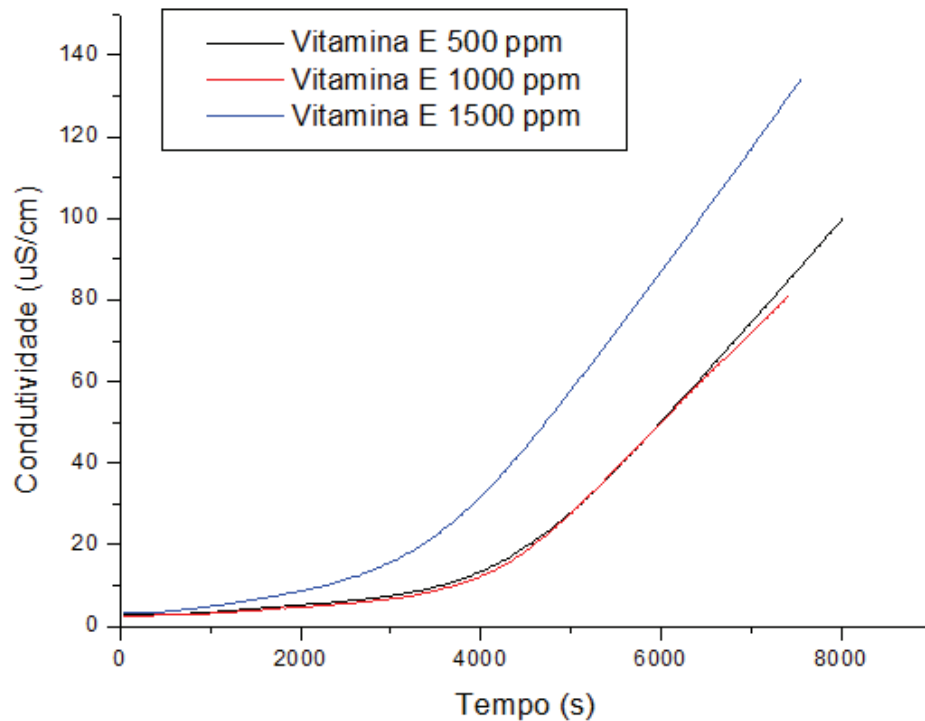


Figura 25. Curvas de estabilidade oxidativa (110 °C) do biodiesel de óleo de girassol comercial com adição de 500, 1000 e 1500 ppm de Vitamina E como antioxidante.

Na Figura 31 são apresentadas as curvas de estabilidade oxidativa do biodiesel após adição da vitamina E, nas concentrações de 7, 8 e 9 %.

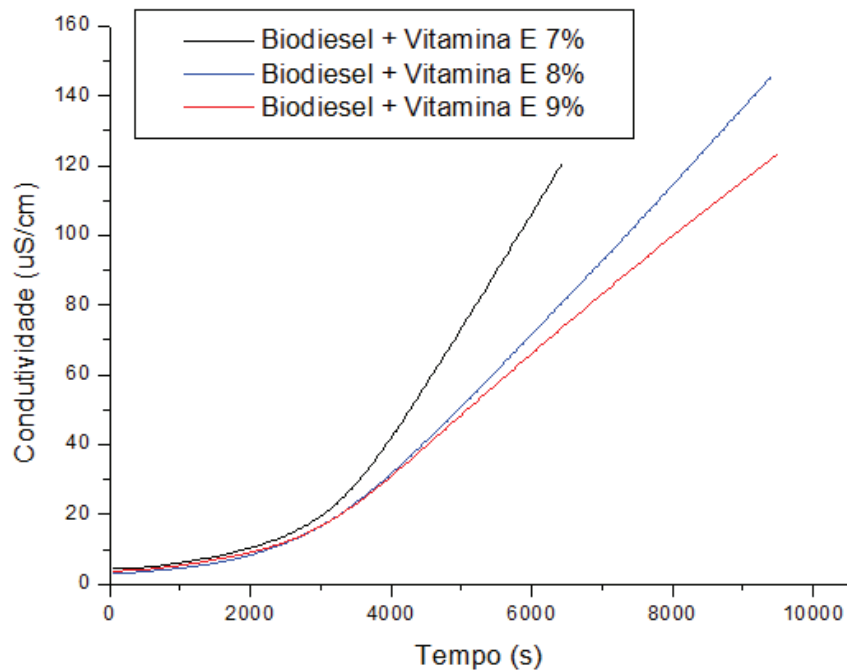


Figura 26. Curvas de Estabilidade Oxidativa (110 °C) do biodiesel de óleo de girassol comercial com adição de 7, 8 e 9 % de Vitamina E como antioxidante.

A Tabela 32 apresenta os valores do período de indução do biodiesel com e sem adição da vitamina E em ppm, enquanto que, a Tabela 33, os valores com e sem adição da vitamina E em % (m/m).

Tabela 31. Período de indução por oxidação acelerada de biodiesel pelo método Rancimat de biodiesel de óleo de girassol contendo Vitamina E (ppm) e sem adição de antioxidantes.

Biodiesel + Vitamina E	Período de indução (horas)
Biodiesel	1,15 h
Biodiesel + 500 ppm Vitamina E	1,26h
Biodiesel + 1000 ppm Vitamina E	1,22 h
Biodiesel + 1500 ppm Vitamina E	1,00h

Tabela 32. Período de indução por oxidação acelerada pelo método Rancimat de biodiesel de óleo de girassol contendo Vitamina E (%).

AMOSTRA	Período de indução (horas)
Biodiesel + 7% Vitamina E	0,87 h
Biodiesel + 8% Vitamina E	0,89 h
Biodiesel + 9% Vitamina E	0,90 h

A escolha da Vitamina E como antioxidante para o biodiesel é devido a este ser um antioxidante natural presente nos óleos vegetais. As concentrações utilizadas são aquelas determinadas por cromatografia gasosa e presentes nos óleos de girassol (7, 8, 9%).

É possível observar por meio dos resultados da Tabela 34 e da Figura 25, que a adição de 500 e 1000 ppm de Vitamina E aumentou em pequena quantidade a estabilidade oxidativa do biodiesel. A adição de 7, 8, 9% e 1500 ppm agiu como acelerador da oxidação do biodiesel, diminuindo sua estabilidade oxidativa.

6. CONCLUSÃO

- A partir dos resultados obtidos para a obtenção do biodiesel foi possível selecionar a melhor condição para a transesterificação que foi a proporção 12:1 (metanol:óleo) e a concentração de catalisador de 1,5 %;
- Quanto à estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, foi possível observar que os óleos alto oleicos (SYN 39A e SYN 3950) resistem por maior período ao processo de oxidação, quando comparado aos óleos convencionais de girassol.
- Quanto ao índice de iodo dos óleos vegetais, pode-se considerar que os óleos vegetais de girassol comercial e dos genótipos do tipo convencional (BRS G35, SYN 3840, Embrapa 122) possuem um grande número de insaturações, se comparado com o óleo comercial de soja e com o óleo de girassol do tipo alto oleico (SYN 3950).
- Comparando-se os óleos comerciais de girassol e soja é possível observar que o óleo de girassol apresenta uma estabilidade oxidativa baixa, devido ao grande número de insaturações que este apresenta o que conseqüentemente, é um dos fatores que acelera a oxidação das amostras.
- O biodiesel do óleo de girassol alto oleico apresentou maior estabilidade oxidativa, quando comparado ao biodiesel do óleo de girassol convencional. Apesar do biodiesel alto oleico não apresentar o tempo o mínimo exigido pela ANP, este mostrou-se um potencial substituto para o biodiesel de soja.
- O biodiesel derivado do óleo de girassol alto oleico SYN 3950 apresentou menores valores de índice de iodo e maior estabilidade oxidativa, confirmando que este possui menor teor de insaturações com relação às outras amostras.
- O índice de iodo e análises cromatográficas do biodiesel comprovam os resultados obtidos para a estabilidade oxidativa do biodiesel, na qual o genótipo alto oleico resistiu a um período mais longo à oxidação.
- O uso do BTAH como antioxidante nas concentrações 500, 1000 e 1500 ppm, não foi satisfatório quanto ao aumento da estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol.

- A vitamina E para as concentrações de 500 e 1000 ppm foi capaz de aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAIME, M. **Cromatografia: Fundamentos, instrumentação e aplicações**. Universidade Federal de Santa Maria, 2011. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/larp/media/introd_gc.pdf> Acesso em: 17 de dez. 2014.

ALBUQUERQUE, G. A. de. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2006.

ALBUQUERQUE, M. H. de O.; GONDIM, A. D.; MARTINS, A. de F.; BRASIL, R. C. de O. D.; ARAÚJO, A. S. de; JÚNIOR, V. J. F. **Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel metílico de girassol com adição de diferentes concentrações de BHT pelo método rancimat e pdsc**. In: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. João Pessoa, Brasil, Inclusão social e energia: Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010.

ALIMENTOS CELENA. **Manual girassol**. Disponível em: http://www.celena.ind.br/downloads/Manual_Girassol.pdf Acesso em: 11 de jul. 2014.

ALMEIDA, K. M de; MEDEIROS, E. P. de; GOMES, J. P.; SOUSA, E. P. de; SANTOS, J. W. dos. **Caracterização físico-química de misturas de óleos vegetais para fins alimentares**. Revista Verde, 2013, v. 8, p. 218.

ALVES, G. M. R.; MAGALHÃES, I. D.; COSTA, F. E.; SILVA, S. D. da; ALMEIDA, A. E. da S.; SOARES, C. S.. **Avaliação do crescimento de girassol no semiárido sob diferentes densidades de plantas**. In: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. João pessoa, Brasil, Inclusão social e energia: Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010.

ANEEL. **Petróleo**. Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/07-Petroleo\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/07-Petroleo(2).pdf)> Acesso em 25 de abril de 2014.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Avaliação do óleo de girassol adicionado de antioxidantes sob estocagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, pág 498-502. Abr.-Jun, 2008.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, gás natural e biocombustíveis. **Normas**. 2012.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **B. CEPPA**, v. 19, n. 2, p. 353 – 380. Curitiba, 2001.

ANVISA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, p. 82 - 87, 1999.

ANVISA. Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005. **Regulamento técnico para óleos vegetais e creme vegetal**. D.O.U. – Diário Oficial da União. 2005.

AUED-PIMENTEL, S; CARUSO, M. S. F.; KUMAGAI, E. E.; RUVIERI, V.; ZENEBON, O. Ácidos graxos saturados em produtos alimentícios: comparação de procedimentos na análise por cromatografia gasosa. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 64, n. 2, p. 167-172, 2009.

BELLEVER, C.; ZANOTTO, D. L. **Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal**. *Palestra Apresentada na conferência APINCO*. Santos, Brasil, 2004.

BELTRÃO, N. E. de M.; OLIVEIRA, M. I. P. de. **Oleaginosas e seus óleos: vantagens e desvantagens para produção de biodiesel**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Documento 201. Campina Grande –PB, 2008.

BERMANN, C. **Crise ambiental e as energias renováveis**. *Cienc. Cult.* [online], v. 60, n. 3, p. 20-29, 2008.

CAPONE, A. **Desempenho de cultivares de girassol em condições de safra e safrinha no sul do estado de Tocantins**. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal). Fundação Universidade Federal do Tocantins. Gurupi, TO, 2010.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a quantidade dos óleos. **Revista de Nutrição**, v. 24. Campinas, 2011.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Editora da UNICAMP: 2ª edição. Campinas – SP, 2003.

CERQUEIRA, F. M. MEDEIROS, M. H. G. de; AUGUSTO, O. Antioxidantes dietéticos: controvérsias e perspectivas. **Química Nova**, v. 30, n. 2. São Paulo, 2007.

CHAVES, A. T. C. A. **Otimização do processo de produção de biodiesel etílico do óleo de girassol (*Helianthus annuus*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR)**. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal da Paraíba, 2008.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia). Instituto de Engenharia do Paraná. Curitiba, 2006.

CORREIRA, I. M.S.; ARAÚJO, G. S.; PAULO, J. B. A.; SOUSA, E. M. B. D. Avaliação das potencialidades e características físico-químicas do óleo de girassol (*Helianthus annuus L.*) e coco (*Cocos nucifera L.*) produzidos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, v. 10, n. 3, 2014.

CORREIA, I. M. S. **Extração e Pirólise de óleo de girassol (*Helianthus annuus L.*) visando a produção de biocombustíveis**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RG, 2009.

CORSINI, M. da S. JORGE, N. Alterações oxidativas em óleos de algodão, girassol e palma utilizados em frituras de mandioca palito congelada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 2006.

COSTA, T. L. **Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de**

mamona. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Características bioquímicas e nutricionais do óleo e do farelo de girassol.** Londrina, EMBRAPA SOJA, 1992.

EVANS, J. C; KODALI, D. R; ADDIS, P. B. **Optimal tocopherol concentration to inhibit soybean oil oxidation.** *Journal of the American oil chemists' society*, v. 79, p. 47-51, 2002.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. *Scientia Agricola*, 62, 291, 2005.

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

FUENTES, P. H. A. **Avaliação da qualidade dos óleos de soja, canola, milho e girassol durante o armazenamento.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2011.

GAIKWAD, N. D.; PATIL, S. V.; BOBADE, V. D. Synthesis and biological evaluation of some novel thiazole substituted benzotriazol derivatives. *Bioorganic & Medical Chemistry Letters*, n. 22, p. 3449-3454, 2012.

GALLINA, A. L.; FOLQUENIN, E. K. F.; BANCZEK, E. do P.; CUNHA, M. T. da.; BORGES, C. P. F. RODRIGUES, P. R. P. Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel B100 e de misturas Biodiesel/Diesel. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, 13, 211, 2009.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. da S. S. LACHTER, E. R. Produção de Biodiesel através de transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. *Química Nova*, v. 33, n. 9, p. 1859-1862, 2010.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C. dos., AMARAL, B. A.; MAIA, I. de S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de Soja – **Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1369 – 1373, 2007.

GREENING SCHOOLS'S. **Biodiesel – Using Renewable Resources.** Disponível em: <<http://www.greeningschools.org/docs/BiodieselUsingRenewableResources.pdf>> Acesso em: 27 de fev. 2015.

GUERRA, E. P.; FUCHS, W. Biocombustível renovável: uso de óleo vegetal em motores. *Revista Acadêmica, Ciênc. Agrár. Ambient.*, Curitiba, v. 8, n. 5, p. 103-112, 2010.

GUIMARÃES, I. M. G. **Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel.** Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto - Faculdade de engenharia, Mestrado integrado em engenharia metalúrgica e de materiais. 2011

INGREDIENTS, T. B. **Os antioxidantes.** *Food Ingredients Brasil*, n. 6, p. 16-30, 2009. Disponível em: www.revista-fi.com.

JÚNIOR, A. S. FILHO, G. L. T. **Energias renováveis**. CERPCH- Centro nacional de pequenas centrais hidroelétricas. 1ª edição. Itajubá-MG, 2007.

JUNIOR, R. M. C. **Desenvolvimento e análise energética do processo de obtenção do biodiesel de microalga por metanólise *in situ***. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná – UFPR, 2010.

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

MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. de S.; SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. **Química Nova**, v. 33, n. 4, 978-980, 2010.

MASUCHI, M. H.; CELEGHINI, R. M. dos S.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Quantificação de TBHQ (Terc Butil Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comerciais. **Química Nova**, 31, 1053, 2008.

MELO, M. A. R., MARIA, A. M. F.; SILVA, E. V, FILHO, J. R. C., SOUZA, A. G de. Study of the oxidative stability of oils vegetables for production of biodiesel. **Revista Verde**, v. 9, p. 85-88, 2014.

MENDONÇA, M. A.; BORGIO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C.; NOVAES, M. R. C. G. Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal. **Com. Ciências Saúde**, 19 (2):115-122. 2008.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Gás Natural**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/energia/fontes-convencionais-de-energia/gas-natural>> . Acesso em 25 abril 2014.

MORAES, M. S. A. **Biodiesel de Sebo: Avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e Gorduras vegetais**. 1a. Ed. Varela: Florianópolis, 1998.

NUNES, J. C.; PEITER, A. S.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. Estudo do processo de produção para o biodiesel de girassol. In: **Resumos do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, Uberlândia. Anais do VIII COBQ-IC, 2009.

NUNES, A. A.; FAVARO, S. P.; GALVANI, F. Efeito do aquecimento sobre acidez e oxidação em óleo de polpa de macaúba. Embrapa Pantanal – Artigo em anais de congresso (ALICE). In: **Congresso Brasileiro de Macaúba**, 1, 2013, Patos de Minas, MG. Consolidação da cadeia produtiva: anais. Brasília, DF: MAPA, 2013.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. 5a. ed., Manole: São Paulo, 2006.

OLIVEIRA, D. S.; FONSECA, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L. D.;

SANTOS, A. G. D.; MATIAS, L. G. O. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de *Moringa Oleífera Lam.* **HOLOS**, Ano 28, v. 1. 2012a.

OLIVEIRA, D. M. de; VENDRÚSCULO, V.; FONTOURA, L. A. M.; ONGARATTO, D. P.; NACIUK, F. F. Avaliação da estabilidade à oxidação e do ponto de entupimento de filtro a frio de biodieseis derivados de blendas de sebo bovino com óleo de soja. **Revista de iniciação científica da ULBRA**, nº 10, 2012b.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. dos. Biodiesel: Possibilidades e Desafio. **Química Nova na Escola**. n. 28, 2008.

OLIVEIRA, M. F. de; VIEIRA, O. V. **Extração do óleo de girassol utilizando miniprensa.** Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa agropecuária. Documentos 237. Londrina-PR, 2004.

PAREJO, L. C. **Carvão Mineral: A fonte energética mais utilizada depois do petróleo.** Disponível em: <<http://educacao.uol.com.br/disciplinas/geografia/carvao-mineral-a-fonte-energetica-mais-utilizada-depois-do-petroleo.htm>>. Acesso em 25 abril 2014.

PULLEN, J; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 16, p. 5924-5950, 2012.

RAMALHO, V. C; JORGE, N. Atividade antioxidante do α -tocoferol e do extrato de alecrim em óleo de soja purificado. **Rev Inst Adolfo Lutz**, v. 65, pág. 15-20, 2006.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual Química**, v. 5, n. 1, p. 2-15, 2013.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S., CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de produção de Biodiesel.** Revista Virtual de Química, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RIBAS, G. C. B. **Efeito do Benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão para o aço carbono 1008 empregando como solventes água e mistura água-álcool.** Dissertação de Mestrado. IQUSP – São Paulo, 2005.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos.** São Paulo: Editora Edgard Blucher, 184 p. 2004

ROCHA, D. de Q.; BARROS, D. K.; COSTA, E. J. C.; SOUZA, K. S. de; PASSOS, R. R.; JUNIOR, V. F. da V.; CHAAR, J. da S. Determinação da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons. **Química Nova**, v. 31, n. 5, 1062-1066, 2008.

ROCHA, J. **Mantendo o Frescor Naturalmente.** Food Ingredients Brasil, nº4. Disponível em: www.revista-fi.com. 2008

ROMAN, O.; BERTRAND, H.; BROYART, B.; CASTILLO, R.; MAILLARD, M. Oxidative reactivity of unsaturated fatty acids from sunflower, high oleic sunflower and rapeseed oils subjected to heat treatment, under controlled conditions. **LWT- Food Science and Technology**, v.52, p.49-59, 2013.

SANTOS, E. M. S. **Avaliação da estabilidade oxidativa de óleo de soja contendo concentrações contrastantes de ácido linolênico, durante o processamento.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG, 2007.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

SOUSA, L. C.; ROCHA, E. D. ROCHA, C. P. Análises de óleos vegetais e óleo residual bruto por cromatografia gasosa visando à produção do biodiesel. *Conexão ci.: r. cient.* UNIFOR-MG, Formiga, v. 8, n. 2, p. 85-91, 2013.

SPAGNOL, C. **O uso do Benzotriazol na fosfatização do aço carbono 1008 com fosfato de Ferro II.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Centro Oeste, 2007.

THODE FILHO, S.; CABRAL, G. B.; MARANHÃO, F. da S.; SENA, M. F. M. de; SILVA, E. R. Deterioração de óleos vegetais expostos a diferentes condições de armazenamento. **Revista eletrônica em gestão, educação e tecnologia ambiental – REGET**, v. 18, p. 07-13. Maio de 2014.

TUSSOLINI, M; SPAGNOL, C.; GOMES, E. C.; CUNHA, M. T. da; RODRIGUES, P. R. P. Estudo do comportamento eletroquímico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 304. **REM: R. Esc. Minas**, v. 1, p. 41-44. Ouro Preto – MG, 2007.

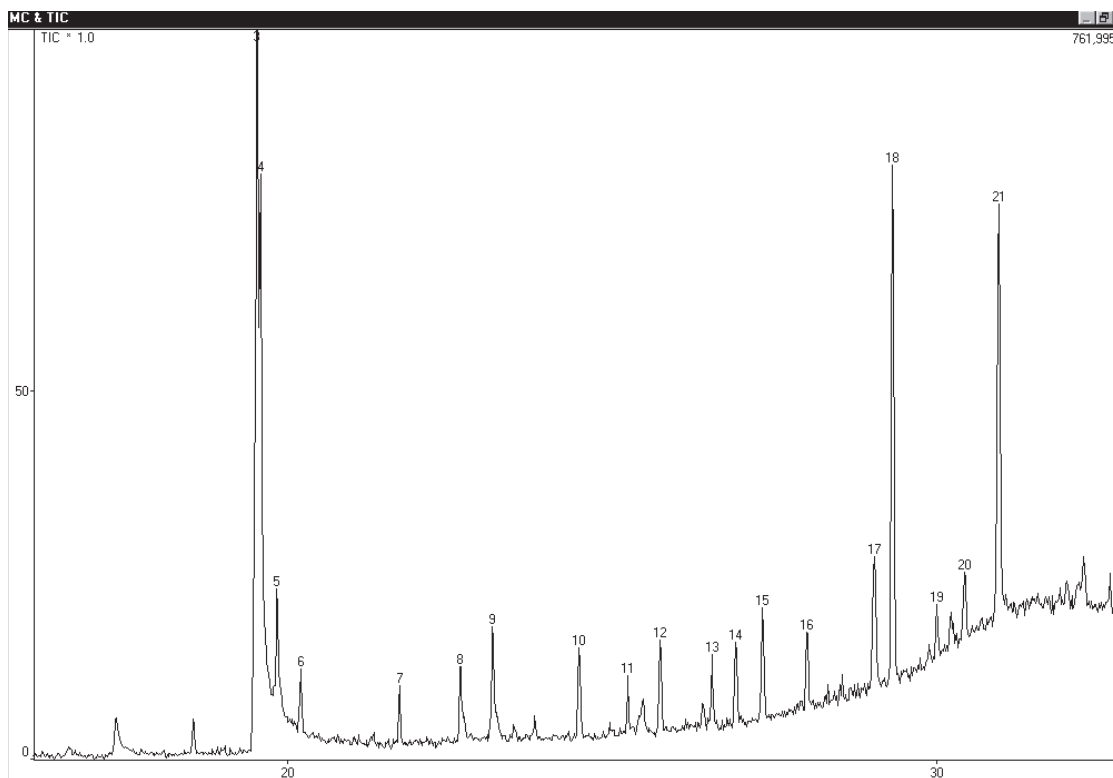
VALE, M. A. S. **Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja sob condições de armazenamento.** *Tese de Doutorado.* Universidade Federal da Paraíba, 2011.

VIANA, M. M. **Inventário do ciclo de vida do biodiesel etílico do óleo de girassol.** *Dissertação de Mestrado.* Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

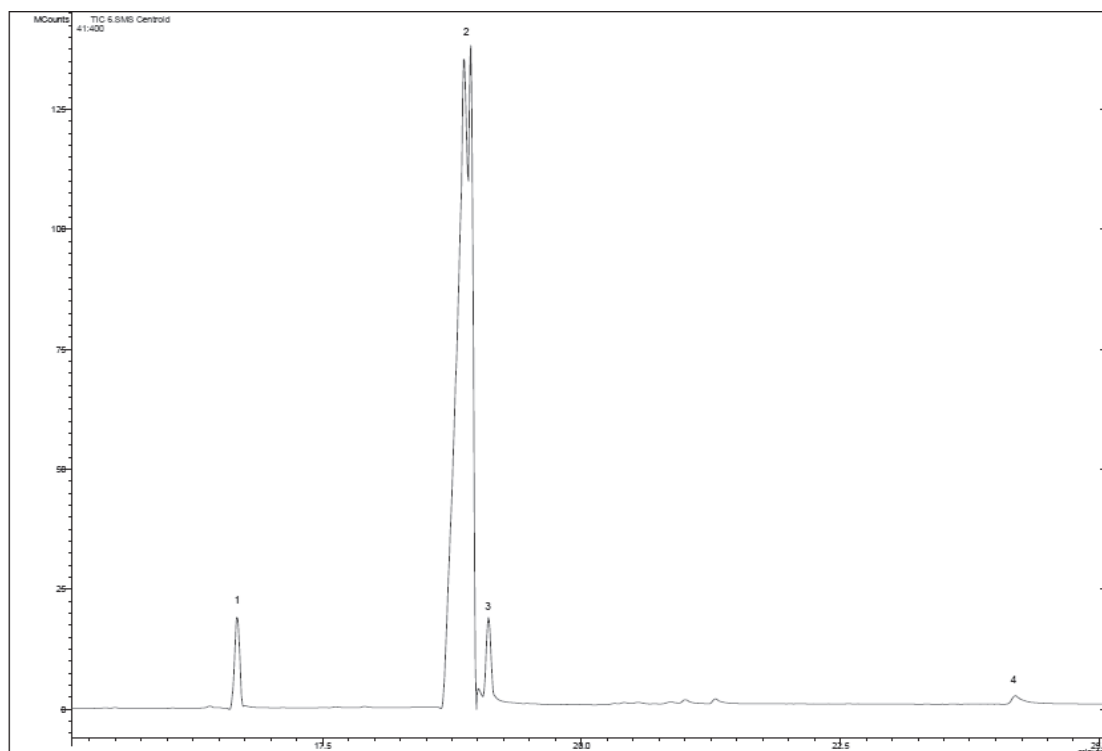
VIOMAR, A. **Estudo das variáveis da produção de biodiesel.** Dissertação (Mestrado em Bioenergia). Universidade Estadual do Centro Oeste. Guarapuava, PR, 2013.

ZHANG, S.; LUO, Y.; HE, L.; LIU, Z.; JIANG, A.; YANG, Y.; ZHU, H. Synthesis, biological evaluation, and molecular docking studies of novel 1,3,4-oxadiazole derivatives possessing benzotriazole moiety as FAK inhibitors with anticancer activity. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, n. 2, p. 3723-3729, 2013.

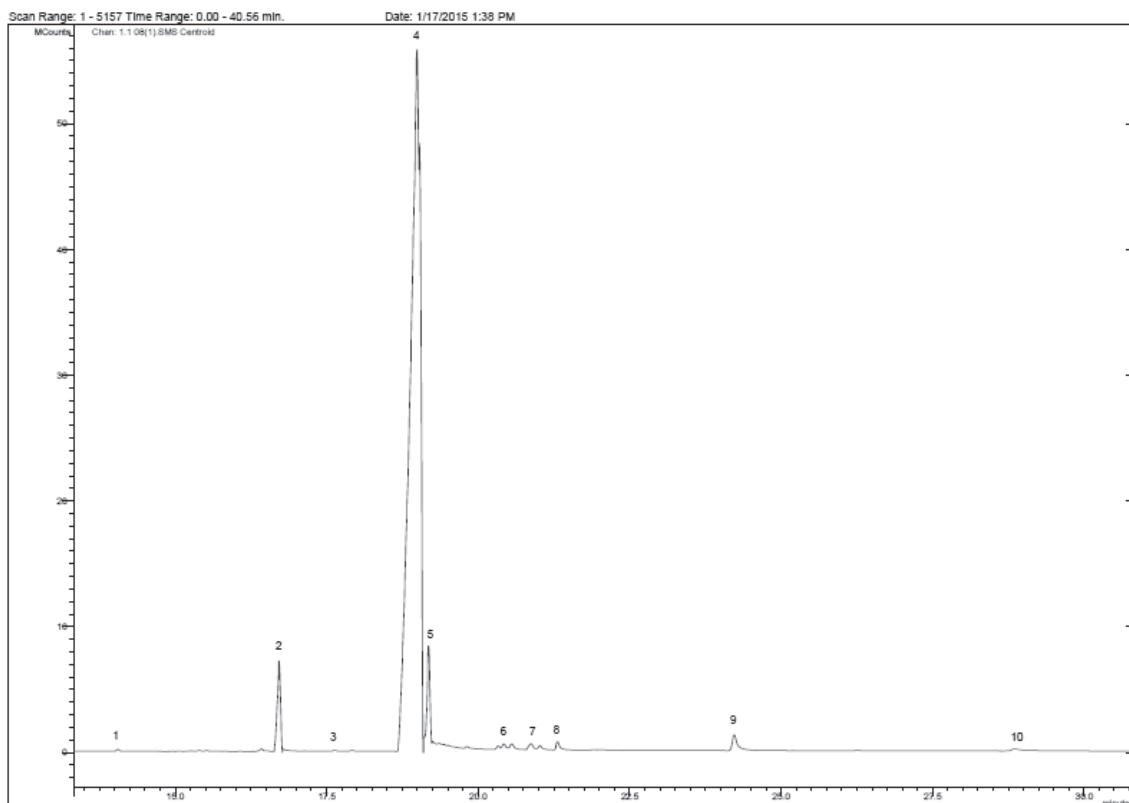
ANEXO 1 – Cromatogramas dos óleos de girassol estudados.



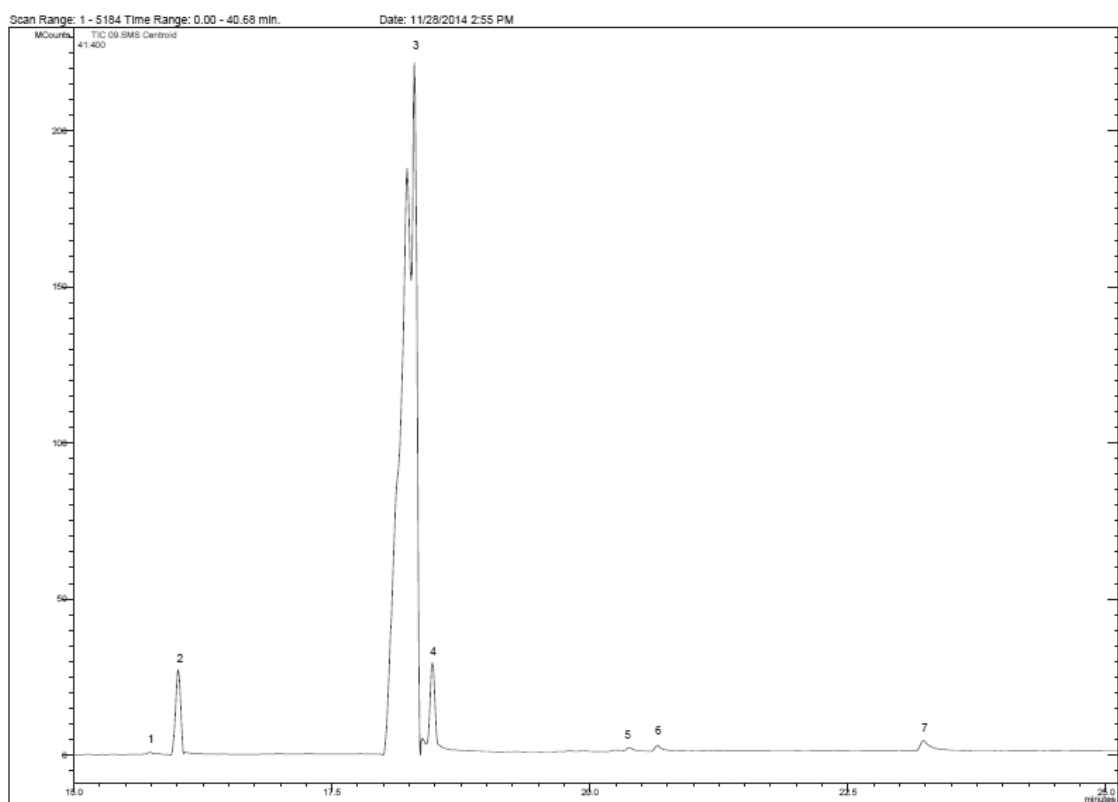
(a)



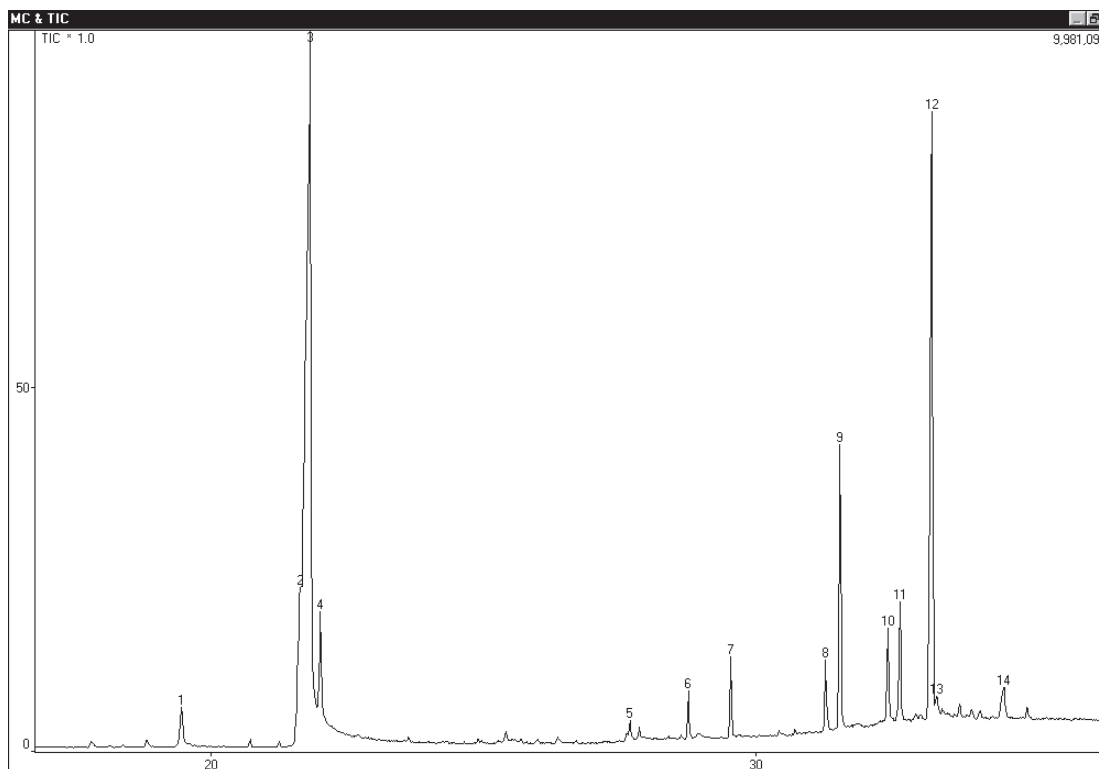
(b)



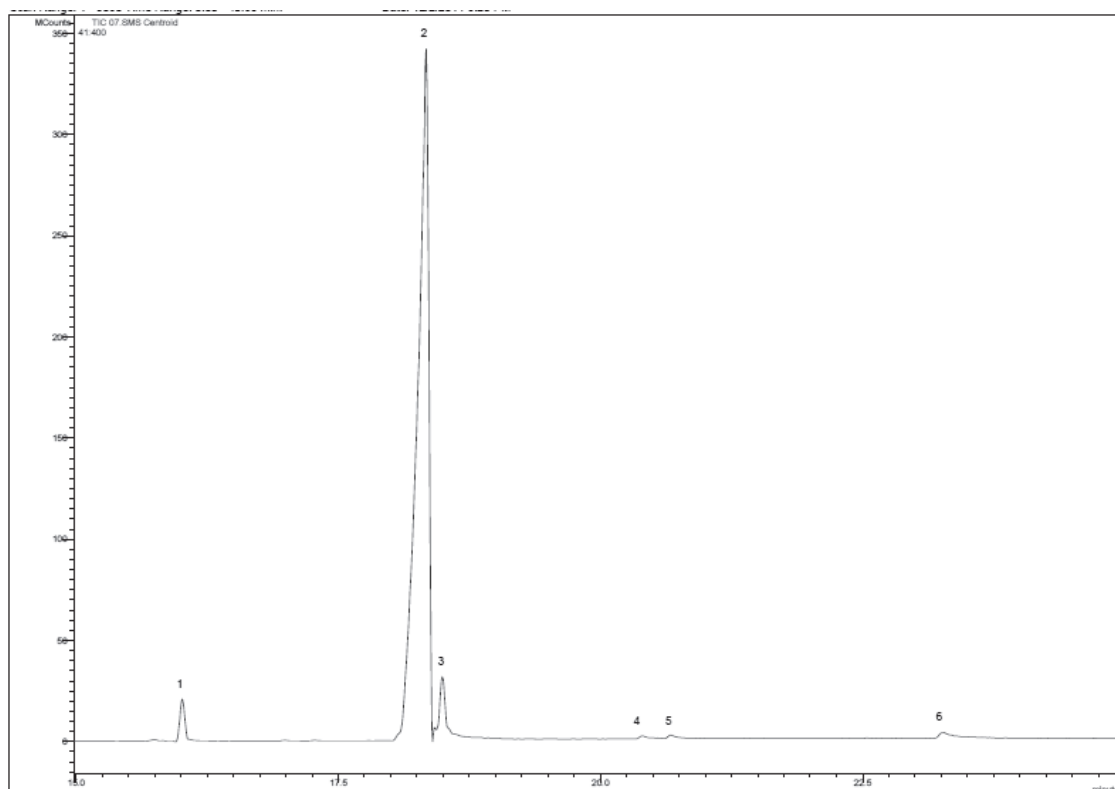
(c)



(d)



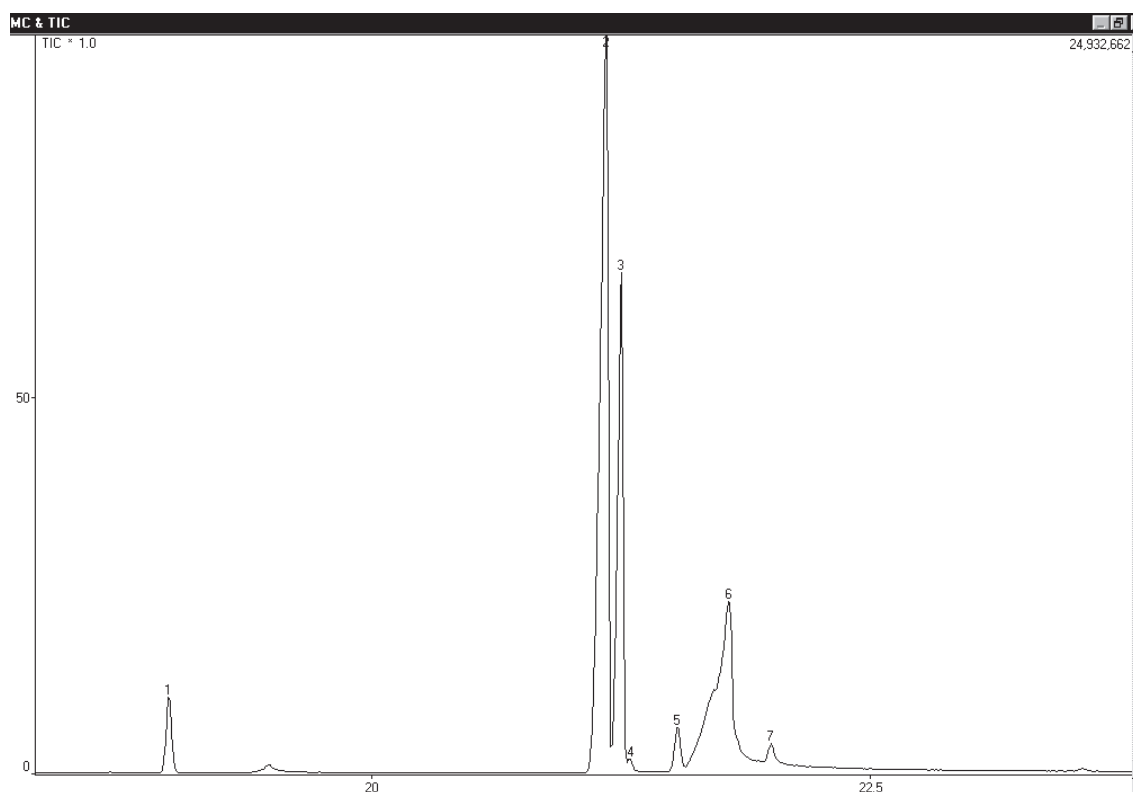
(e)



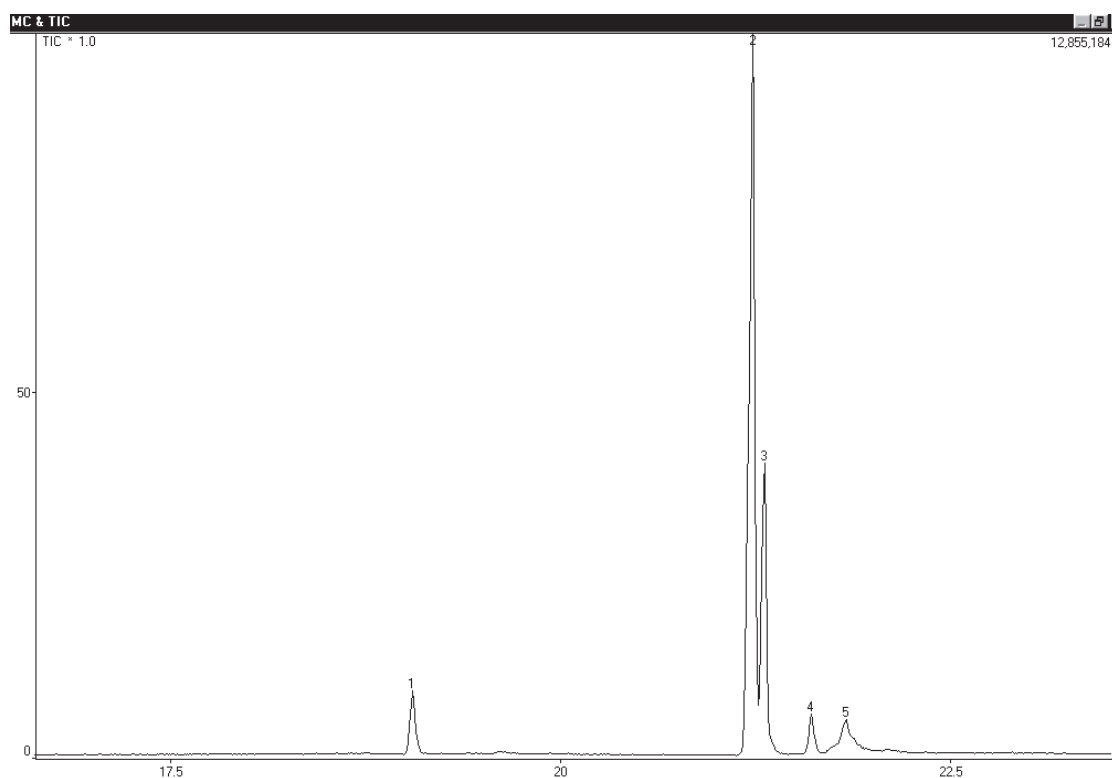
(f)

Cromatogramas característicos dos óleos de girassol estudados (a) comercial, (b) BRS G35, (c) SYN 3840, (d) Embrapa 122, (e) SYN 39A e (f) SYN 3950.

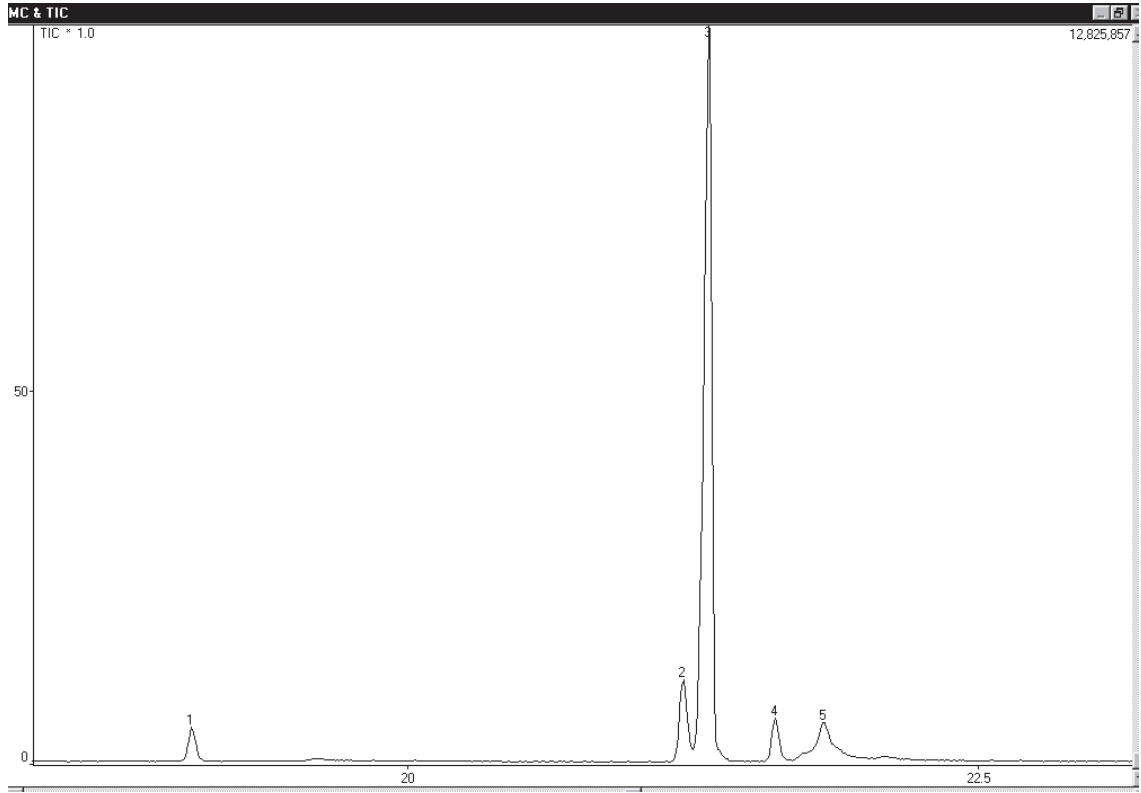
ANEXO 2 – Cromatografia e espectrometria de massas para os biodieseis na proporção (metanol:óleo) 6:1



(a)



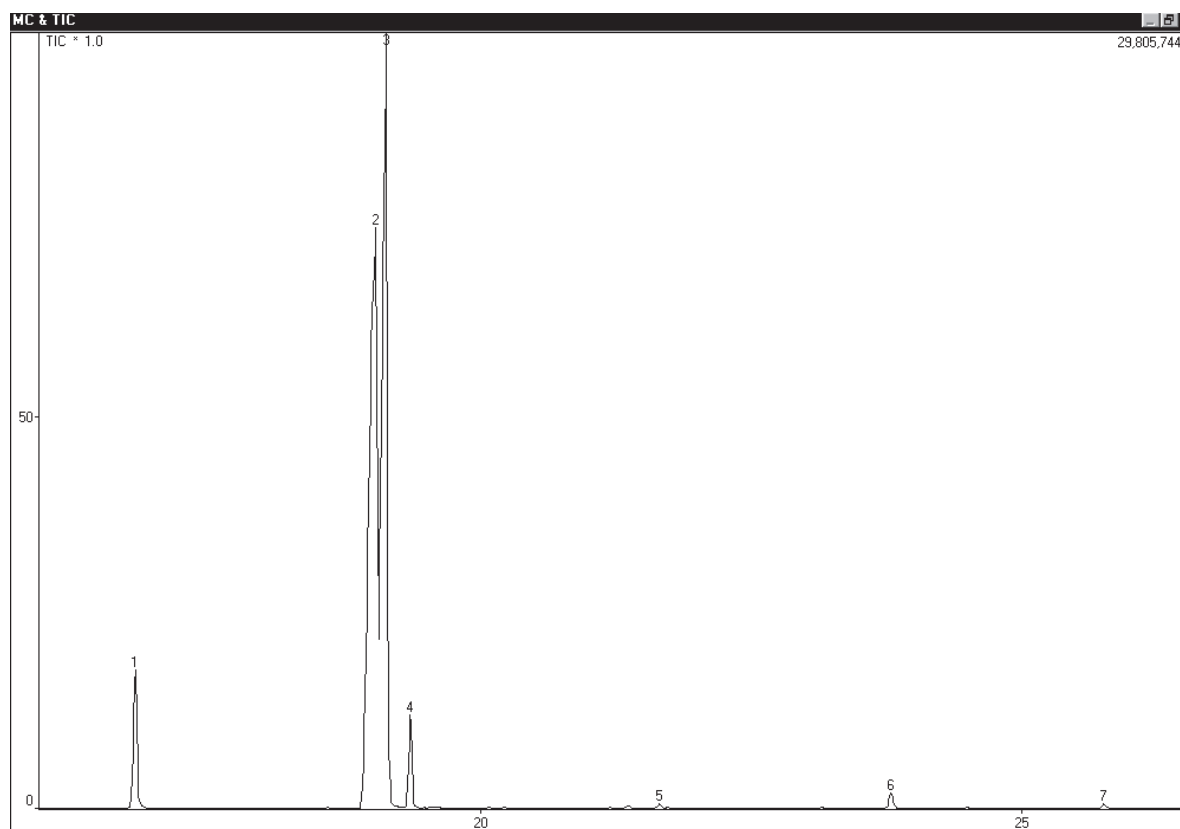
(b)



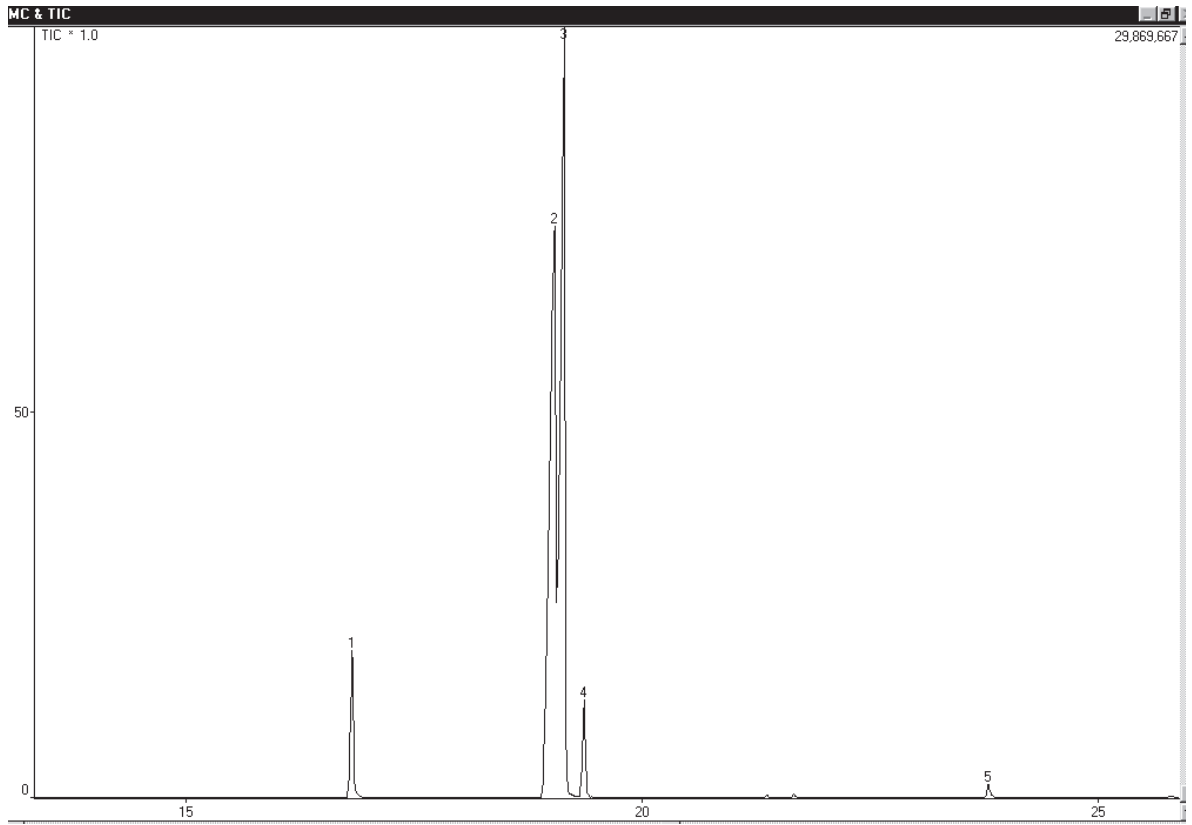
(c)

Cromatogramas característicos das amostras de biodiesel estudados (a) BRS G35, (b) SYN 3840 e (c) SYN 39A.

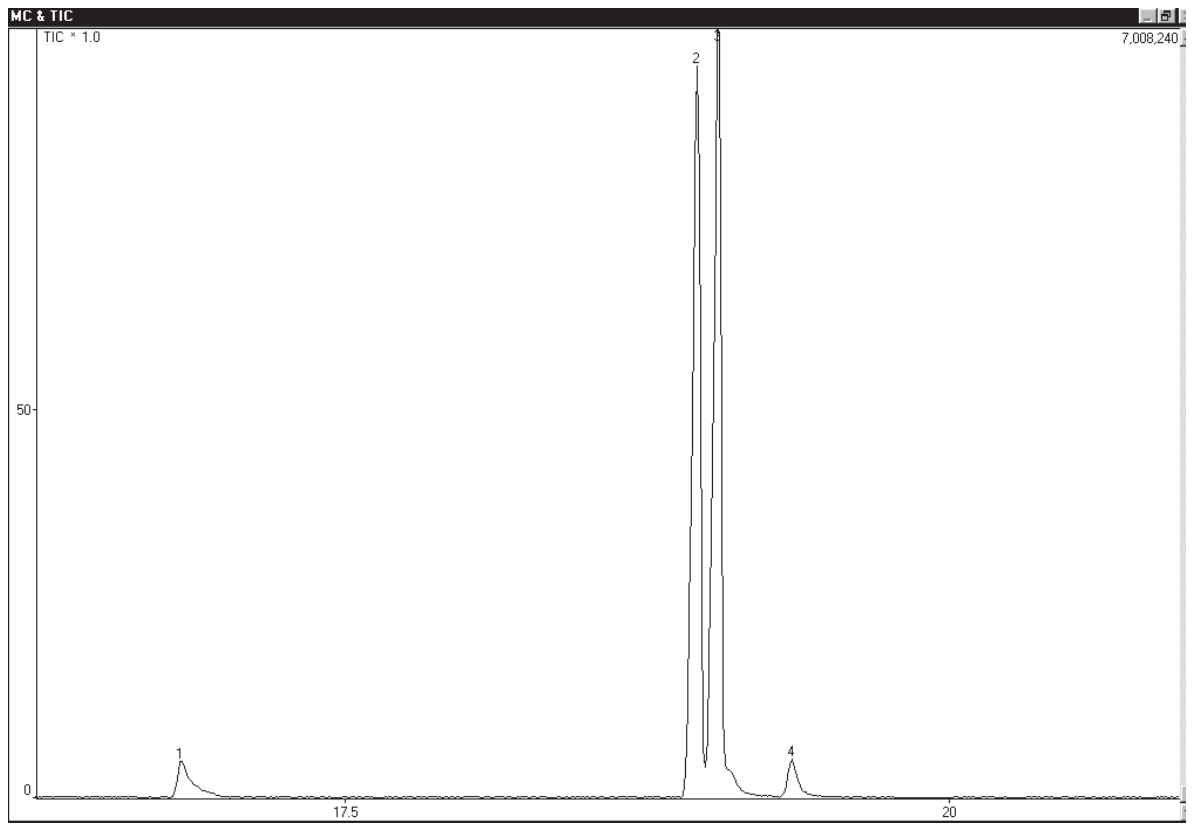
ANEXO 3- Cromatografia e espectrometria de massas para os biodieseis na proporção (metanol:óleo) 12:1 do óleo comercial.



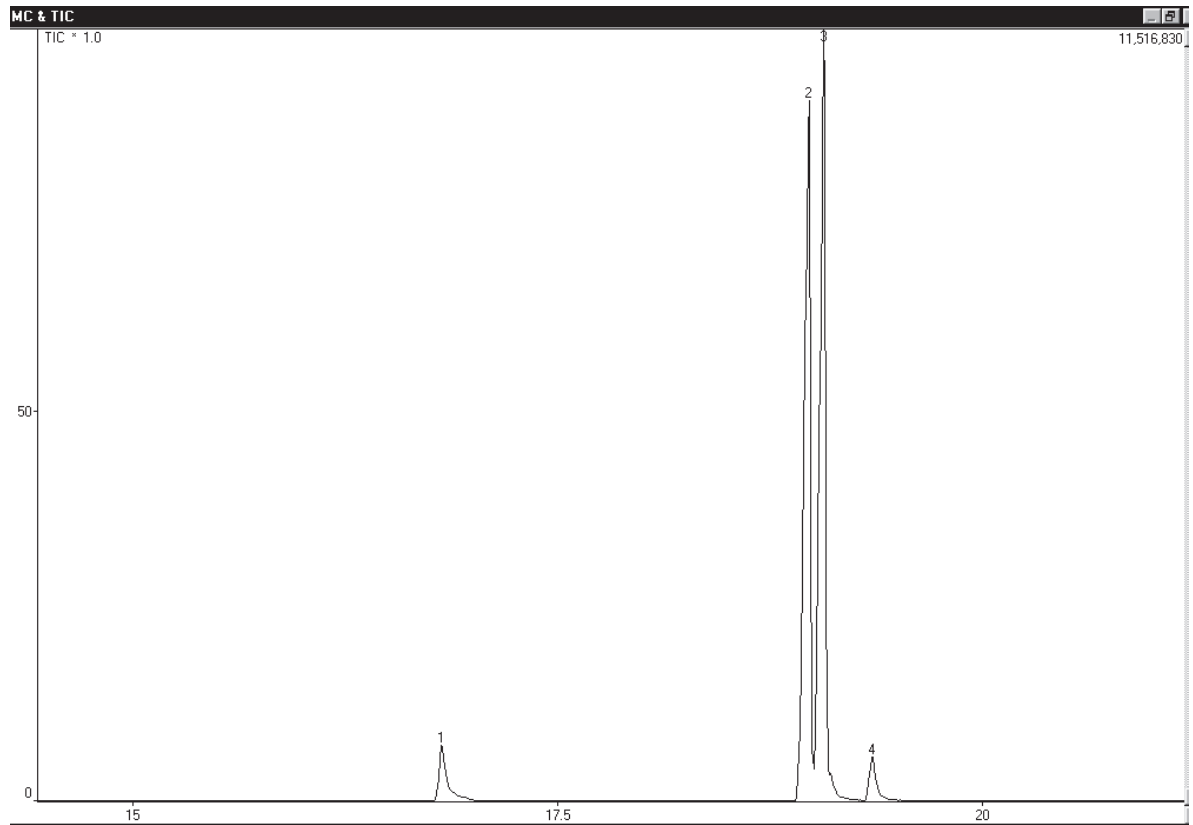
(a)



(b)



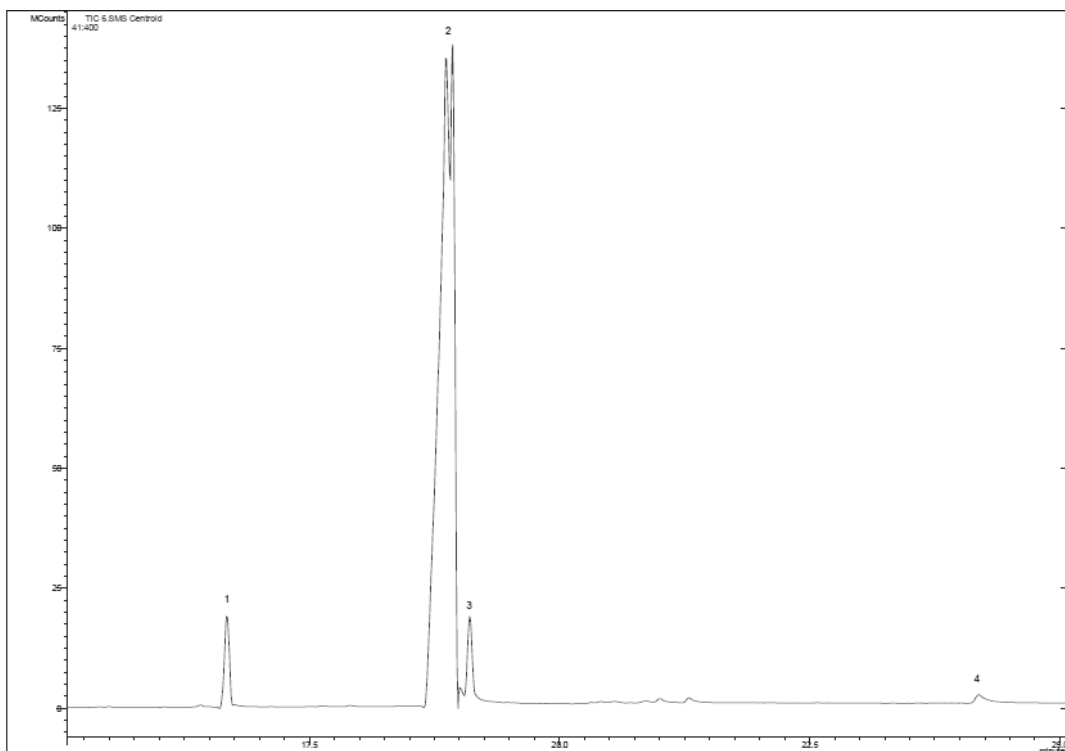
(c)



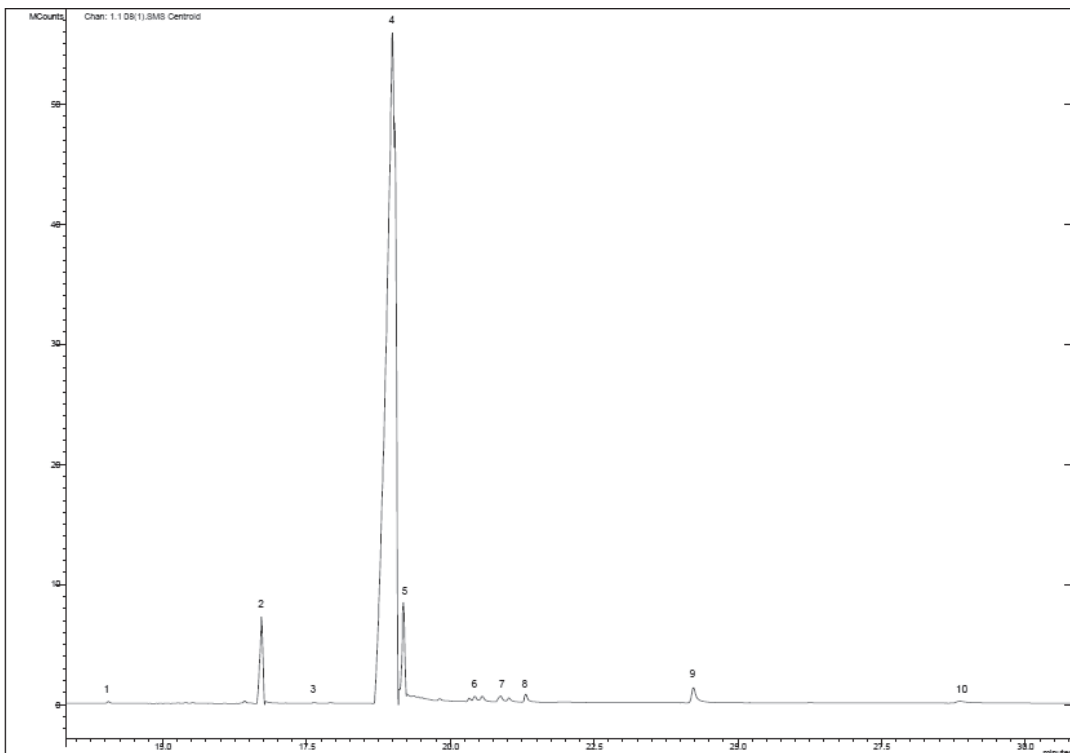
(d)

Cromatogramas característicos do biodiesel de girassol estudados na proporção 12:1 (a) 1 % catalisador, (b) 1,5 % catalisador, (c) 2 % catalisador e (d) 2,5 % catalisador.

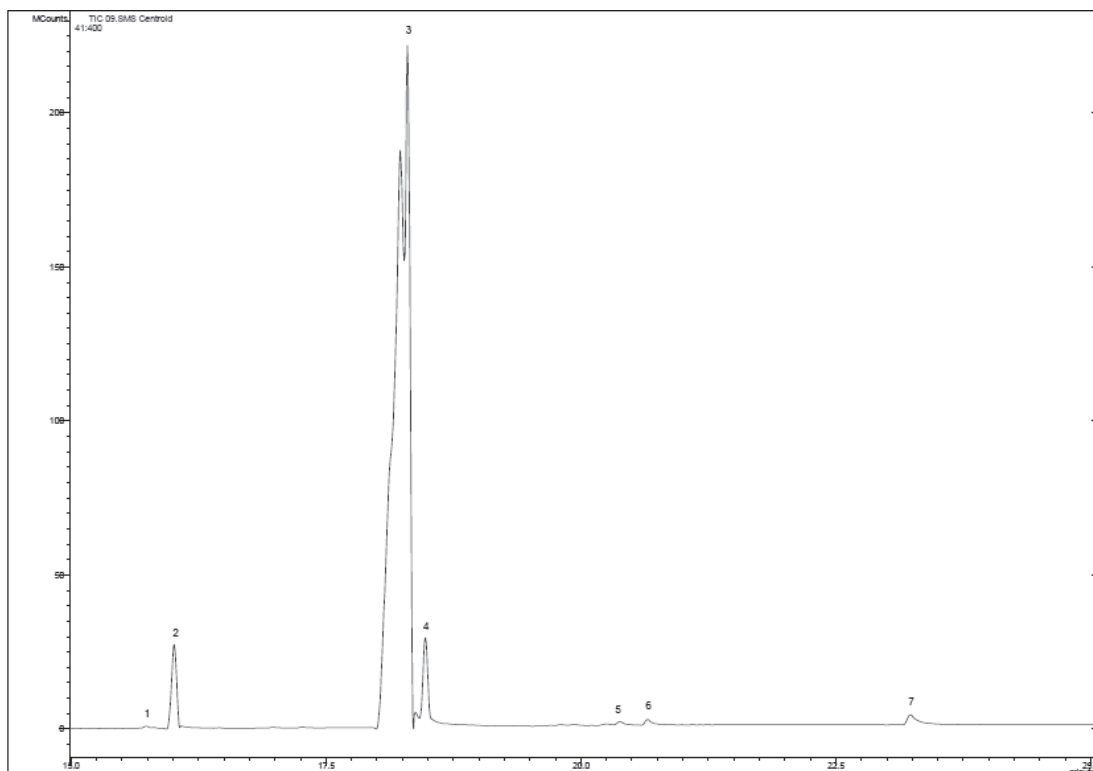
ANEXO 4 – Cromatografia e espectrometria de massas para os biodiseis na proporção (metanol:óleo) 12:1 Das variedades de óleo de girassol estudadas.



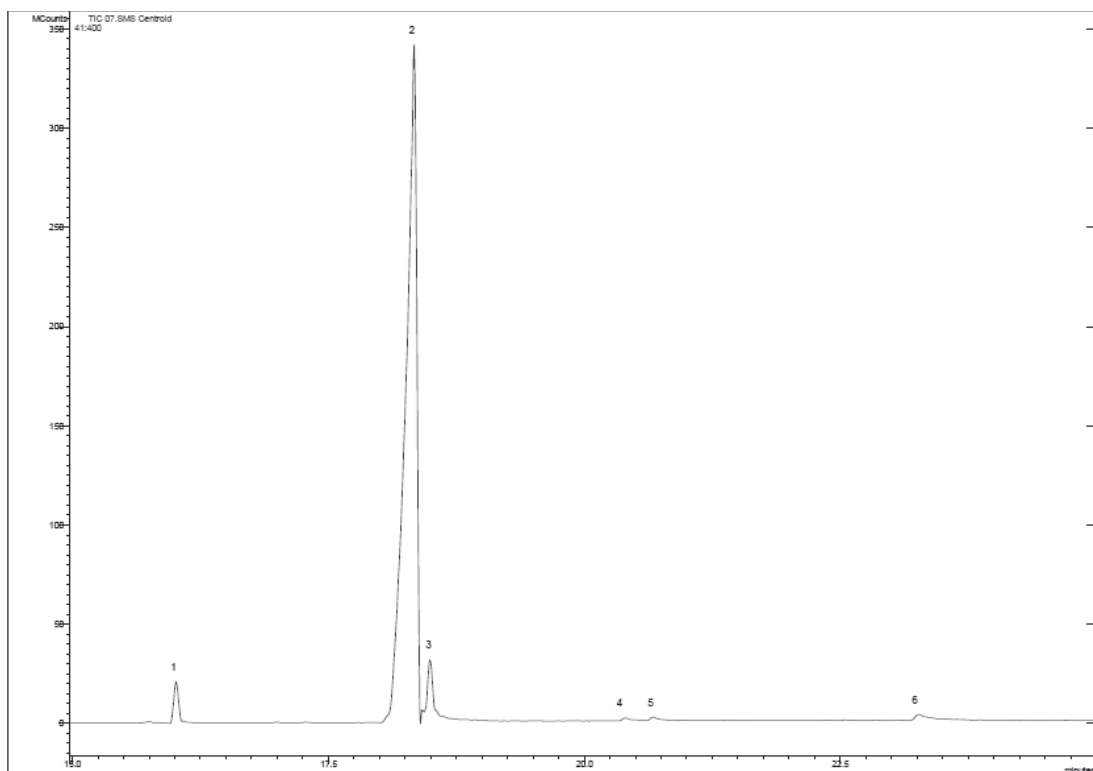
(a)



(b)



(c)



(d)

Cromatogramas característicos das amostras de biodiesel estudados (a) BRS G35, (b) SYN 3840, (c) Embrapa122 e (d) SYN 3950.