

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS-UFGD  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA-FACET  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Vanessa Dotto da Silva**

**Estudo da estabilidade termo-oxidativa de óleos, biodiesel e diesel: Avaliação a partir da espectroscopia de fluorescência.**

**Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental**

**Dourados/MS**

**Abril/2014**

**Vanessa Dotto da Silva**

**Estudo da estabilidade termo-oxidativa de óleos, biodiesel e diesel: Avaliação a partir da espectroscopia de fluorescência.**

**Orientador: Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires**

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

**Dourados/MS**

**Abril/2014**

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

S586e Silva, Vanessa Dotto da.  
Estudo da estabilidade termo-oxidativa de óleos, biodiesel e diesel: avaliação a partir da espectroscopia de fluorescência/Vanessa Dotto da Silva. – Dourados, MS: UFGD, 2014.  
49f.

Orientador: Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires.  
Dissertação (Curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Estabilidade térmica de óleo, biodiesel e diesel.  
2. Degradação térmica. 3. Espectroscopia de fluorescência. I. Título.

CDD – 544

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

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



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

---

### Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“Estudo da estabilidade termo-oxidativa de óleos, biodiesel e diesel: avaliação a partir da espectroscopia de fluorescência”**, de autoria de **Vanessa Dotto da Silva**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

---

Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires  
(Orientador - UFGD)  
Presidente da Banca Examinadora

---

Prof. Dr. Samuel Leite de Oliveira  
Membro Examinador (UFMS)

---

Profa. Dra. Rozanna Marques Muzzi  
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 03 de abril de 2014.

### ***Dedicatória***

*Dedico esse trabalho primeiramente a Deus, aos meus pais Miguel Ferreira da Silva e Nilda Maria Dotto da Silva e aos meus irmãos Wagner, Leandro e Lucas.*

## **Agradecimentos**

*Agradeço a Deus por ter me dado saúde, coragem, força e paciência para concluir essa caminhada.*

*Agradeço aos meus pais que eu tanto amo, por sempre me darem força, incentivo e coragem, por sempre estar ao meu lado me apoiando em todos os momentos.*

*Agradeço aos meus irmãos que sempre me apoiaram, que permaneceram ao meu lado e me permitiram continuar estudando.*

*Agradeço as minhas cunhadas Su Helen e Natalia pela amizade e companheirismo.*

*Agradeço ao professor Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires pela orientação, pelas sugestões e apoio. Agradeço por sempre exigir o melhor de mim, me fazendo crescer não apenas como aluna, mas também como pessoa.*

*Aos professores do Grupo de Óptica Aplicada (GOA).*

*Ao técnico de laboratório Willian Falco, pela ajuda e principalmente pela amizade.*

*A amiga e colega de laboratório Diany por sempre me ajudar na parte de química, e aos demais colegas do Grupo de Óptica Aplicada (GOA).*

*Ao amigo Keurison, por sempre me ajudar e por ter tido paciência para me ensinar os trabalhos do laboratório.*

*Agradeço todos os meus amigos por sempre estarem ao meu lado.*

*Agradeço a todos que de alguma maneira estiveram ao meu lado nessa caminhada.*

## Lista de figuras

<b>Figura 1:</b> Molécula do óleo vegetal.....	4
<b>Figura 2:</b> Reação de transesterificação do óleo vegetal.....	8
<b>Figura 3:</b> Representação do estado fundamental singlete, estado excitado singlete e triplete.....	15
<b>Figura 4:</b> Diagrama de Jablonski.....	16
<b>Figura 5:</b> Decantação biodiesel/glicerina.....	20
<b>Figura 6:</b> Espectro de absorção do óleo do Baru diluído em hexano 0,15 % e 50% (m/v).....	22
<b>Figura 7:</b> Espectro de absorção do óleo do baru 50% (m/v) e do $\beta$ -caroteno.....	23
<b>Figura 8:</b> Absorção do óleo do baru diluído em hexano 0,15% (m/v) em 232 e 270 nm.....	24
<b>Figura 9:</b> Razão de absorção do óleo do baru diluído em hexano 0,15% (m/v) em 232 e 270 nm.....	25
<b>Figura 10:</b> (a) absorção do óleo do baru em 475 nm (b) diminuição absorção do óleo do baru diluído em hexano 50% (m/v).....	26
<b>Figura 11:</b> Espectros de absorção do óleo do baru, clorofila e $\beta$ -caroteno.....	27
<b>Figura 12:</b> Espectro de fluorescência do óleo do baru em 450-775 nm diluídos em hexano 50% (m/v).....	28
<b>Figura 13:</b> Intensidade Fluorescência do óleo do baru diluído em hexano 50% (m/v) em 630 nm.....	29
<b>Figura 14:</b> Intensidade fluorescência em 475 nm do óleo do baru em função do tempo de degradação.....	30
<b>Figura 15:</b> Razão de fluorescência do óleo de baru 475-673 nm em função do tempo de degradação.....	31
<b>Figura 16:</b> Mapas de contorno em 3D do óleo de soja, biodiesel e diesel não diluídos.....	32
<b>Figura 17:</b> Mapa de contorno em 3D do óleo de soja não diluído.....	33
<b>Figura 18:</b> Mapa de contorno em 3D do biodiesel de soja não diluído.....	34
<b>Figura 19:</b> Mapa de contorno em 3D do óleo diesel não diluído.....	35
<b>Figura 20:</b> Intensidade máxima de fluorescência do óleo de soja, biodiesel e diesel....	36
<b>Figura 21:</b> Intensidade máxima de emissão e deslocamento do óleo de soja, biodiesel e diesel.....	37

<b>Figura 22:</b> Espectro de intensidade de fluorescência das misturas BD, OD e OB.....	38
<b>Figura 23:</b> Intensidade de fluorescência das misturas do óleo de soja/biodiesel em 365 nm.....	39
<b>Figura 24:</b> Intensidade de fluorescência das misturas óleo/diesel em 405 e 440 nm....	40
<b>Figura 25:</b> Intensidade de fluorescência das misturas biodiesel/diesel em 405 e 440 nm.....	41
<b>Figura 26:</b> Razão de fluorescência biodiesel/diesel e óleo/diesel em 405/440 nm.....	42
<b>Figura 27:</b> Deslocamento das bandas de emissão em função da porcentagem das misturas de biodiesel/diesel, óleo/diesel e óleo/biodiesel.....	43

## **Resumo**

Nos últimos anos, devido a questões ambientais e econômicas, o uso de óleos vegetais deixou de ser restrito apenas ao setor alimentício, passando a ter aplicação em outros setores, como na indústria de cosmético, farmacêutica entre outros. Nesse trabalho foi realizado o estudo da estabilidade térmica do óleo do baru (*Dipteryx Alata* Vog.), assim como a caracterização óptica desse óleo. A estabilidade termo-oxidativa do óleo de soja, biodiesel de soja e do diesel também foram alvo de estudo desse trabalho. Misturas de biodiesel/diesel, óleo/diesel e óleo/biodiesel foram feitas a fim de fazer uma caracterização óptica dessas blends por meio da espectroscopia de fluorescência sincronizada. Os dados obtidos revelaram que a absorção UV-Vis e a Espectroscopia de Fluorescência foram capazes de monitorar a termo-degradação do óleo de baru. Ademais, os resultados demonstraram a potencialidade da Espectroscopia de Fluorescência sincronizada para avaliar a degradação térmica do óleo e biodiesel de soja e do diesel, bem como estudar as blends diesel/biodiesel, óleo/biodiesel e óleo/diesel.

**Palavras-chave:** Estabilidade oxidativa, óleo vegetal, biodiesel, diesel, fluorescência.

## Abstract

In recent years, due to environmental and economic issues, the use of vegetable oils is no longer restricted only to the food industry, have been used in other sectors, such as in cosmetic, pharmaceutical industry and others. In this work the study of thermal stability of oil Baru (*Dipteryx alata* Vog.) was performed, as well as the optical characterization of this oil. The thermo-oxidative stability of soybean oil, soybean biodiesel and diesel were also the subject of study. Blends of biodiesel/diesel oil/Diesel oil and/biodiesel were prepared and their optical characterization were performed by using synchronous fluorescence spectroscopy. The data revealed that the UV-Vis absorption and fluorescence spectroscopy were able to monitor the thermo-degradation of oil baru. Moreover, the results demonstrated the potential of synchronous fluorescence spectroscopy to evaluate the thermal degradation of the oil and soy biodiesel and diesel, as well as studying the diesel blends/biodiesel, oil/biodiesel and oil/diesel blends.

**Keywords:** Oxidative stability, Oil, Biodiesel, Diesel, Fluorescence.

## Sumário

<b>Dedicatória</b> .....	i
Agradecimentos.....	ii
Lista de figuras.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Sumário.....	vi
<b>Capítulo 1</b> .....	1
Introdução.....	1
<b>Capítulo 2</b> .....	3
Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Óleo vegetal.....	3
2.2. Biocombustível.....	5
2.3. Biodiesel.....	6
2.4. Mistura biodiesel/diesel.....	9
2.5. Diesel x Biodiesel.....	9
2.6. Estabilidade oxidativa .....	10
2.6.1. Autoxidação.....	11
2.6.2. Termo-degradação.....	12
2.6.3. Fotoxidação.....	12
2.6.4. Oxidação enzimática.....	13
2.7 Espectroscopia molecular.....	13
2.7.1. Espectroscopia de absorção molecular.....	13
2.7.2. Espectroscopia de fluorescência molecular.....	15
2.7.3. Espectroscopia de fluorescência sincronizada.....	17
<b>Capítulo 3</b> .....	18
3.1. Objetivos gerais.....	18
3.2. Objetivos específicos.....	18
<b>Capítulo 4</b> .....	19
Materiais e métodos.....	19
4.1. Extração do fruto do baru.....	19
4.2. Degradação térmica do óleo do baru.....	19

4.3. Produção do biodiesel.....	19
4.4. Degradação térmica do óleo, diesel e biodiesel.....	20
4.5. Preparação das misturas diesel/biodiesel, óleo/biodiesel e óleo/diesel.....	20
4.6. Espectroscopia de absorção molecular.....	20
4.7. Espectroscopia de Fluorescência molecular.....	21
<b>Capítulo 5.....</b>	<b>22</b>
Resultados e discussões.....	22
5.1.1 Espectroscopia de absorção molecular do óleo do baru.....	22
5.1.2. Espectroscopia de Fluorescência molecular do óleo do baru.....	27
5.2. Espectroscopia de fluorescência sincronizada do óleo de soja, biodiesel e diesel.....	32
5.3. Espectroscopia de fluorescência sincronizada das misturas biodiesel/diesel, óleo/biodiesel e óleo/diesel.....	38
<b>Capítulo 6.....</b>	<b>44</b>
Conclusão.....	44
<b>Capítulo 7.....</b>	<b>45</b>
Referências bibliográficas.....	45

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

O estudo voltado para óleos e gordura tem crescido consideravelmente nos últimos anos. Diversas instituições têm investido em pesquisa a fim de descobrir propriedades do óleo que possam ser usadas no setor alimentício, cosmético farmacêutico e na produção de biocombustível. Dentre os óleos que tem ganhado destaque na comunidade científica e no setor industrial encontra-se o óleo de baru. O (*Dipteryx alata* Vog.) conhecido como baru [1,2] é um fruto nativo do cerrado brasileiro e pertence à família Leguminosae Faboideae. Sua amêndoa apresenta rica composição em micro e macro nutrientes tendo como características, o óleo, com cerca de 80% de ácidos graxos insaturados. Estudos anteriores mostraram que estas amêndoas possuem um alto valor nutritivo, sendo fonte de minerais como ferro, zinco, cálcio, proteínas e ácidos graxos insaturados como ácidos oleico e linolênico, além do alto nível de ácido fítico, taninos e tocoferóis [3] que são compostos que apresentam atividade antioxidante conhecida. Apresentam também elevado teor de lipídios e fibras alimentares. Recentemente o óleo do baru foi utilizado e proposto como uma alternativa para a produção de biocombustíveis. De acordo com Batista e colaboradores, o número de peróxido, o número de éster, a saponificação, o número e o índice de refração, confirmam a qualidade do óleo de baru para a produção de biodiesel [4]. O uso de óleo vegetal para a produção de biocombustível tem crescido muito, isso se deve a crescente preocupação com questões ambientais, uma vez que o combustível derivado de origem fóssil é altamente poluente, liberando muitos compostos poluentes quando são queimados. O fato de o diesel ser de origem fóssil, portanto não renovável, tem impulsionado estudos em busca de combustíveis alternativos. A preocupação com o possível esgotamento do petróleo também tem sido um incentivo para pesquisas voltadas para a produção do biodiesel. O conhecimento da matéria prima a ser usada na produção de biocombustível é de extrema importância, uma vez que a qualidade do biodiesel é totalmente dependente da propriedade físico-química do óleo a ser utilizado como matéria prima. Várias espécies vegetais que apresentam frutos ou sementes oleaginosas podem ser transformadas em biodiesel, a viabilidade de utilização de cada tipo de oleaginosa vai depender de sua competitividade técnica, econômica, sócio-ambiental e principalmente viabilidade agrônômica. O Brasil apresenta grande diversidade de espécies oleaginosas, entre elas destaca-se a soja (*Glycine max*), a pesar

de não ser nativo do Brasil, tem sua produção consolidada no mercado brasileiro, sendo a oleaginosa mais produzida. Sendo assim, a maior parte do biodiesel produzido no Brasil (90%) é feito a partir do óleo de soja. A vulnerabilidade a oxidação do óleo vegetal original, pode interferir na qualidade final do biodiesel [5,6]. A estabilidade oxidativa do biodiesel pode ser afetada por vários fatores [7] como a irradiação ultravioleta, contaminação por metais pesados e também pela variação térmica [8,9]. A mistura de biodiesel no diesel é usada em diversos países, no Brasil ANP (Agência Nacional de Petróleo e Gás) determina a mistura de 5% de biodiesel no diesel. Uma vez que a mistura diesel/biodiesel é obrigatória no território nacional, é importante desenvolver técnicas que quantifiquem essa mistura e que certifique a qualidade do biodiesel de maneira rápida, precisa e que tenha baixo custo.

As técnicas ópticas têm sido bastante usadas como ferramenta para a caracterização de óleos e gorduras. Trabalhos recentes demonstram que a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais pode ser monitorada através dessas técnicas. Segundo Dantas [7] os parâmetros físico-químicos demonstraram que a estabilidade do biodiesel é reduzida quando submetido a um estresse térmico. Essa instabilidade do óleo pode ser monitorada através da espectroscopia de absorção molecular. A técnica de fluorescência molecular também já foi utilizada para analisar a qualidade do óleo de oliva como mostra Cheikhousman et al. [10].

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Óleo vegetal

O óleo vegetal tem um papel fundamental na alimentação humana, além de fornecer energia, tem a função de transportar vitaminas lipossolúveis como vitaminas A, D, E, e K. Também é fonte de ácidos graxos essenciais como o linoleico, linolênico e araquidônico. Mundialmente é estimada uma produção anual de aproximadamente 100 milhões de toneladas de litros de óleo vegetal [11]. O governo brasileiro tem incentivado o aproveitamento dos óleos vegetais não apenas no setor alimentício, mas também no setor energético, nos últimos anos tem crescido os estudos voltados para a produção de bicomcombustível a partir de óleo vegetal. O incentivo da produção de óleo vegetal é importante não apenas para a economia do país, mas também para o desenvolvimento social e ambiental, uma vez que parte o óleo produzido poderá ser destinado para a produção de biodiesel.

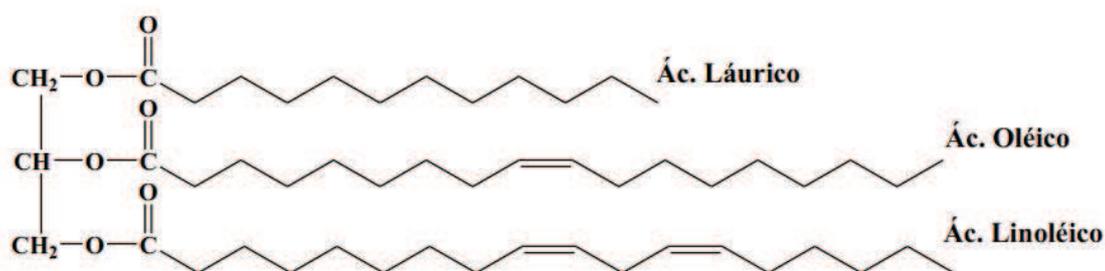
A diferença entre óleo e gordura é definida pela resolução nº 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos) que impõe a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, ou seja, quando a substância é líquida na temperatura ambiente a substância é classificada como óleo, quando se encontra em estado sólido, tem-se a gordura.

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água podendo ser de origem animal ou vegetal. Os óleos vegetais são constituídos predominantemente por triacilglicerídeos (três ácidos graxos de cadeias longas ligadas a uma molécula de glicerol) (figura 1). Como constituintes em menores proporções, os ácidos graxos livres, os mono e di-glicerídeos, além de uma pequena quantidade de outros constituintes não glicerídicos, tais como tocoferóis, carotenoides e esteróis [13]. As proporções dos diferentes ácidos graxos saturados e insaturados nos óleos vegetais variam de acordo com as plantas das quais foram obtidas [4].

O óleo vegetal é obtido através da extração de grãos ou semente das plantas denominadas como oleaginosas. As oleaginosas são plantas que possuem óleo que podem ser extraídos de maneira adequada. Existem várias plantas da qual o óleo pode

ser extraído, uma delas é a soja, que é uma das oleaginosas que apresenta maior teor de óleo.

A soja (*Glycine Max*) é uma leguminosa pertence à família Fabaceae é uma planta originária do Japão. Seu primeiro registro no Brasil foi ao final do século XIX e hoje apresenta grande importância para a balança comercial brasileira. O óleo de soja é um dos mais consumidos mundialmente. Ele pode ser comercializado como óleo bruto, óleo refinado comestível e óleo refinado industrial. Os óleos destinados ao consumo humano são submetidos a um processo de refino cuja finalidade é melhorar sua aparência, sabor, odor e estabilidade por remoção de alguns componentes como: ácidos graxos livres, proteínas, corantes naturais, umidade e compostos voláteis e inorgânicos [12].



**Figura 1. Molécula de triacilglicerol [24].**

Outro óleo que tem ganhado destaque no setor comercial, industrial e principalmente na área científica é o óleo do baru. O baru é um fruto nativo do cerrado, pertence a família Leguminosae, contando com cerca de 727 gêneros e aproximadamente 19.325 espécies [14]. Essa família representa grande importância econômica, pois vários gêneros e espécies são utilizados na alimentação humana, na indústria de madeira, na recuperação de solos empobrecidos e também na arborização urbana.

*Dipteryx Alata* Vog, é conhecida popularmente por baru em Minas Gerais, barujo, coco-feijão e cumbaru, no Mato Grosso, cumarurana, emburena brava e pau cumaru em outros Estados [1].

O Baru é um fruto do baruzeiro, nativo do cerrado brasileiro ocorrendo nos estados de Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e São Paulo [2].

O fruto é descrito como sendo uma drupa, com polpa rica em proteína, aromática, muito consumida pelo gado e animais silvestres a polpa também é utilizada pelo homem para fazer doces e geleias, e a semente pode ser usada crua ou torrada para fazer doces e paçocas. Há ainda relatos do uso da semente como anti-reumático [15].

Estudos anteriores demonstraram que a noz do baru tem um elevado valor nutricional, apresentando teor elevado de lipídios, proteínas, fibras alimentares e minerais, como potássio, fósforo e magnésio.

Segundo Takemoto e colaboradores, o óleo da semente do baru caracterizou-se por ser altamente insaturado (81,2%), e esse elevado grau de insaturação deve-se a predominância do ácido oleico e linolênico contendo também  $\alpha$ -tocoferol em sua composição [3].

## **2.2 Biocombustível**

O diesel, combustível de origem não renovável tem sido o combustível mais utilizado no setor de transportes brasileiro, setor este que consome uma parcela significativa da demanda energética brasileira, deixando o país com certa dependência desse recurso, que por sua vez é finito.

O diesel consiste em uma mistura complexa de alifáticos, aromáticos e hidrocarbonetos, ele também contém pequenas quantidades de enxofre, oxigênio, metais, etc. É a principal fonte de energia para motores a diesel encontrados em caminhões, navios, locomotivas e carros de passeio.

Fatores econômicos tornam o diesel um combustível consolidado no cenário energético mundial, porém esse mercado não se mostra muito estável.

Nos últimos anos tem crescido o interesse por novas fontes de energia que seja de origem renovável e não poluente. Essa busca se deve pelo fato do óleo diesel ser de origem fóssil, portanto, é um recurso finito e a preocupação com questões ambientais também tem estimulado a procura por novas fontes de energia. Nesse cenário, o óleo vegetal tem se destacado, pois além de ser uma fonte renovável, quando é usado como combustível sua emissão de poluentes é praticamente nula. Não é de hoje que se usa óleo vegetal como combustível para motores de combustão. Em 1900 Rudolf Diesel apresentou um protótipo de motor na exposição universal de Paris que foi acionado

utilizando óleo de amendoim [16]. Devido à abundância da oferta de petróleo e seu preço acessível, o uso do óleo vegetal como combustível foi deixado de lado naquele momento, e uso direto de óleos vegetais como combustível foi rapidamente superado pelo uso de óleo diesel derivado de petróleo por fatores tanto econômicos quanto técnicos. O uso do óleo vegetal como combustível voltou a ser utilizado na segunda guerra mundial, quando houve uma escassez de petróleo, porém, o uso dos combustíveis de origem vegetal foi praticamente abandonado quando o fornecimento de petróleo foi restabelecido no final da Guerra.

No Brasil o uso de óleo vegetal como fonte de energia surgiu na década de 40. As crises posteriores do petróleo nas décadas de 70 e 90, bem como a crescente preocupação com as questões ambientais, renovaram o entusiasmo pela busca de fontes de combustíveis alternativos. Nesses períodos de crise, foi criado o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PRO-ÓLEO), elaborado pela Comissão Nacional de Energia, onde se esperava estabelecer a mistura de 30% de óleos vegetais ou seus derivados ao diesel e, em longo prazo, uma substituição total do mesmo, entretanto esse programa foi abandonado com a diminuição do preço do petróleo. O interesse no uso do óleo vegetal como combustível voltou a ser discutido no Brasil no final do século XX, foi quando o governo federal iniciou um programa de substituição ao uso de diesel de petróleo, o Programa de Biodiesel (PROBIODIESEL). Inicialmente sugeriu-se uma substituição do diesel consumido no Brasil por B5 (5 % biodiesel e 95 % diesel) até 2005 e num período de 15 anos a substituição por B20 (20 % biodiesel e 80 % diesel) [17].

### **2.3 Biodiesel**

Antes da utilização do biodiesel nos motores usava-se o óleo vegetal puro, porém o uso direto de óleos vegetais como combustível apresentavam dificuldades para se obter uma boa combustão, devido a sua elevada viscosidade, o que impedia uma adequada injeção nos motores. O uso do óleo vegetal requeria uma manutenção intensa no motor, pois deixava resíduos como depósito de carbono nos injetores, prejudicando assim o desempenho do motor e aumentando os gastos com manutenção, fazendo com que o uso direto do óleo vegetal se tornasse inviável. Pesquisas foram realizadas a fim de resolver esses problemas, a partir de vários experimentos foi descoberto o processo de transesterificação, gerando como produto final o biodiesel.

O biodiesel é um combustível alternativo ao diesel, obtido principalmente por transesterificação do óleo vegetal ou gordura animal, é biodegradável, não tóxico e apresenta baixa emissão de poluentes [18,19].

Devido a esses fatores é considerado combustível ambientalmente correto. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o Biocombustível como sendo: “*Combustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil*” [20]. O biodiesel surgiu a fim de suprir a necessidade energética atual, uma vez que a maioria das fontes de energia usadas atualmente é obtida através de fontes não renováveis de energia, como petróleo e gás natural. Vários países como Japão, Estados Unidos e grande parte dos países da Europa utilizam a mistura de biodiesel no diesel [21]. No Brasil a legislação determina 5% de biodiesel na mistura diesel/biodiesel [22], esses valores variam de um país para outro.

Segundo o Art. 2º da resolução da ANP nº 207 de 19 de março de 2008, quimicamente o biodiesel é definido como: “*Um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais*” [20]. Este é obtido geralmente pela reação dos triacilglicerídeos, constituintes destas matérias primas, com metanol ou etanol, na presença de base forte, tal reação é conhecida como transesterificação [23]

Existem diversas maneiras para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, tornando-os mais aptos para serem usados como combustível, sendo elas a microemulsão, craqueamento-pirólise e reação de transesterificação de triglicerídeos com etanol ou metanol [25].

O processo de craqueamento ou pirólise de óleos e gorduras pode ocorrer em temperaturas acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água.

O tamanho e número de insaturações dos compostos obtidos dependem da estrutura química dos triglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados [26].

As microemulsões são formadas por três tipos de componentes: óleo, álcool e um composto anfílico. Os compostos anfílicos são selecionados principalmente por sua capacidade de emulsificar as misturas de óleo/álcool, mas sua estrutura também contribui nas propriedades finais do combustível formulado. A formulação de um combustível híbrido, tal como as microemulsões, são geralmente mais baratas de se preparar do que o biodiesel, uma vez que se usa a simples tecnologia de misturar os componentes em temperatura ambiente. Todavia, apesar das microemulsões apresentarem boas características no que diz respeito aos padrões de atomização, verificou-se que, em longo prazo, provocam a deposição de carbono no motor, a combustão incompleta e o aumento da viscosidade dos óleos [27].

Dentre essas técnicas, a mais utilizada é a transesterificação, pois se trata de uma técnica relativamente barata, fornece alto rendimento e é uma tecnologia simples. A transesterificação é a mais comum e considerada a melhor rota para a utilização dos óleos vegetais e gorduras como alternativa ao diesel fóssil, pois confere ao produto (biodiesel) características como viscosidade muito próxima das do óleo diesel. Os óleos vegetais, quando submetidos ao processo de transesterificação, tendem a diminuir a viscosidade podendo, assim, ser queimado diretamente em motores diesel sem a necessidade de adaptação [18]. A transesterificação trata-se do processo na qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos [28,29], ou seja, é a quebra da molécula do óleo, com a separação da glicerina e recombinação dos ácidos graxos com álcool (Figura 2).

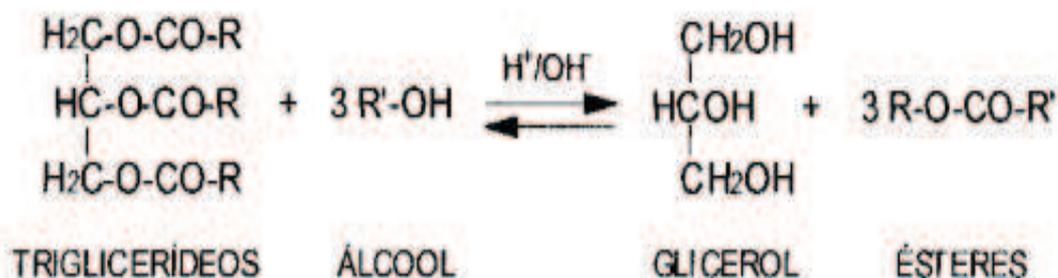


Figura 2. Reação de transesterificação do óleo vegetal. [24].

## 2.4 Mistura diesel/biodiesel.

O uso de biodiesel misturado no diesel já é lei em todo território nacional, portanto são necessários meios para avaliar as misturas a fim de que a lei seja cumprida, garantindo assim a qualidade do biocombustível que chega ao consumidor.

A técnica óptica de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR) tem tido sucesso no quesito de quantificação de mistura diesel/biodiesel, diante disso a associação brasileira de normas técnicas (ABNT) publicou em 17 de Março de 2008 a norma ABNT NBR 15568 que estabelece as condições para determinação do teor de biodiesel – metílico e/ou etílico – na faixa de 0,5% (v/v) a 30,0% (v/v), em óleo diesel através do FTIR. A quantificação do biodiesel na mistura por FTIR é baseada nas vibrações associadas às ligações C=O, localizadas em torno de  $1746\text{ cm}^{-1}$ , pois essas vibrações são exclusivamente devido às moléculas presente no biodiesel. A técnica de FTIR tem se mostrado eficiente para quantificar misturas, entretanto, alguns desafios devem ser superados para evitar resultados falsos devido à presença de contaminantes que contenham a ligação C=O, e a dificuldade de aplicar esta metodologia em avaliações *in loco* dos combustíveis também é um obstáculo para o uso da técnica. Neste sentido é importante o desenvolvimento de técnicas que combine agilidade, precisão, baixo custo e que seja de fácil manuseio, facilitando assim a análise da mistura e garantindo a qualidade do produto.

## 2.5. Diesel x Biodiesel

Além dessa instabilidade do petróleo no cenário energético mundial, levam-se em conta os danos ambientais causados por essa matriz. As desvantagens ambientais proporcionados pelo petróleo não são poucas e estão presentes desde a extração do combustível até seu uso final.

O refino, por exemplo, é o coração da indústria de petróleo. Consiste na separação do óleo bruto em seus diversos componentes. Do ponto de vista ambiental, as refinarias são grandes geradoras de poluição, elas consomem grandes quantidades de água e de energia, produzem grandes quantidades de despejos líquidos, liberam diversos gases nocivos para a atmosfera e produzem resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição.

Além do refino, sabe-se que a queima do diesel gera uma grande quantidade de material particulado (MP) que fica suspenso na atmosfera. Além disso, os

hidrocarbonetos aromáticos (HPAs) formados durante a combustão incompleta de materiais contendo carbono, em especial carvão e derivados do petróleo, mesmo na baixa concentração em que geralmente se apresentam, afetam incisivamente o equilíbrio atmosférico [30]. Por outro lado, o biodiesel apresenta inúmeras vantagens. Apresenta vantagem econômica, pois seu desenvolvimento irá reduzir a dependência energética brasileira, e apresenta também vantagem social e ambiental:

- ✓ O biodiesel é biodegradável;
- ✓ É produzido a partir de matéria prima renovável;
- ✓ Não contém enxofre;
- ✓ Diminui a emissão de material particulado;
- ✓ As emissões de CO<sub>2</sub> são quase completamente absorvidas durante o cultivo da oleaginosa;
- ✓ Não é considerado um material perigoso;
- ✓ Aumenta a vida útil do motor graças à sua capacidade superior de lubrificação quando usado até 20%, teor permitido sem modificações no motor.

## **2.6 Estabilidade oxidativa**

A estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, bem como biodiesel, tem sido alvo de vários estudos nos últimos anos [31]. Isso ocorre, pois tem crescido o interesse do setor industrial por esses produtos.

Mesmo com a presença de antioxidantes naturais, a baixa estabilidade oxidativa dos óleos vegetais muitas vezes não consegue atender as rigorosas exigências do setor industrial, dificultando seu uso nas indústrias alimentícias, farmacêutica e de cosméticos [9]. A oxidação de óleos e gorduras é afetada por uma série de fatores como temperatura elevada, a luz, e outros parâmetros que podem acelerar o processo de oxidação [14], os materiais que surgem durante a oxidação e degradação pode prejudicar seriamente a qualidade do óleo. A oxidação lipídica é um fenômeno espontâneo e inevitável, com uma implicação direta no valor de todos os produtos que a partir deles são formulados, como alimentos, cosméticos, medicamentos e combustíveis. O número das insaturações presentes, a exposição à luz e ao calor, a presença de antioxidantes, são fatores determinantes para a estabilidade oxidativa dos lipídios [31]. A oxidação de óleos e gorduras é um processo de degradação que ocorre nos locais de insaturação em

moléculas de glicerídeos, portanto, quanto maior o número de insaturações presente na molécula, mais susceptível a oxidação ela será, e o número de duplas-ligações de uma molécula é determinado pelo tipo de ácidos graxos que constituem sua estrutura. A oxidação dos lipídios depende de mecanismos reacionais diversos e extremamente complexos, os quais estão relacionados com o tipo de estrutura lipídica e o meio onde esta se encontra. Durante a exposição ao ar ou a temperatura elevada, os compostos do óleo especialmente ácidos graxos insaturados podem formar espécies oxigenadas como hidroperóxidos, aldeídos cetonas e também produtos sub-sequentes da degradação. Os ácidos graxos tendem a formar produtos da degradação diferentes, isso varia de acordo com o número de insaturações presente na molécula. O ácido graxo que apresenta uma ou duas insaturações formará produtos de degradação diferente dos ácidos graxos que são altamente insaturados. Os óleos vegetais de uso alimentar (óleo de soja, de amendoim, de milho, de canola, de trigo e de arroz) possuem níveis mais elevados de ésteres de ácidos graxos insaturados como ácido oléico, ácido linoléico e ácido linolênico, já o óleo de origem animal possui alto número de ácidos graxos saturados. Uma vez que a velocidade de oxidação depende do número de duplas ligações presentes na molécula, seria de esperar que os óleos vegetais exibissem maior susceptibilidade à deterioração que as gorduras animais. Porém, os óleos vegetais tendem a oxidar mais lentamente do que a gordura animal, pois contém quantidades significativas de tocoferóis e carotenoides os quais atuam como antioxidantes naturais [33]. A oxidação lipídica é responsável pela geração de odores e compostos indesejáveis, esse tipo de reação pode levar a diminuição do tempo de vida do produto, diminuir a qualidade, assim como gerar compostos nocivos a saúde. Os óleos vegetais podem sofrer degradação por diversos meios, um deles é quando armazenados em atmosfera de oxigênio, podendo sofrer o processo de autooxidação [32].

### **2.6.1 Autooxidação**

O mecanismo de autooxidação é um processo que ocorre ao longo do tempo, envolve reações que são capazes de se propagar e que dependem do tipo de catalisador envolvido no processo, podendo ser temperatura, íons metálicos, radicais livres, pH etc. A autooxidação está relacionada à ação do oxigênio com os ácidos graxos insaturados. Esse processo ocorre em três etapas [32]:

**Iniciação:** Ocorre a formação dos radicais livres dos ácidos graxos devido à retirada de um hidrogênio do carbono alifático da molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz ou calor.

**Propagação:** Os radicais livres que são suscetíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, formando assim os produtos primários da oxidação (peróxido, hidroperóxido), cuja estrutura depende da natureza do ácido graxo envolvido.

**Término:** Radicais combinam-se para formar produtos secundários da oxidação como peróxido, produtos voláteis e não voláteis obtidos pelo arranjo dos peróxidos [34].

Quando o óleo é aquecido em alta temperatura, o processo de oxidação é acelerado podendo ocorrer a termo-degradação.

### 2.6.2 Termo-degradação

O processo de termo-oxidação por sua vez ocorre na presença de oxigênio a altas temperaturas, resultando na polimerização térmica dos óleos sob ação de calor, um ácido graxo insaturado tem como produtos iniciais de reação os hidroperóxidos, que são formados rapidamente e reagem para formar uma complexa variedade de produtos secundários da oxidação (polares), incluindo monômeros, dímeros, polímeros e produtos de degradação voláteis e não voláteis [35].

### 2.6.3 Fotoxidação

A fotoxidação é um mecanismo que ocorre na presença de componentes naturalmente presentes no sistema lipídico, estes componentes são conhecidos como fotossensibilizadores ou cromóforos, devido à sua capacidade de capturar e concentrar energia luminosa. O mecanismo de fotoxidação de ácidos graxos insaturados é promovido pela radiação UV, e envolve o oxigênio no seu estado singleto como intermediário reativo. Essa reação resulta na formação de compostos hidroperóxidos diferentes dos observados na ausência de luz, e que por degradação posterior origina aldeídos, alcoóis e hidrocarbonetos [36].

## 2.6.4 Oxidação enzimática

Outro processo pelo qual pode ocorrer a oxidação lipídica é através da catálise enzimática, pela ação da enzima lipoxigenase. Essa enzima atua sobre os ácidos graxos insaturados como o ácido linoleico e ácido linolênico, catalisando a adição do oxigênio a cadeia hidrocarbonada dos ácidos graxos. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, os quais podem envolver-se em diferentes reações degradativas, semelhantes às observadas para os processos de autooxidação, originando diversos produtos [37]. Um aspecto interessante da enzima lipoxigenase é que ela tem a capacidade de oxidar substratos como carotenoides, tocoferóis e clorofila, responsabilizando-se por novos processos oxidativos.

## 2.7 Espectroscopia molecular

A espectroscopia molecular estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Os métodos espectroscópicos podem ser classificados de acordo com a região do espectro eletromagnético envolvido na medida. [38].

### 2.7.1 Espectroscopia de absorção molecular

A espectroscopia de absorção molecular na região do UV-VIS é um dos processos da interação da radiação eletromagnética, essa absorção ocorre no intervalo de 200 a 800 nm, onde de 200-400 nm compreende a região do ultravioleta e de 400-800 nm a região do visível. É uma técnica bastante usada para caracterizar e quantificar diversas substâncias. A absorção molecular refere-se ao processo pelo qual uma molécula absorve um fóton de energia, sendo promovida para um estado de maior energia a partir do estado fundamental ou excitado. O estado fundamental é definido como o estado de menor energia da molécula. Quando um fóton encontra uma molécula ele pode ser espalhado ou pode ser absorvido, a ocorrência de cada processo depende da molécula estudada [38,39]. A figura 3 representa os níveis de energia e os prováveis tipos de transição eletrônica ocorridas entre moléculas orgânicas. As transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  podem ocorrer com maior frequência, pois necessitam de menor quantidade de energia para sua ocorrência [40].

As transições eletrônicas do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  tem menos probabilidade de ocorrer devido às regras de seleção, e podem ocorrer em moléculas com ligações insaturadas

com oxigênio ou enxofre, através da radiação na região do ultravioleta. As transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  por sua vez, podem ocorrer cerca de 100 vezes mais que as do tipo  $n \rightarrow \pi^*$ , isso é devido ao maior entrelaçamento dos orbitais  $\pi$ , podendo ser observada com radiação na região ultravioleta. Esta transição se apresenta em compostos aromáticos, e em qualquer molécula com ligações  $\pi$  [38].

A lei de absorção, conhecida como lei de Lambert-Beer, diz que a absorção da energia depende da concentração das moléculas absorventes e do caminho onde ocorre a absorção. A fração de radiação absorvida pela amostra depende da radiação incidente, onde é estabelecido que a quantidade de radiação absorvida pela amostra é diretamente proporcional à quantidade de moléculas absorvedoras presentes na amostra em baixas concentrações. Certa solução absorve a luz proporcionalmente à concentração molecular do soluto que nela encontra, ou seja, a intensidade de um feixe de luz decresce exponencialmente à medida que a concentração da substância absorvente aumenta.

Segundo a lei de Lambert-Beer, a absorbância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente **c** e ao caminho óptico **b**, como expresso pela equação abaixo:

$$A = abc$$

Na equação anterior, **a** é uma constante de proporcionalidade denominada absortividade. Como a absorbância é uma grandeza adimensional a absortividade deve ter unidades que cancelam as unidades de **b** e **c**. Quando expressamos a concentração **c** em mols por litro e **b** em centímetros, a constante de proporcionalidade é chamada absortividade molar  $\epsilon$ , e sua unidade é expressa

$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ , portanto.

$$A = \epsilon bc$$

Onde: **A** é a absorbância

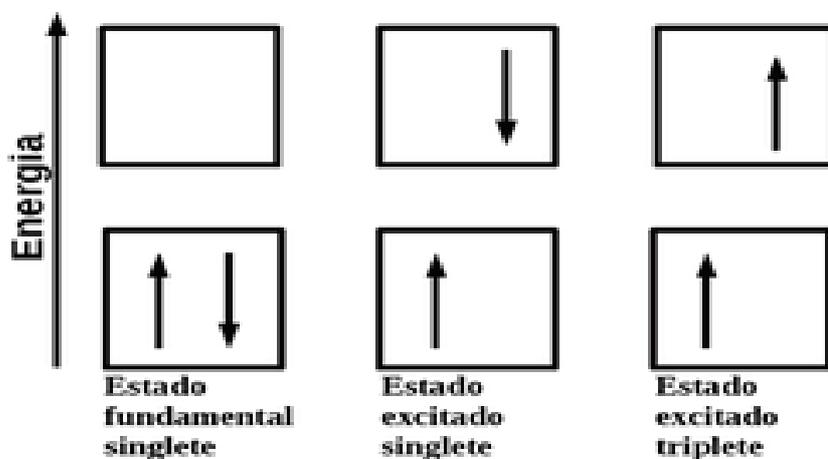
$\epsilon$  é a absortividade

**c** é a concentração

**b** é o caminho óptico

## 2.7.2 Espectroscopia de fluorescência

A luminescência molecular é a emissão de radiação eletromagnética proveniente de moléculas que foram excitadas, retornando ao seu estado fundamental. Quando a absorção de fótons de luz é o responsável pela excitação da molécula pela elevação de elétrons de valência de um orbital menos energético para um orbital de maior energia, esse fenômeno é denominado de fotoluminescência. A fotoluminescência molecular é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo. Se o estado excitado envolvido é singleto, onde o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação original, tem-se a fluorescência. Por outro lado, na fosforescência, a orientação do elétron que foi promovido ao estado excitado é invertida (estado excitado tripleto) figura 5 [9]. Em consequência da retenção da orientação original, o retorno de uma população que se encontra no estado excitado singleto para o estado fundamental (que tem caráter singleto), é permitido e ocorre muito rapidamente, assim, a fluorescência é um fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência.



**Figura 5. Representação dos estados fundamental singleto, estado excitado singleto e tripleto. [41]**

A fluorescência é um processo no qual os átomos ou moléculas são excitados, após a absorção de radiação eletromagnética, espécie que se encontra no estado excitado então relaxa, voltando ao estado fundamental, liberando excesso de energia na forma de luz (fótons). O tempo de vida de uma espécie no estado excitado é relativamente curto, pois existem diversos mecanismos pelos quais um átomo ou molécula excitada podem

liberar seu excesso de energia e relaxar para o estado fundamental, esses mecanismos podem ser radioativos ou não radioativos [40]. Os dois métodos de relaxação não-radioativas que competem com a fluorescência são relaxação vibracional e a conversão interna.

A relaxação vibracional ocorre durante as colisões entre as moléculas excitadas e as moléculas do solvente. Envolve a transferência do excesso de energia de uma espécie excitada vibracionalmente para as moléculas do solvente. Esse processo ocorre em menos de  $10^{-15}$ s e deixa as moléculas no estado vibracional mais baixo de um estado eletrônico excitado. A relaxação não-radioativa entre os níveis vibracionais mais baixos de um estado eletrônico e os níveis vibracionais mais alto de outro estado eletrônico pode ocorrer, esse tipo de relaxação é denominado conversão interna. Portanto, a conversão interna é um tipo de relaxação que envolve a transferência do excesso de energia das espécies presente no estado vibracional de mais baixa energia de um estado eletrônico excitado para as moléculas do solvente e a conversão das espécies excitadas para um estado eletrônico mais baixo [40]. O processo de fluorescência, relaxação vibracional, conversão interna e fosforescência são representados no Diagrama de Jablonski Figura 6.

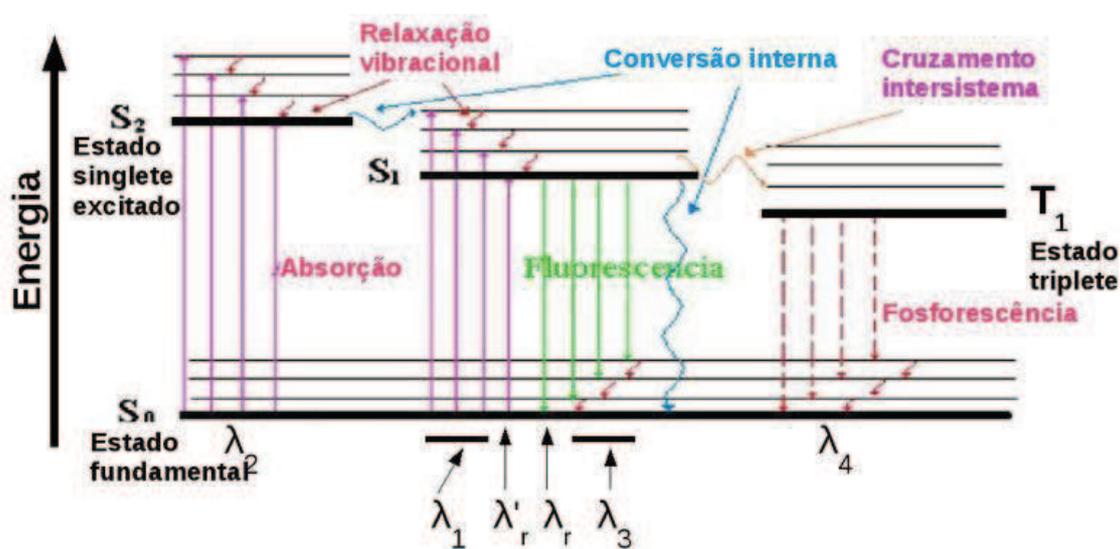


Figura 6. Diagrama de Jablonski [42].

Todas as moléculas absorventes apresentam potenciais para fluorescerem, entretanto, muitos compostos não fluorescem, pois suas estruturas possibilitam caminhos para a relaxação não-radioativa mais rápida que a emissão de fluorescência.

A fluorescência em moléculas envolve a transição de um estado excitado singleto para o estado fundamental singleto, essa transição é altamente provável, assim o tempo de vida no estado excitado singleto é muito curto, cerca de  $10^{-15}$ s. A fosforescência, por sua vez, envolve transição de um estado excitado tripleto para o estado fundamental singleto. Em virtude dessa alteração do spin eletrônico, ela é menos provável, portanto um estado tripleto apresenta um tempo de vida mais longo, cerca de  $10^{-4}$ s [38].

### **2.7.3 Fluorescência sincronizada**

Espectroscopia de fluorescência é uma técnica analítica que vem demonstrando grande importância, pois apresenta boa reprodutibilidade, simplicidade e agilidade em suas análises. Quando utilizada em fluidos, a técnica apresenta mais uma vantagem, ela dispensa o uso de aditivos fluorescentes. Porém para análise de misturas mais complexas, onde não são feitas as separações de seus componentes previamente, essa técnica se mostra bastante limitada já que as medidas são feitas em um único comprimento de onda de emissão e excitação, o que gera uma sobreposição de sinais [43]. Para esses casos então pode ser utilizada a espectroscopia de fluorescência sincronizada, onde simultaneamente se varre a excitação e a emissão das amostras, mantendo uma diferença de comprimento de onda fixo entre eles [43]. A espectroscopia de fluorescência sincronizada gera um sinal com uma resolução melhor porque o espectro de cada componente é simplificado e a largura de banda estreita. Picos complexos sobrepostos são reduzidos a um ou poucos picos estreitos e qualquer interferência ou dispersão é evitada [44]. Este tipo de espectroscopia é um excelente método para caracterizar óleos e obter a sua “impressão digital”.

## CAPÍTULO 3

### 3.1 Objetivos gerais

Essa dissertação tem como objetivo realizar a caracterização óptica do óleo de baru e estudar a estabilidade térmica desse óleo. Objetivou-se também avaliar a estabilidade térmica do óleo e do biodiesel de soja e do óleo diesel, a fim de avaliar as possíveis alterações ocorridas quando esses óleos são expostos a temperatura elevada. A caracterização óptica das misturas de biodiesel/diesel, óleo/biodiesel e óleo/diesel também foi objetivo desse trabalho.

### 3.2 Objetivo específico

- ✓ Caracterizar as propriedades ópticas do óleo de baru.
- ✓ Estudar a estabilidade térmica do óleo de baru quando submetido a um estresse térmico a temperatura de 110°C.
- ✓ Estudar a estabilidade térmica do óleo de soja, biodiesel de soja e diesel quando submetidos a diferentes temperaturas (entre 40 e 210°C).
- ✓ Caracterizar as propriedades ópticas das misturas óleo/diesel, biodiesel/diesel e óleo/biodiesel para diferentes proporções dos constituintes nas blends.

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 Extração do fruto do baru

Frutos Baru foram recolhidos na cidade de Goiânia/GO pelos acadêmicos do curso de farmácia da Universidade Federal de Goiânia – UFG, as sementes foram então retiradas do fruto. O óleo de Baru foi obtido por prensagem das sementes em uma máquina de compressão de mini-prensa (Ecirtec®). Após a extração, o óleo foi armazenado em um recipiente hermético, em freezer a - 10°C.

#### 4.2 Degradação térmica do óleo de baru

O estudo de termodegradação foi realizado utilizando-se 9 frascos, cada qual contendo 5 mL de óleo de Baru, sendo submetidos a aquecimento em estufa com circulação de ar (*Sterilifer*® SXCR42), a uma temperatura constante de 110°C, variando o tempo de aquecimento, sendo estes 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 e 24 horas.

#### 4.3 Produção do biodiesel

Para a produção do biodiesel foi utilizado óleo de soja comercial (marca Soya). O biodiesel foi produzido no Laboratório de Óptica da Universidade Federal da Grande Dourados-UFGD. O biodiesel foi obtido através do processo de transesterificação, pela rota metílica, e foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador na proporção de 0,4% em relação a massa do óleo, água destilada para fazer a lavagem do biodiesel e por ultimo foi utilizado sulfato de sódio para a secagem do biodiesel.

Inicialmente, o NaOH foi previamente dissolvido no metanol em seguida esta solução foi adicionada ao óleo de soja refinado comercial pré-aquecido a 60 °C, onde esta mistura foi agitada durante 60 minutos. Posteriormente, a mesma foi colocada em um funil de decantação por 24 h para separação da glicerina (figura 7), que em seguida foi retirada. Após esta etapa, iniciou-se o processo de rotaevaporação a 70°C e pressão reduzida para eliminação de resíduos de metanol no biodiesel. O processo de lavagem foi realizado em agitação do produto éster metílico e 1/3 de seu volume de água destilada e decantação de 30 minutos. O sulfato de sódio foi utilizado para fazer a secagem do biodiesel. Este procedimento de lavagem foi repetido por quatro vezes.



**Figura 7. Decantação biodiesel/glicerina.**

#### **4.4 Degradação térmica do óleo de soja, diesel e biodiesel.**

A degradação térmica do óleo de soja, biodiesel e diesel foram feitas em uma estufa de bancada de secagem e esterilização (Solab). As amostras foram colocadas em um Becker e levadas a estufa. A temperatura foi variada de 40°C, 50°C, 60°C, 70°, 90°C, 100°C, 120°C, 135°C, 150°C, 170°C, 190°C e 210°C. As amostras permaneceram uma hora em cada temperatura, portanto, a cada hora era retirada uma alíquota de forma que a degradação tivesse efeito acumulativo.

#### **4.5 Preparação das misturas diesel/biodiesel, óleo/biodiesel e óleo/diesel**

O biodiesel foi adicionado ao diesel, biodiesel/diesel (BD) em proporções de 0% á 100% (v/v), totalizando 11 amostras. O mesmo foi feito para misturas de óleo no diesel (OD) e óleo no biodiesel (OB).

#### **4.6 Espectroscopia de absorção molecular**

As medidas de absorção molecular UV-Vis foram feitas utilizando um espectrofotômetro de bancada (Varian Cary - 50 ®) e uma cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico. O óleo de baru foi diluído em hexano grau HPLC (alta pureza) e a absorção foi medida entre 225 e 750 nm. As bandas de absorção em 475, 270, e 232 nm foram recolhidas a partir de amostras diluídas nas concentrações de 50%, e 0,15% respectivamente.

#### **4.7 Espectroscopia de fluorescência molecular**

Para as medidas de fluorescência sincronizada foi utilizado o espectrofluorímetro Cary Eclipse da Varian. As amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo com quatro faces polidas de 1 cm de caminho óptico. Os parâmetros utilizados para a varredura foram 40 nm de delta, com diferença de comprimento de onda fixo entre a emissão e a excitação, abertura de fenda de 2,5 nm e varredura de excitação de 300 nm a 800 nm. Para as medidas em 3D variou-se o delta de 10 nm a 100 nm.

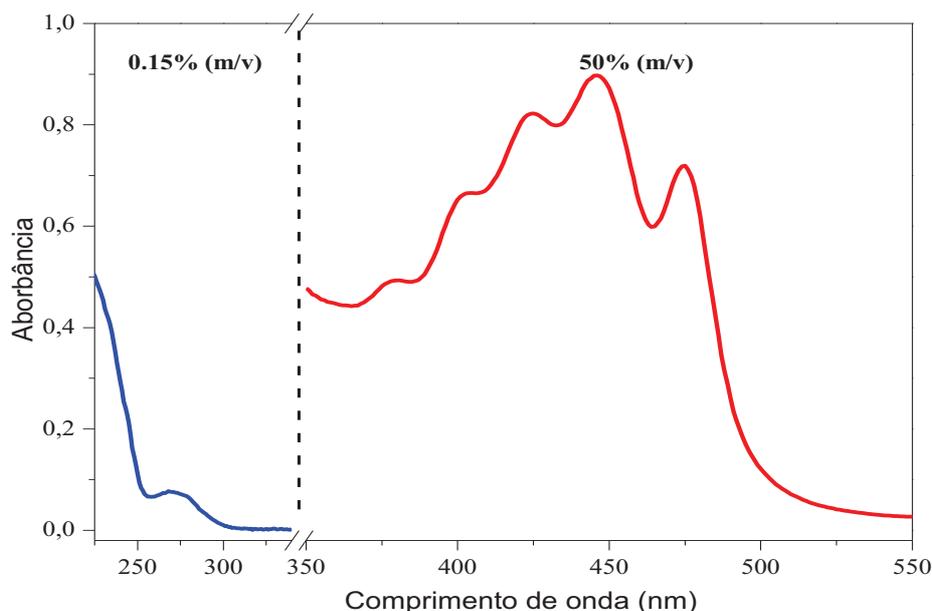
Também foram feitas medidas de fluorescência usando um fluorímetro portátil. Os espectros de fluorescência foram recolhidos a partir das amostras diluídas a uma concentração de 50% (m/v) com excitação em 405 nm, e a emissão foi recolhida em 450-775. O sinal de fluorescência foi obtido em fluorímetro portátil (MM'Optics ®) contendo um laser como fonte de excitação, um monocromador para a determinação dos espectros de emissão, uma fibra óptica do tipo Y para levar a luz de excitação e coletar a emissão, e um computador portátil para processar os dados. As medições foram efetuadas utilizando uma cubeta de quartzo com quatro faces polidas e 1 cm de caminho óptico.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

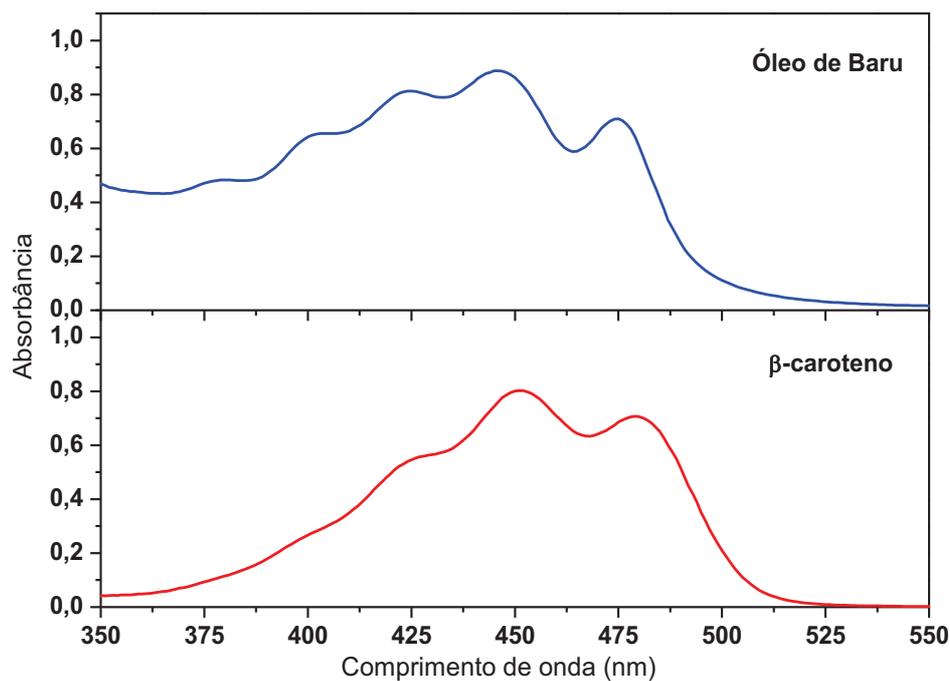
#### 5.1.1 Espectroscopia de absorção molecular do óleo de baru.

Medidas de absorção molecular na região do UV-Vis foram feitas a fim de avaliar a estabilidade oxidativa do óleo de baru.



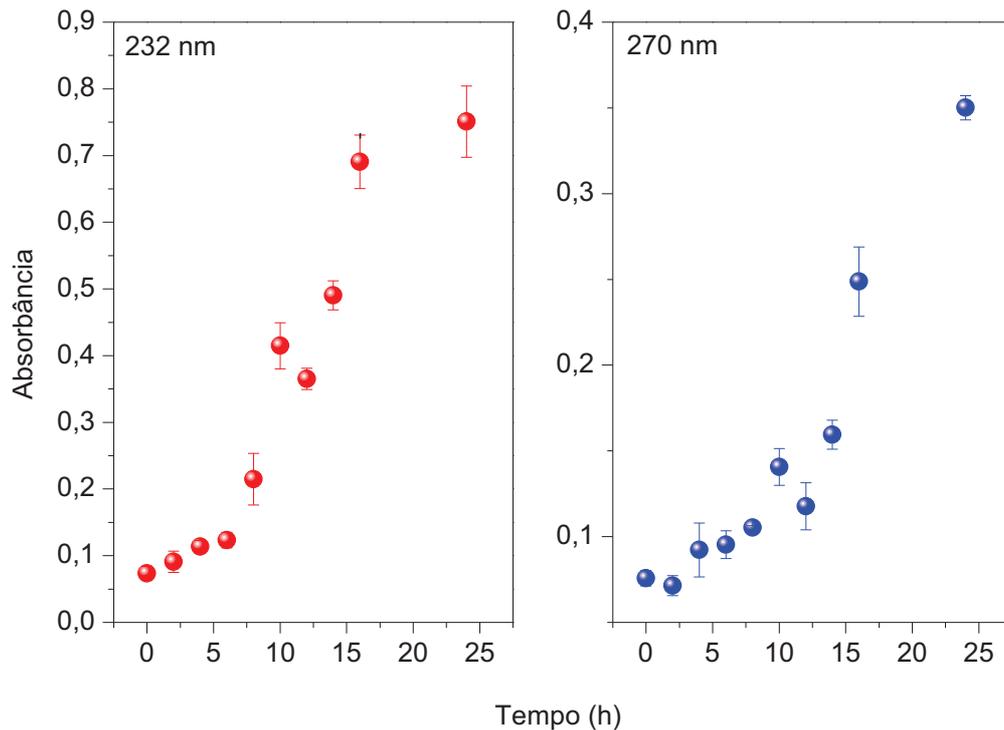
**Figura 6. Espectro de absorção do óleo do Baru diluídos em hexano 0,15 % e 50% (m/v).**

A figura 6 mostra o espectro de absorção do óleo Baru de 225 e 550 nm, quando diluído em hexano. Para melhor observar as bandas de absorção foram feitas diluições apropriadas para observar cada região separadamente, para a região de 225-350 nm (0,15% $m/v$ ) e de 350-550 nm (50% $m/v$ ). Em geral, a absorção molecular de óleos vegetais entre 225 e 350 nm é atribuída principalmente aos tocoferóis, embora a contribuição de alguns ácidos graxos não deve ser excluída. As clorofilas, bem como os carotenóides podem absorver na região 350-550 nm [45].



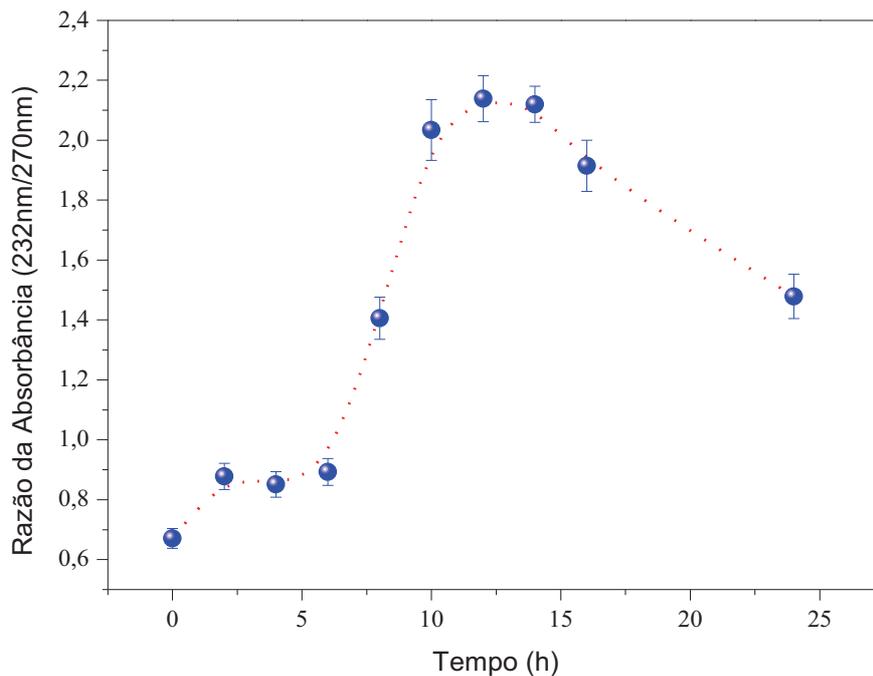
**Figura 7. Espectro de absorção do óleo do baru 50% (m/v) e do  $\beta$ -caroteno.**

Na figura 7 os dados mostram que os carotenoides são os principais compostos responsáveis pela absorção observada entre 350 e 550 nm. Como mencionado anteriormente, a degradação térmica dos óleos vegetais pode ser monitorada através da análise dos picos de absorbância em cerca de 232 e 270 nm, pois as absorções nestas regiões de comprimento de onda são fortemente afetados pelos produtos de oxidação primários e secundários gerados durante o processo de termo - oxidação [8].



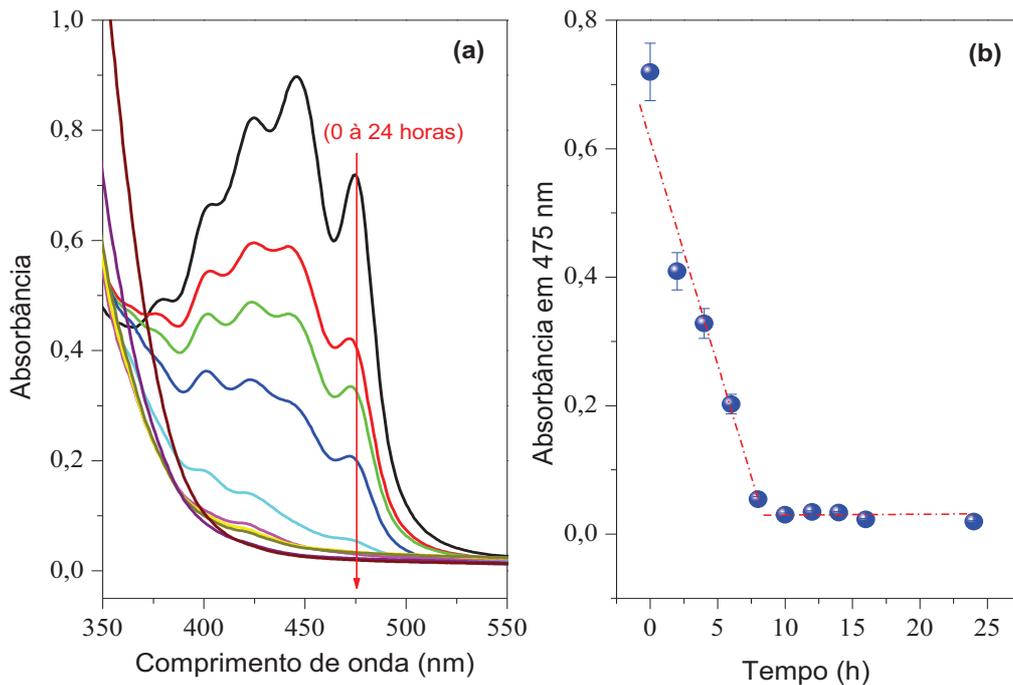
**Figura 8. Absorção do óleo do baru diluído em hexano 0,15% (m/v) em 232 e 270 nm.**

A Figura 8 mostra a absorbância do óleo de baru a 232 e 270 nm em uma função do tempo de degradação. O aumento observado na absorbância em 232 nm é devido aos compostos gerados durante o processo primário de degradação do óleo, como os dienos conjugados que apresentam transições do tipo  $\pi - \pi^*$  [8]. As mudanças na absorção em 270 nm estão relacionadas com a formação de compostos secundários de degradação, tais como dicetonas e cetonas insaturadas, cuja absorção é também devido às transições  $\pi - \pi^*$  [8,10]. Os resultados indicam fortemente que a geração de compostos primários aumentou rapidamente durante as primeiras 12 horas.



**Figura 9. Razão de absorção do óleo do baru diluído em hexano 0,15% (m/v) em 232-270nm.**

A figura 9 mostra a inversão da produção de compostos primários e secundários durante a degradação do óleo em função do tempo de aquecimento. O aumento da absorção nas regiões de 232 e 270 nm se mostram eficiente para monitorar a degradação do óleo induzida por oxidação térmica.

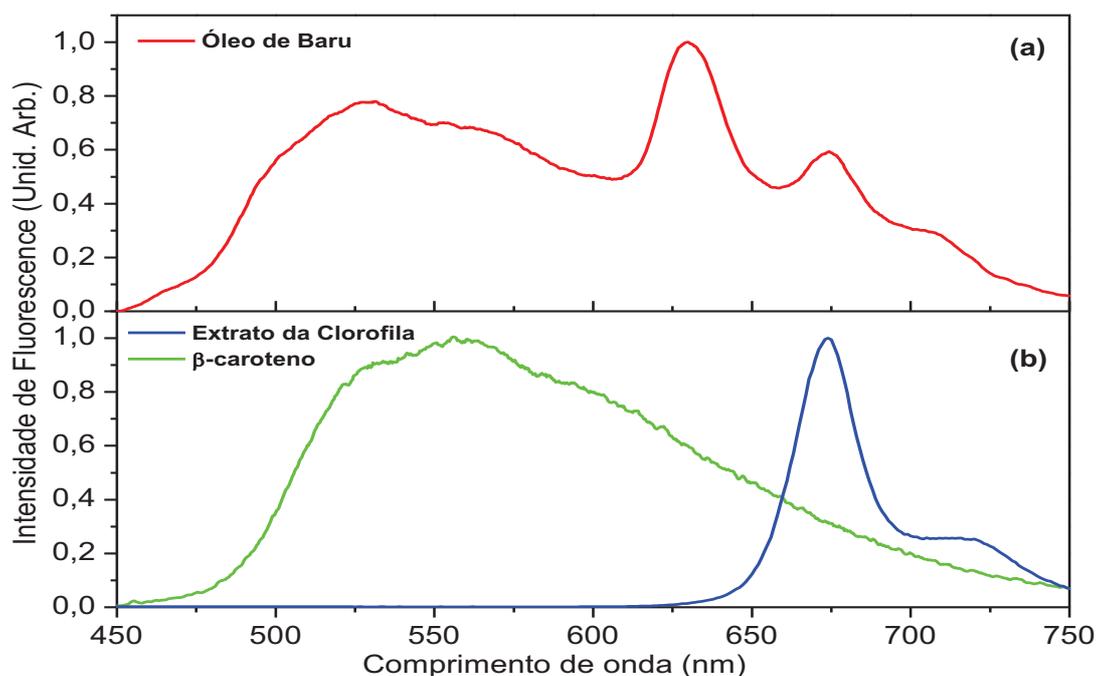


**Figura 10. (a) absorção do óleo do baru em 475 nm (b) diminuição da absorção do óleo do baru diluído em hexano 50% (m/v).**

A figura 10 mostra que as bandas de absorção entre 350 e 550 nm, diminuem em função do tempo de degradação. Uma redução da absorção em 475 nm associada principalmente aos carotenoides foi observada durante as primeiras 8 horas de degradação. Isto sugere que os carotenoides sofrem degradação nas primeiras horas de tratamento térmico. Isto é possível porque esses compostos são moléculas altamente insaturadas com muitas ligações duplas conjugadas, tornando-os muito susceptíveis à degradação [16,17].

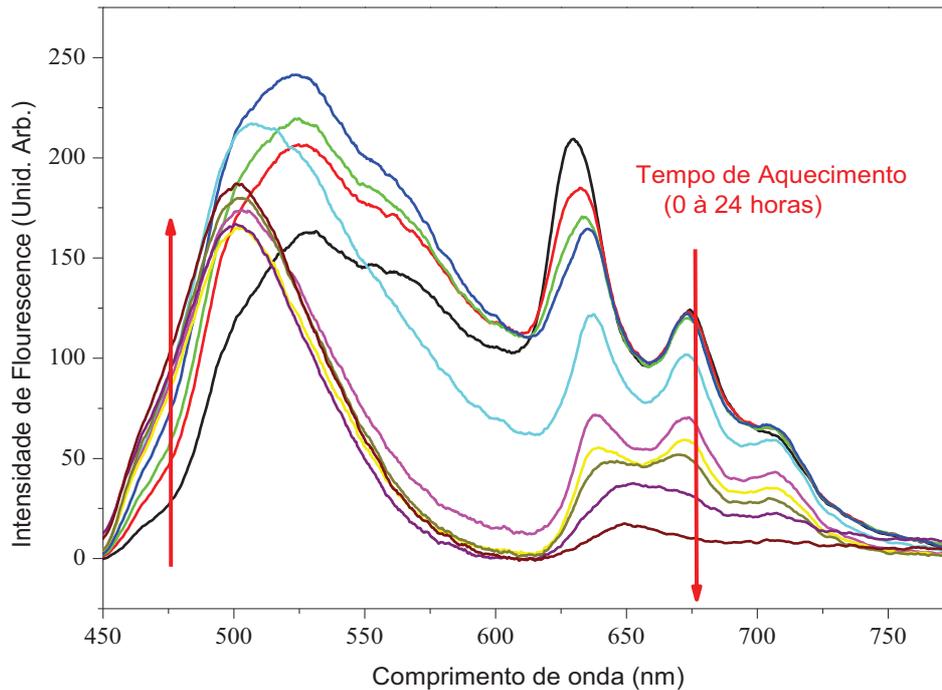
### 5.1.2. Espectroscopia de fluorescência moléculas do óleo de baru.

Além das medidas de absorção, foram feitas análises de espectroscopia de fluorescência molecular para caracterizar a emissão do óleo de Baru, bem como para investigar o potencial da técnica de fluorescência como um método alternativo para avaliar a degradação do óleo.



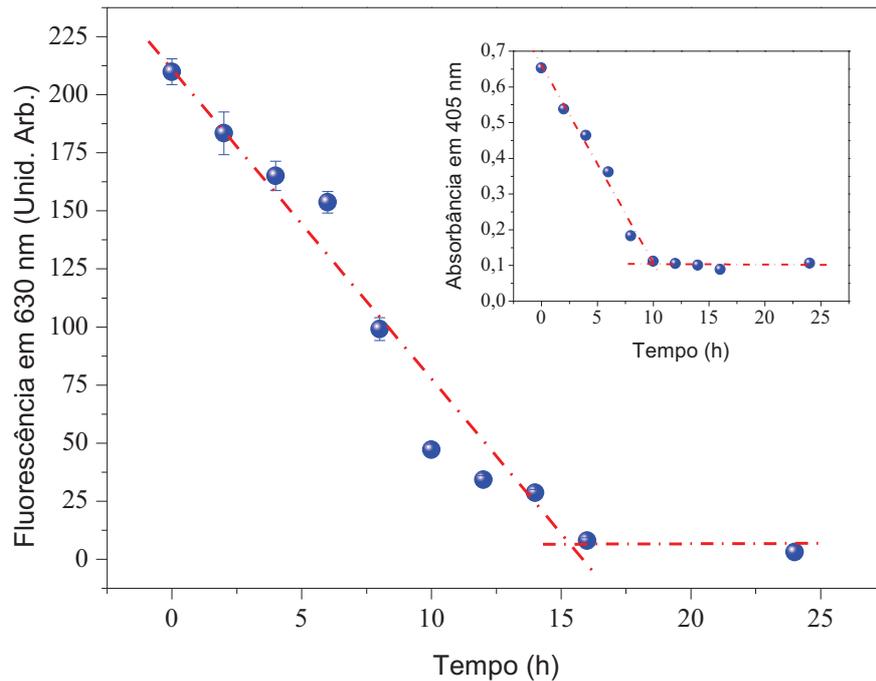
**Figura 11. Espectro de absorção do óleo do baru (a), clorofila e β-caroteno (b).**

A figura 11 mostra o espectro de emissão típico de óleo Baru quando excitado a 405 nm. Quando analisados separadamente os dados de fluorescência revelaram que o β-caroteno e a clorofila são os principais fluoróforos responsáveis pela emissão entre 450 e 750 nm, quando excitado a 405 nm, como apresentado na figura 11b. Estudos anteriores [16] mostraram que os diferentes constituintes do óleo, tais como β-caroteno, α-tocoferol, ácido oleico e a clorofila apresentam fluorescência nessa região quando excitado por radiação azul (cerca de 450 nm).



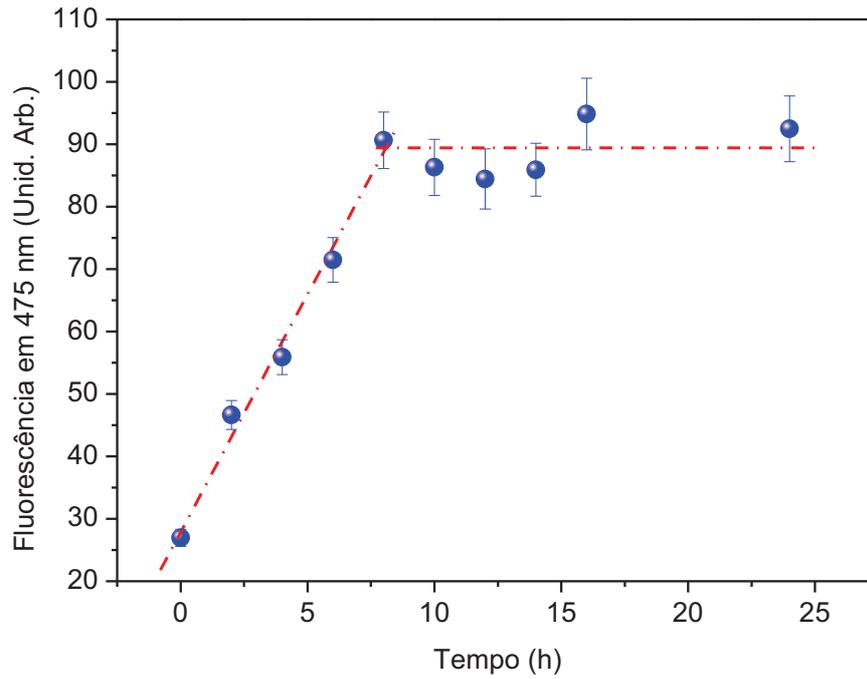
**Figura 12. Espectro de fluorescência do óleo do baru em 450-775 nm diluídos em hexano 50% (m/v).**

Os dados obtidos a partir das análises de absorção e fluorescência revelaram que o sinal total de fluorescência entre 450 e 775 nm, foi reduzido em resposta à degradação térmica. No entanto, conforme a figura 12, a diminuição mais significativa na fluorescência do óleo foi detectada no intervalo de 550-650 nm. A diminuição observada da fluorescência em 630 nm durante o período de degradação, juntamente com a diminuição da absorção na região dos carotenoides e clorofila (em cerca de 405 nm), sugerem que a diminuição na fluorescência entre 550 e 650 nm é principalmente devido à degradação térmica dos carotenoides e clorofilas.



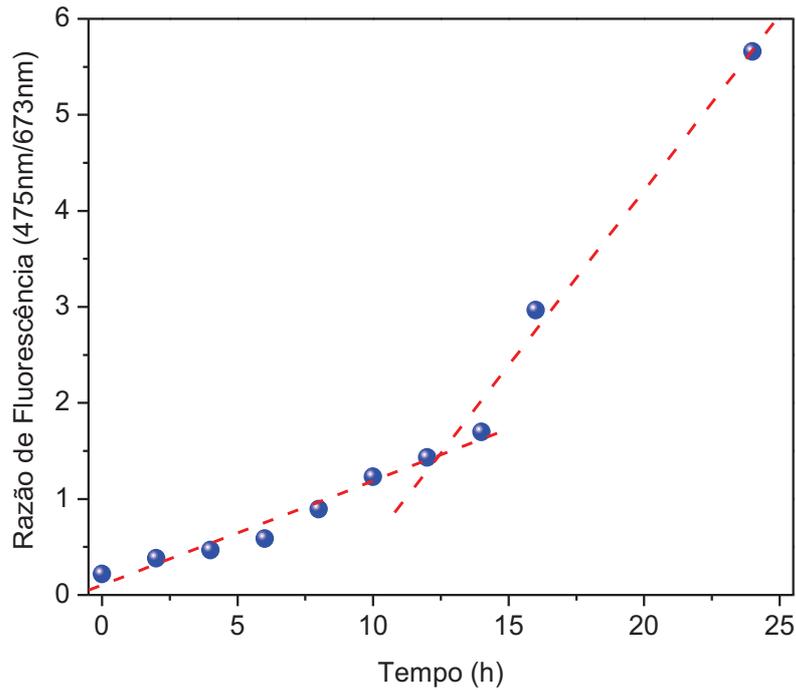
**Figura 13. Intensidade de fluorescência do óleo do baru diluído em hexano 50% (m/v) em 630 nm em função do tempo de degradação.**

A figura 13 mostra que até 14 horas de tratamento térmico é possível observar a emissão de carotenoides. Quando se observa a absorção do óleo do baru em 475 nm, como mostrado na figura 10 b, nota-se que apesar de ainda ter carotenoide no óleo, não é possível observar sua absorção a partir de 10 horas de tratamento térmico, pois a quantidade de Carotenoides presente no óleo é muito pequena, devido ao processo de degradação. Os resultados sugerem que nesse caso a espectroscopia de fluorescência obteve melhores resultados do que a espectroscopia de absorção UV-Vis para monitorar a degradação do óleo de baru.



**Figura 14. Intensidade fluorescência em 475 do óleo do baru em função do tempo de degradação.**

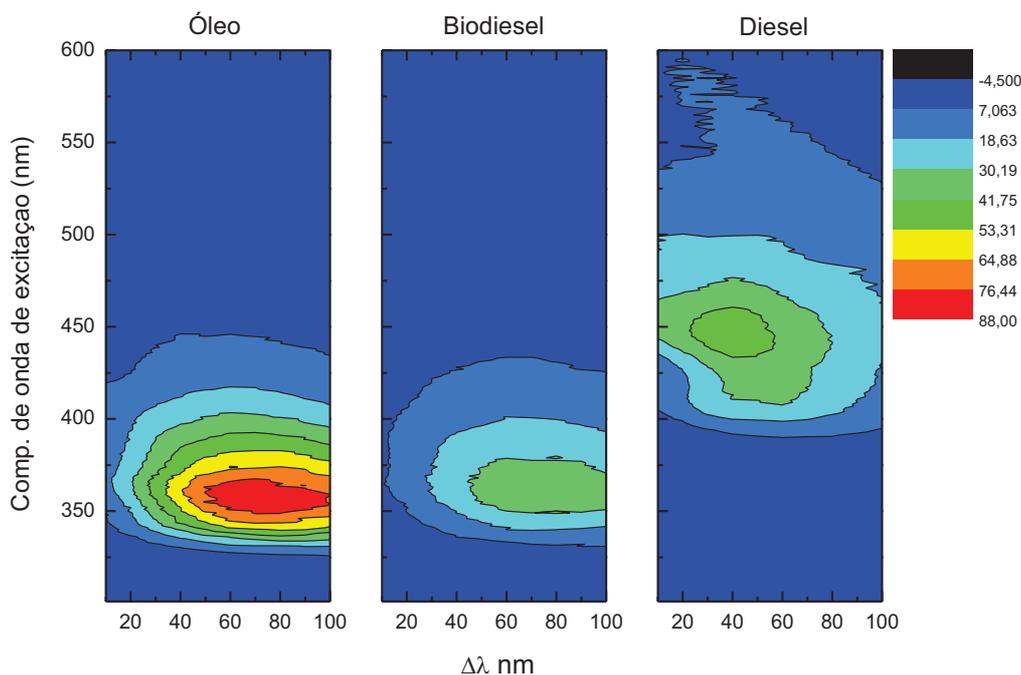
Os resultados também sugerem que o aumento da fluorescência em 475 nm, durante as primeiras 8 horas, como mostrado na fig. 14, pode estar relacionado com a redução da reabsorção induzida por moléculas de carotenoides devido a diminuição de absorção de carotenóides nas primeiras 8 horas a 475 nm, como apresentado anteriormente na figura 10.



**Figura 15. Razão de fluorescência do óleo do baru 475-673nm em função do tempo de degradação.**

Além das análises de intensidade de emissão, uma linearidade considerável entre a fluorescência e tempo de degradação foi obtida utilizando-se a razão de fluorescência entre as emissões em 475-673nm, como mostrado na figura 15. Novamente esses resultados indicam que o  $\beta$ -caroteno e a clorofila podem ser usado como um indicador para monitorar a degradação do óleo do baru através das técnicas ópticas de fluorescência e absorção molecular.

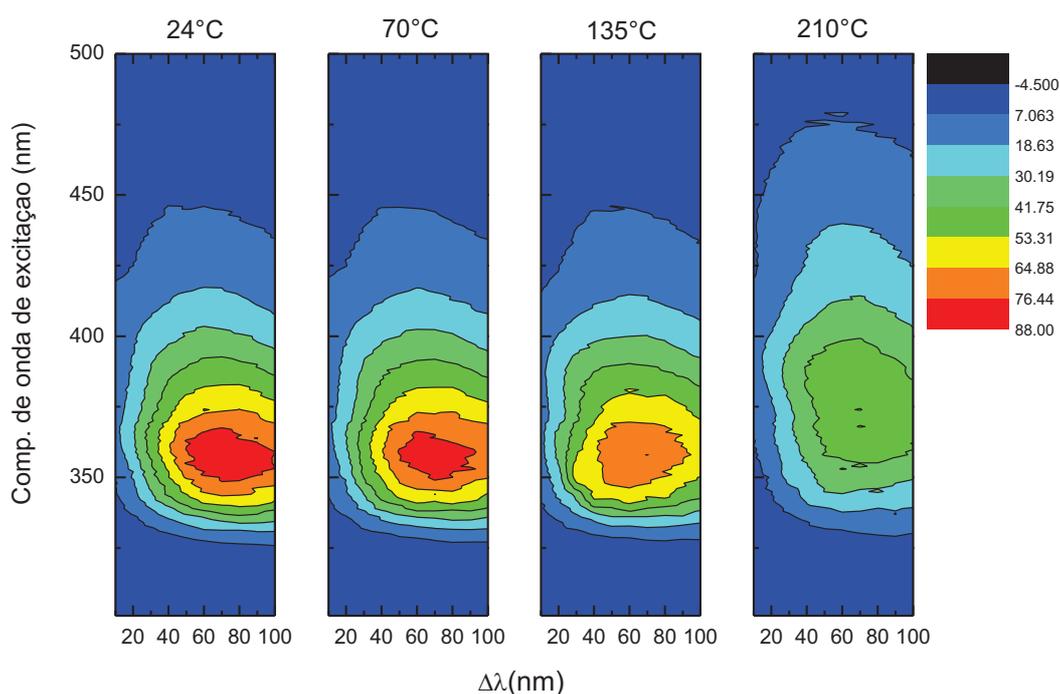
## 5.2 Espectroscopia de fluorescência sincronizada do óleo de soja, biodiesel e diesel



**Figura 16. Mapas de contorno em 3D do óleo de soja, biodiesel e diesel não diluídos.**

Medidas de fluorescência foram realizadas a fim de avaliar o comportamento do óleo e biodiesel de soja e do biodiesel quando expostos a estresse térmico. A figura 16 mostra os mapas de contorno em 3D do óleo de soja, biodiesel e diesel na temperatura ambiente. A fluorescência observada para o óleo de soja é atribuída aos ácidos graxos insaturados, clorofila, feofitinas, compostos fenólicos, vitaminas A, D e K [50] e aos tocoferóis [46]. Já para o diesel, a fluorescência observada é devida à contribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) [43]. A região de emissão do biodiesel é a mesma que o óleo de soja, isso se deve pelo fato de a matéria prima usada para a produção do biodiesel ser o óleo de soja, portanto os compostos presente no óleo provavelmente estão presentes no biodiesel. Estudos recentes atribui a emissão observada no biodiesel principalmente aos tetraenos conjugados [50], entretanto, não podemos descartar a contribuição dos ácidos graxos insaturados, as vitaminas A, D e K e aos carotenoides e tocoferóis. Apesar da região de emissão do óleo e do biodiesel ser a mesma, a intensidade de emissão do biodiesel é menor quando comparada com a do óleo. A viscosidade é um dos parâmetros que afeta o rendimento quântico de fluorescência. Em ambiente viscoso a molécula não apresenta distorções necessárias

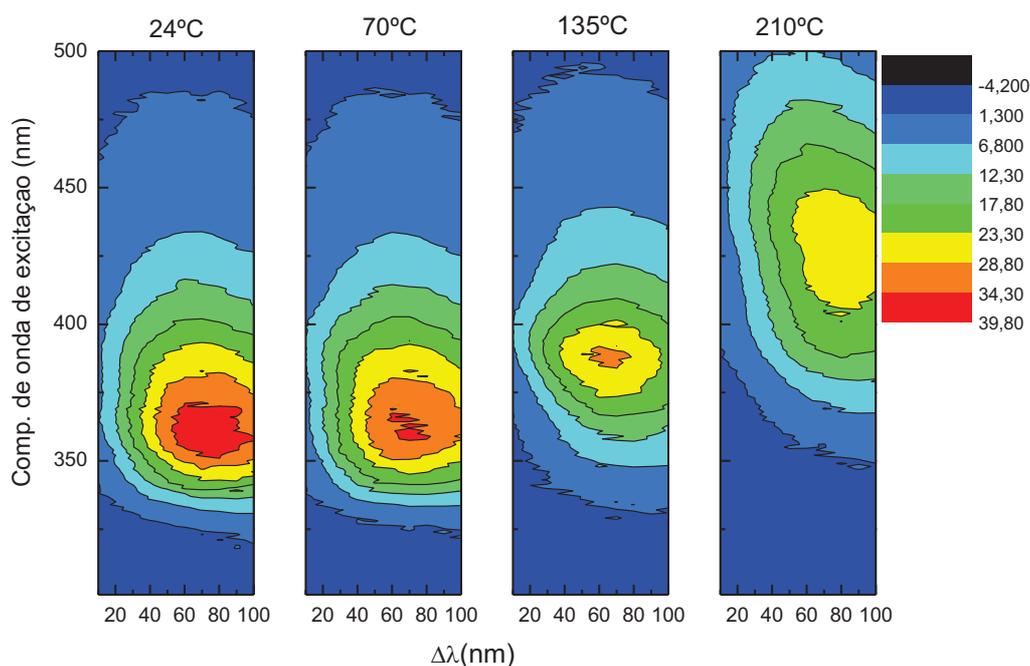
para produzir um decaimento não radioativo, logo o decaimento eletrônico se processa de forma radioativa. Em ambiente menos viscoso a molécula possui maior liberdade de forma que rotações e vibrações se tornam mais efetivas, o que resulta na diminuição da intensidade de fluorescência. Além da viscosidade, outros fatores, como a formação de compostos de estrutura química diferente do óleo, devido ao processo de transesterificação, podem ser responsáveis pela diminuição da intensidade de fluorescência do biodiesel [51].



**Figura 17. Mapa de contorno em 3D do óleo de soja não diluído.**

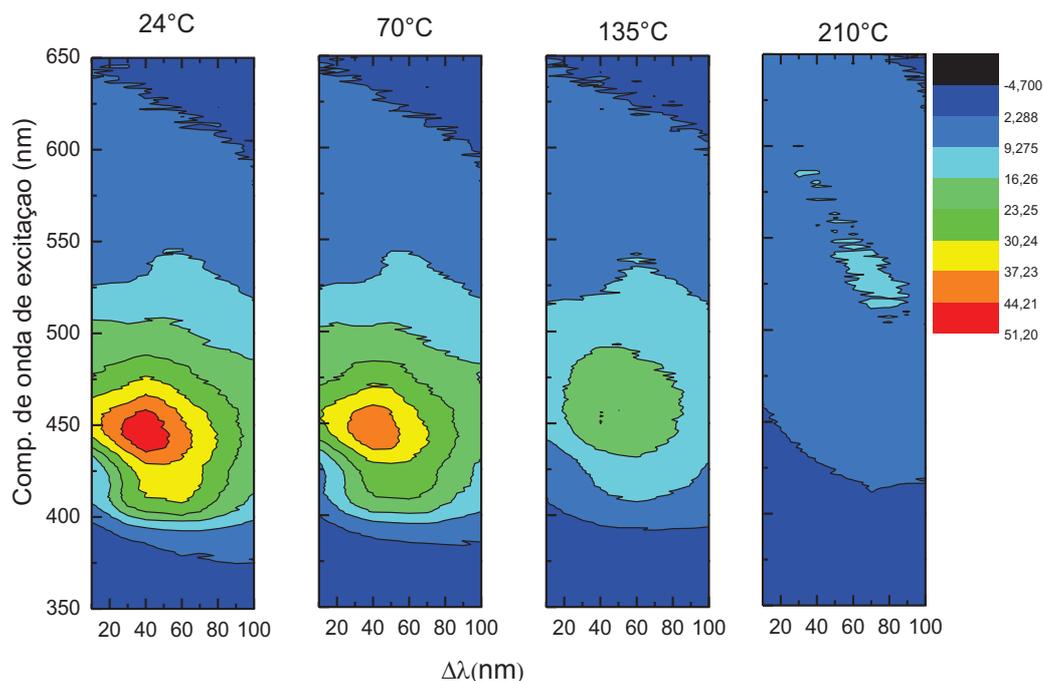
A figura 17 mostra o mapa de contorno do óleo de soja submetido ao tratamento térmico para diferentes temperaturas. Nota-se que conforme há o aumento da temperatura, a intensidade de fluorescência referente aos compostos presente no óleo de soja diminuem. Para a temperatura de 210°C, observou-se uma diminuição significativa na intensidade de fluorescência, é possível notar também um leve deslocamento da banda de emissão, estes fatores podem ser atribuídos à oxidação dos compostos presente no óleo, devido a sua degradação pela exposição em altas temperaturas. A maioria dos óleos e gorduras é constituída de triacilglicerídeos, que são ésteres formados de glicerol, e ácidos graxos, estes podendo ser saturados ou insaturados. O óleo quando aquecido pode gerar uma série de degradação dos triglicerídeos seja por transformações das ligações duplas, ou dos grupos éster. No caso dos ésteres, altas temperaturas podem

levar a geração de diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos, glicerol, além de grandes quantidades de ácidos graxos livres, aumentando a acidez do meio [40]. Já os ácidos graxos insaturados quando degradados devido à exposição a altas temperaturas, podem formar uma série de radicais livres [47]. Os ácidos graxos insaturados são mais suscetíveis à oxidação do que os saturados [48], pois estes apresentam duplas-ligações em sua cadeia, o que pode explicar a diminuição na intensidade de emissão, uma vez que o óleo de soja é rico em ácidos graxos insaturados.



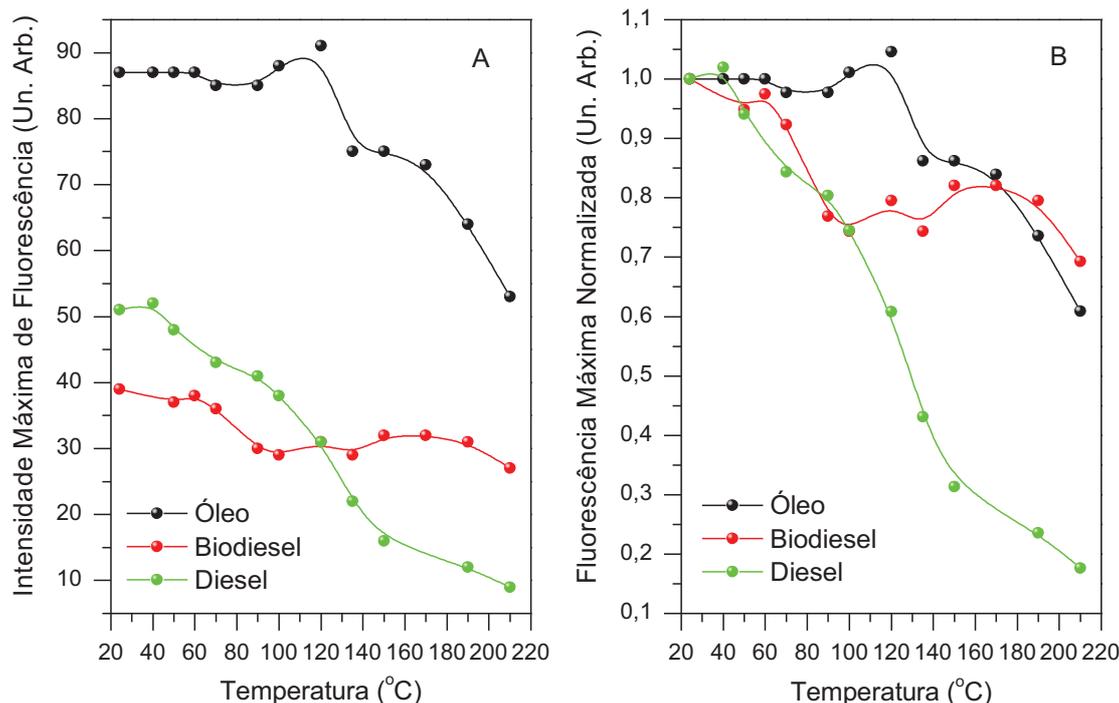
**Figura 18. Mapa de contorno em 3D do biodiesel de soja não diluído.**

Nota-se que a região de emissão do biodiesel de soja é praticamente a mesma do óleo como é mostrado na figura 18. Conforme há o aumento da temperatura, nota-se a diminuição da intensidade de emissão das bandas. Conforme há o aumento na temperatura, as amostras de biodiesel sofrem oxidação, originando diversos compostos que podem ter propriedades físicas e químicas diferentes do biodiesel. Em temperaturas mais elevadas, como 210°C, além da diminuição da intensidade de fluorescência, também ocorre o deslocamento da banda de emissão. A diminuição na intensidade de fluorescência, assim como o deslocamento das bandas de emissão, pode ser proveniente das alterações químicas, e também a formação de compostos como os tetraenos conjugados proveniente da oxidação térmica sofrida pelo biodiesel [50].



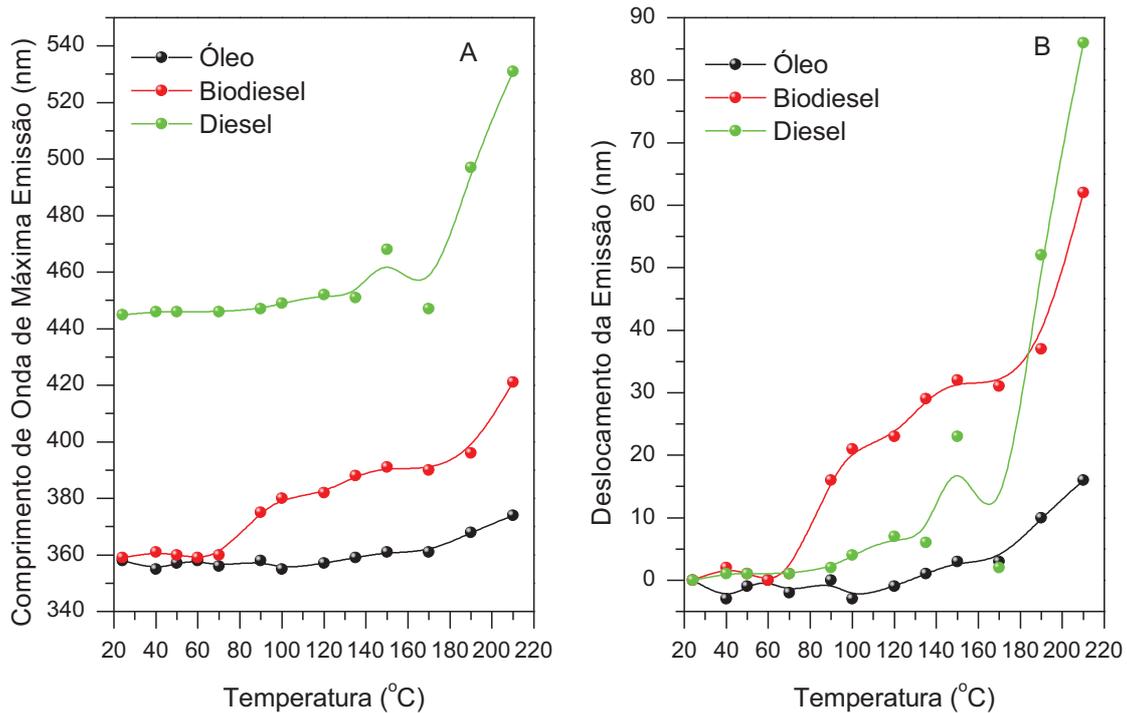
**Figura 19. Mapa de contorno em 3D do óleo diesel não diluído.**

A figura 19 mostra o espectro de fluorescência do diesel em diferentes temperaturas. A composição química do diesel é formada basicamente por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). A intensidade de emissão dos compostos presentes no diesel quando estão 24 e 70°C são semelhantes, entretanto, quando as amostras são expostas a temperaturas mais elevadas como 135°C, há uma diminuição considerável na intensidade de fluorescência, o mesmo acontece para a temperatura de 210 °C, que apresenta emissão quase nula. A diminuição na intensidade de fluorescência pode estar relacionada com a degradação dos HPAs via oxigênio singlete, que leva ao rompimento da conjugação  $\pi$  no sistema aromático, levando a formação de compostos oxigenados como ácidos orgânicos e cetonas [49], além da diminuição da emissão, também é observado o deslocamento da banda e fluorescência do diesel.



**Figura 20. Intensidade máxima de emissão e fluorescência normalizada do óleo de soja, biodiesel e diesel.**

Apesar das matrizes excitação e emissão terem sido apresentadas apenas para algumas temperaturas, o conjunto de temperatura avaliada foi maior. A figura 20 mostra o gráfico da intensidade de emissão do óleo, biodiesel e diesel para todas as temperaturas estudadas. O gráfico mostra que há diminuição na intensidade de emissão do óleo vegetal e do diesel conforme aumenta a temperatura. A redução na intensidade de fluorescência das amostras demonstra a ocorrência de processos oxidativos nos compostos e conseqüentemente a degradação dos óleos. Essa diminuição na intensidade de emissão pode ser melhor observada na figura 20b, que apresenta a fluorescência máxima normalizada. Os resultados mostram que a intensidade de emissão do diesel diminui mais rapidamente do que o óleo e o biodiesel, mostrando que o diesel degrada mais rápido que o óleo e biodiesel de soja.



**Figura 21. Intensidade máxima de emissão e do deslocamento do óleo de soja, biodiesel e diesel.**

Além da diminuição na intensidade de emissão, o aumento da temperatura também provoca o deslocamento das bandas de emissão, como mostrado na figura 21. Os gráficos mostram um deslocamento no comprimento de onda de emissão a medida que a temperatura aumenta, como observado na figura 21b. Esse deslocamento pode ser atribuído ao processo de degradação térmica do óleo de soja, biodiesel e do diesel, pois em seu processo oxidativo pode ocorrer formação de novos compostos e/ou mudanças na estrutura físico-química das amostras, como mudança na viscosidade, por exemplo, podendo assim causar um deslocamento na região de emissão.

### 5.3 Espectroscopia de fluorescência sincronizada das misturas biodiesel/diesel, óleo/biodiesel e óleo/diesel.

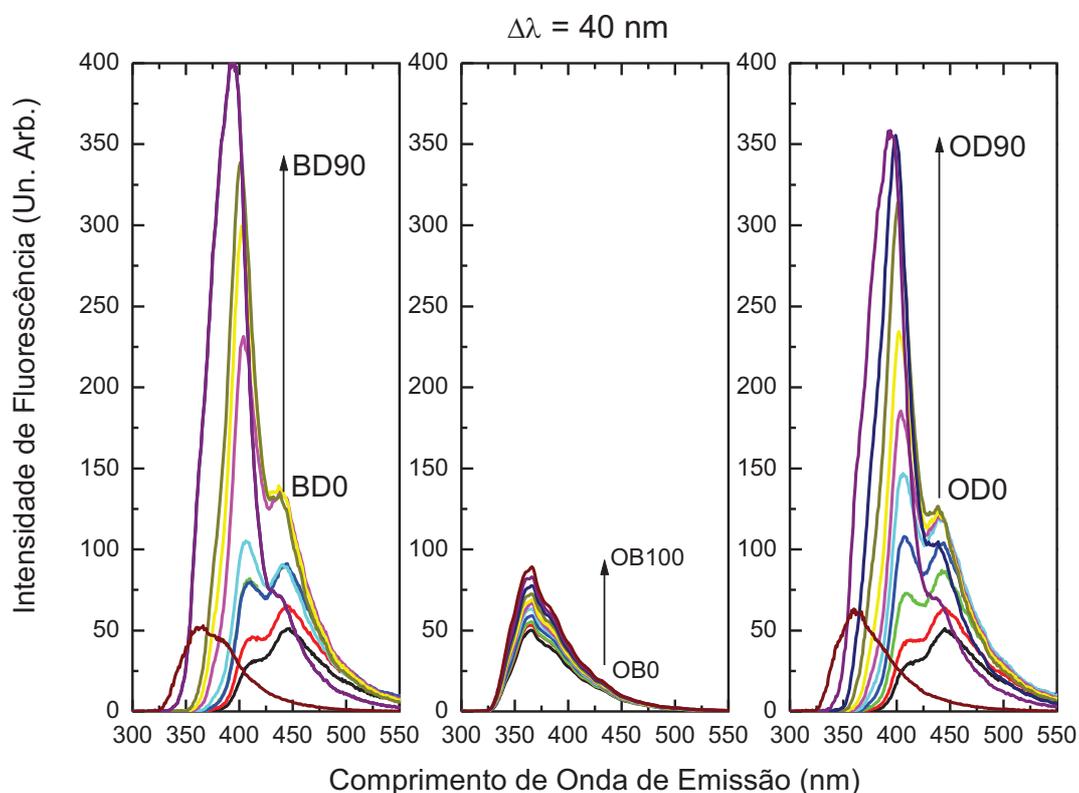
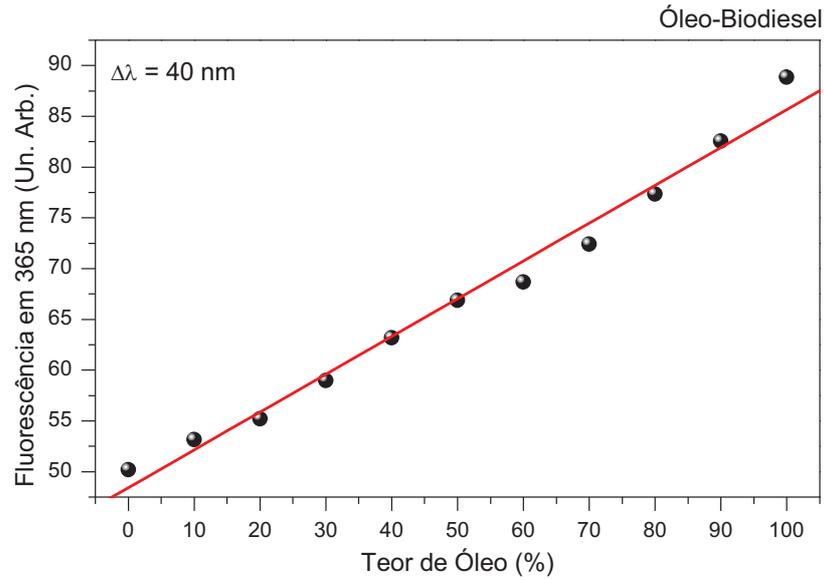


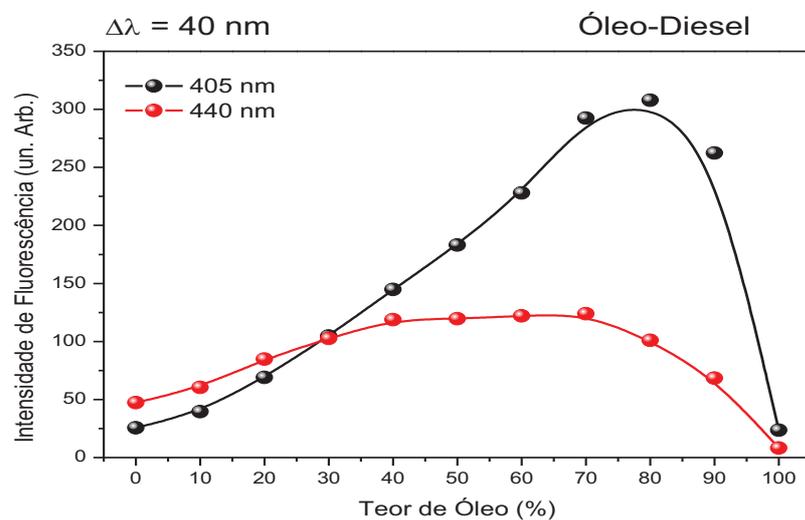
Figura 22. Espectro de fluorescência das misturas BD, OB e OD.

Medidas de espectroscopia de fluorescência sincronizada foram realizadas a fim de caracterizar as misturas BD, OB, OD. Os dados indicam que quando é adicionado óleo ou biodiesel no diesel (OD e BD), nota-se um aumento na intensidade de fluorescência, que pode ser observado na figura 22. Esse aumento varia de acordo com a concentração de óleo e biodiesel adicionado ao diesel. A variação na emissão pode estar relacionada principalmente com a mudança da viscosidade que ocorre quando é adicionado o óleo e o biodiesel, pois o aumento da viscosidade pode levar a um aumento do rendimento quântico de fluorescência [51]. O aumento na viscosidade da mistura leva a uma redução na frequência de colisão das moléculas, aumentando a probabilidade das moléculas no estado excitado retornarem ao estado fundamental via processos radioativos, aumentando assim a intensidade de fluorescência da amostra.



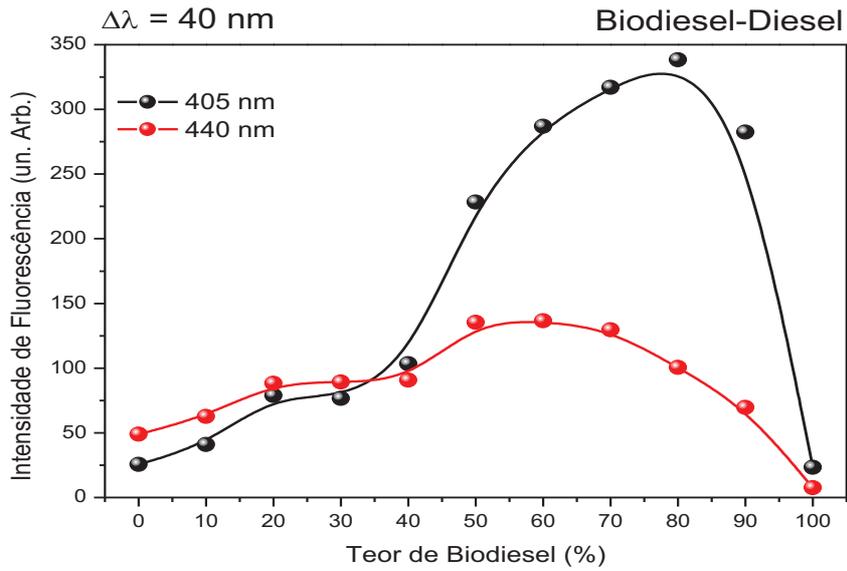
**Figura 23. Intensidade de fluorescência das misturas óleo/biodiesel em 365 nm do óleo de soja e biodiesel.**

A figura 23 mostra a intensidade de fluorescência na região de 365 nm das misturas de óleo e biodiesel. É possível observar um aumento linear na intensidade de emissão da mistura óleo/biodiesel como é mostrado na figura 23, esse aumento ocorre conforme aumenta o teor de óleo no biodiesel. Um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,95537 e um coeficiente angular de 0,3456 foram obtidos através do ajuste da curva.



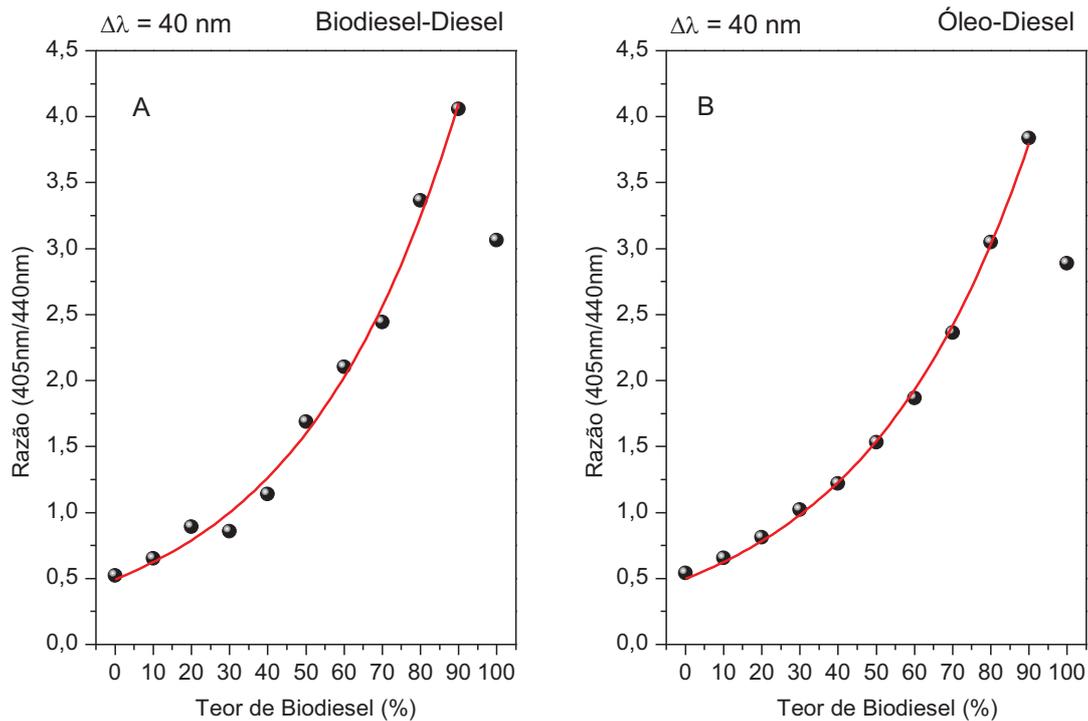
**Figura 24. Intensidade de fluorescência das misturas de óleo/diesel em 405 e 440 nm.**

A figura 24 mostra que a banda de emissão em 440 nm aumenta sua intensidade mais rapidamente do que a banda em 405 nm quando adicionado pequenas concentrações de óleo de soja no biodiesel, entretanto, esse aumento na intensidade de fluorescência inverte conforme aumenta a concentração de biodiesel no diesel, de maneira que a banda de emissão em 440 nm se estabiliza, e a intensidade de fluorescência na região de 405 nm tem um aumento significativo.



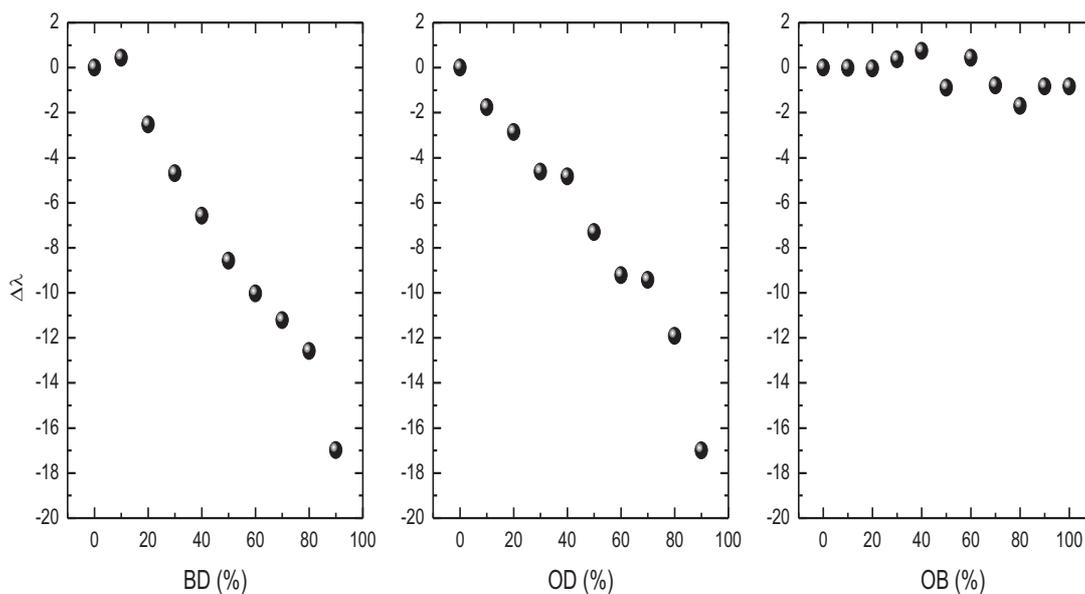
**Figura 25. Intensidade de fluorescência das misturas biodiesel/diesel em 405 e 440 nm.**

O mesmo comportamento é observado para a mistura biodiesel/diesel, como é mostrado na figura 25, onde intensidade de fluorescência da banda na região de 405 nm é maior do que a banda em 440 nm para concentrações a cima de 30% biodiesel/diesel.



**Figura 26. Razão de fluorescência do biodiesel/diesel e do óleo/diesel em 405/440 nm.**

A figura 26 mostra o aumento na intensidade de emissão na região de 405/440 nm. Esse aumento pode estar relacionado com o aumento na concentração de biodiesel no diesel, assim como o aumento de óleo no diesel.



**Figura 27. Deslocamento das bandas de emissão em função da porcentagem das misturas de biodiesel/diesel, óleo/diesel e óleo/biodiesel.**

Além das mudanças na intensidade de fluorescência, os dados mostraram que ocorre também um deslocamento na região de emissão conforme aumenta a concentração de biodiesel/diesel, óleo/diesel e óleo/biodiesel, como mostra a figura 27. Para as misturas de BD e OD é possível observar o deslocamento das bandas de emissão, esse deslocamento ocorre por que o biodiesel e o diesel, assim como óleo e o diesel apresentam fluorescência em regiões distintas, portanto quando é adicionados óleo e biodiesel no diesel, acontece o deslocamento das bandas de emissão. Esse deslocamento é pouco observado na mistura de óleo/biodiesel, pois o óleo e o biodiesel fluorescem na mesma região pois apresentam composição química similar.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÃO

Medidas de absorção e fluorescência foram feitas a fim de avaliar a estabilidade termo-oxidativa do óleo do baru. O óleo do Baru foi submetido a tratamento térmico a temperatura constante de 110°C, variando o tempo de aquecimento, sendo estes 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 e 24 horas. Após o tratamento térmico os dados obtidos demonstraram que o óleo sofreu degradação após exposto a estresse térmico. Medidas de absorção molecular UV/Vis mostraram que as absorbâncias em 232 e 270 nm aumentaram em função do tempo de exposição à temperatura de degradação. Esse aumento corresponde a absorção dos produtos primários e secundários gerados durante a degradação oxidativa do óleo do baru. A técnica de espectroscopia de fluorescência também foi usada para estudar a estabilidade oxidativa do óleo do baru e os resultados mostraram que o perfil dos espectros mudou à medida que houve o aumento na temperatura. A banda de emissão entre 500 e 630 nm, referente aos carotenoides, e entre 650 e 750 nm, referente à clorofila, apresentaram uma diminuição em sua intensidade de fluorescência e essa diminuição pôde ser utilizada para monitorar o processo de degradação do óleo.

Adicionalmente, os resultados demonstraram que é possível avaliar o processo de termo-degradação do óleo e biodiesel de soja e do diesel por meio da espectroscopia de fluorescência sincronizada. Uma diminuição na intensidade de emissão do óleo, biodiesel e diesel quando expostos a estresse térmico, bem como um deslocamento do máximo de emissão, foram determinados. Os resultados mostraram que a partir da espectroscopia de fluorescência sincronizada foi possível analisar as diferentes blendas, sejam elas biodiesel/diesel, óleo/diesel e óleo/biodiesel. Foram observadas variações nas intensidades e máximos de emissão à medida que o teor dos constituintes nas blendas foi alterado. Em suma, é possível afirmar que os dados obtidos mostraram que a espectroscopia de fluorescência sincronizada tem grande potencial para avaliar a estabilidade termo-oxidativa de óleos, assim como analisar misturas de diesel/biodiesel, óleo/biodiesel e óleo/diesel.

## CAPÍTULO 7

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CORRÊA, M.P. Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura/IBDF, 1984. v. 2, p. 707.
- [2] LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. New Odessa Plantarum, 1992. v.1, p. 352.
- [3] TAKEMOTO, E; OKADA, I. A., GARBELOTTI, M. L; TAVARES, M; AUED-PIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás. Revista do Instituto Adolfo Lutz, 2001. Vol 60, p.113-117.
- [4] BATISTA, A, C, F; RODRIGUES, H, S; PEREIRA, N, R; HERNANDEZ-TORRONES, M, G; VIEIRRA, A, T; OLIVEIRA, M, F. Use of baru oil (*Dipteryx alata* vog.) to produce biodiesel and study of the chemical characteristics of biodiesel/petroleum diesel fuelblends. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2012. Vol 48, p.13-16.
- [5] DINKOV,R, HRISTOV, G, STRATIEV, D, ALDARY , V, B; Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability. Fuel 2009. Vol 88, p.732–737.
- [6] DUNN, R, O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate(biodiesel). Fuel Process Technol, 2005. Vol 86, p.71-85.v
- [7] DANTAS, M, B; ALBUQUERQUE, A, R; BARROS, A, K; RODRIGUES FILO, M, G; ANTONIO FILHO, N, R; SINFRÔNIO, F, S,M; ROSENHAIM, R; SOLEDADE, L, E, B; SANTOS, I, M, G; SOUZA, A, G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. Fuel, 2011. Vol 90. p. 773-778.
- [8] MITTELBAACH M, GANGL S. Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil. Journal of the American Oil Chemists' Society. 2011. Vol 78. p. 573-577.
- [9] KNOTHE, G, DUNN R, O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2003. Vol 80, p.1021-1026.
- [10] CHEIKHOUSMAN, R; ZUDE, M; BOUVERESSSE, D,J; LÉGER, C, L;RUTLEDGE, D, N; BIRLOUEZ-ARAGON, I. Fluorescence spectroscopy for

monitoring deterioration of extra virgin olive oil during heating. Anal. Bioanal Chemists, 2005. Vol 382, p.1438-1443.

[11] GUNSTONE. F, K. Enzymes as biocatalysts in the modification of natural lipids. Journal of the science of food and agriculture, 1999. Vol.79.1535-1549p.

[12] MORETTO, E.; FEET, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras vegetais na Indústria de Alimentos. São Paulo: Varela Editora e Livraria, 1998.

[13] FARIA, E.A.; LELES, M.I.G.; et al. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA- Silva, F.A.M.; Borges, M.F.M.; Ferreira, M.A. Química Nova. 22, 1999, 94.- Aricetti, J.A.; Tubino, M. Fuel. 95, 2012, 659-661.

[14] MATHILDE I. BACHIEGA OLIVEIRA; MARIA ROSÂNGELA SIGRIST. Fenologia reprodutiva, polinização e reprodução de *Dipteryx alata* Vogel (Leguminosae-Papilionoideae) e Mato Grosso do Sul, Brasil. Revista Brasileira Botânica. Vol.31, p.195-207.2008

[15] BRANDÃO, M. Plantas medicamentosas de uso popular dos cerrados mineiros. Daphne, Belo Horizonte. 1993. Vol.3, 11-20p.

[16] HANNA, M, A; FRANGUI, M. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology. 1999. Vol .70, 1-15p.

[17] VIGLIANO, R. Combustível socialmente correto. Brasil Energia. 2003. Vol. 274, 54-55p.

[18] FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils- Review. Journal Bioscience and Bioengineering, v.92, n.5, p.405-416, 2001.

[19] MONTEIRO, M. R. et al. Evaluation of biodiesel-diesel blends quality using <sup>1</sup>H NMR and chemometrics. Talanta 2009.

[20] ANP. Petróleo e Derivados. Agência Nacional do Petróleo, Disponível em:<<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 20 novembro 2013.

[21] SCHERER; M, D. et al. Determination of the Biodiesel Content in Diesel/Biodiesel Blends: A Method Based on Fluorescence Spectroscopy. Journal of fluorescence. 2011. Vol. 21. 1027-1031p.

[22] Ministério de Minas e Energia, Lei n ° 11097 (2009) e conselho nacional de política energética, resolução N.6 2009.

[23] LIMA, A, M, N. Determinação da estabilidade oxidativa de biocombustíveis. Anais do XIX Congresso Brasileiro de Automática, CBA 2012

- [24] COSTA NETO, P, R; ROSSI, L, F, S. The utilization of used frying oil for the production of biodiesel. *Quim.nova* 2000. vol.23. 531-537p.
- [25] ENCIMAR, J, M. et al. Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus L.* oil. 1999. *Industrial and engineering chemistry research*. Vol. 38. 2927–2931p.
- [26] SUAREZ, P, A, Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos. *Químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica*. 2007. *Química Nova*. Vol. 30, No. 3, 667-676p.
- [27] TEIXEIRA, L, C. Potencialidades de oleaginosas para produção de biodiesel. *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, 2005. Vol . 26, n. 229. 18-27p.
- [28] MONYEM, A; VAN GERPEN, J. H; CANAKCI, M. The effect of timing and oxidation on emissions From biodiesel–fueled engines. 2001. *American Society of Agricultural Engineers*. Vol. 44. 35-42p.
- [29] Prakash, John. Mishra, Ashok Kumar; White light excitation fluorescence (WLEF) Part II. Analysis of complex multifluorophoric systems. *Anal methods* 2011. vol.3. 368-373p.
- [30] BRAUN, S; APPEL, L, G. A poluição Gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. *Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras*. 2004. *Química. Nova*. Vol.27.472-482p.
- [31] FRANKEL, E.N.; HUANG, S.W. Improving the oxidative stability of polyunsaturated vegetable oils by blending with high oleic sunflower oil. *Journal of the american oil chemists' society*.2004. vol 71.255-259p.
- [32] SILVA, F, M. et al. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. 1999. *Química nova*. Vol. 22. 94-103p.
- [33] WERMAN, M, J. NEEMAN, I. Oxidative stability of avocabo oil. 1986. *Journal of the American Oil Chemists Society*. Vol. 63. 355-360p.
- [34] RAMALHO, V, C; JORGE, N.. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*. 2006. Vol. 29. 755-760p.
- [35] Del Re, P. V., *Comportamento de Óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pre-fritos congelados*. Dissertação de mestrado apresentado ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, UNESP, Sao Jose do Rio Preto, SP, (2003).
- [36] BERSET, C., CUVELIER, M.E. Methods of estimating the degree of lipid oxidation and of measuring antioxidizing power. 1996. Vol 16. 219-245P.

- [37] HALLIWELL, B.; MURCIA, M. A.; CHIRICO, S.; ARUOMA, O. I. Critical Reviews in food Science and Nutrition. 1995. Vol. 35. 7-20p.
- [38] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. princípios de análise instrumental. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 836 p. 2005.
- [39] PAVIA, D L. DONALD L.; KRIZ, G. S.; LAMPMAN, G. M. Introduction to spectroscopy. 3 ed. Brooks/Cole Thomson Learning, US.2001
- [40] FARIA, E.A.; LELES, M.I.G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T.O.; Antoniosi Filho, N.R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. Eclética Química.2002.vol 27.10-14p.
- [41] LEITÃO, E, P, T. Síntese e caracterização das propriedades fotofísicas de Flavononas. Dissertação de mestrado. 2008.
- [42] <http://www.c2o.pro.br/automacao/x3369.html> Acessado em 14 de fevereiro de 2014.
- [43] MEIRA, M. et al. Identificação de adulteração de biocombustível por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3d e análise das componentes principais. Química Nova, Ba, Brasil, v. 34, n. 4, p.621-624, 07 fev. 2011.
- [44] ABBAS, O. et al. Application of chemometric methods to synchronous UV fluorescence spectra of petroleum oils. Fuel, Rio de Janeiro, n. , p.2653-2661, 30 maio 2006.
- [45] ALBUQUERQUE, M, L, S. et al. Characterization of Buriti (Mauritia flexuosa L.) oil by absorption and emission spectroscopies. 2005. Journal of the brazilian chemical society. Vol 16. 1113-1117P.
- [46] SIKORSKA, E. et al. Synchronous Fluorescence Spectroscopy of Edible Vegetable Oils. Quantification of Tocopherols. J. Agric. Food Chem. 2005.vol. 53. 6988–6994p.
- [47] JORGE, N. et al Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. 2005. Química Nova. Vol.28.
- [48] MARTINS, G. B. C.; MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. Processos Térmicos em Óleos e Gorduras. 2013 Rev. Virtual Quim. Vol. 5. 16-25p.
- [49] KAISERSBERGER, E. DSC Investigations of the thermal characterization of edible Fats and oils. 1989. Termochim. Acta. Vol .151. 83-90p.
- [50] MAGALHÃES, K, S; CAIRES, A, R, L; SILVA, M, S; ALCANTRA, G, B; OLIVEIRA, S, L. Endogenous fluorescence of biodiesel and products thereof:

Investigation of the molecules responsible for this effect. 2014. Fuel. Vol. 119. 120-128p.

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