

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



Autoxidação de Ácidos Gordos na Presença de Antioxidantes Naturais e Sintéticos

Bárbara Borlido

Outubro 2011

Orientação: Doutor Paulo Silva

Agradecimentos

A tese de mestrado é o final da minha formação académica e como tal não poderia deixar de expressar a minha gratidão a todos os que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus pais por acreditarem em mim e apoiarem sempre as minhas escolhas sem as questionar, por incentivarem-me e por ajudarem-me a ultrapassar cada obstáculo que surgiu ao longo do meu percurso académico.

Ao Doutor Paulo Silva pela sua orientação, pela disponibilidade ao longo do tempo, assim como pelas críticas, correcções e sugestões indispensáveis para a concretização deste trabalho.

Ao Tiago Pinho pela amizade demonstrada e pelo constante apoio ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Resumo

Nas últimas décadas, devido ao desenvolvimento económico, e a uma necessidade constante de gerir os recursos energéticos, existe uma necessidade de procurar novas fontes de energia, em particular fontes de energia renováveis. O biodiesel surge assim como uma energia alternativa ao combustível fóssil. Este biocombustível tem ganho uma importância significativa na sociedade moderna.

Quimicamente o biodiesel é constituído por ésteres metílicos de ácidos gordos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. O principal problema que este enfrenta é a sua susceptibilidade à oxidação, devido ao seu conteúdo de ácidos gordos insaturados, logo existe uma procura constante de soluções que possam solucionar este problema. É necessária a identificação de técnicas e métodos para retardar a seu envelhecimento ao longo do tempo.

O objectivo deste trabalho consiste no estudo da estabilidade do biodiesel ao longo do tempo, quando armazenado a diferentes condições de temperatura, superiores às normalmente suportadas pelo biodiesel durante o armazenamento, de modo a acelerar o processo de degradação.

As amostras de biodiesel foram sujeitas a duas temperaturas. Uma amostra de biodiesel não estabilizado foi colocada a uma temperatura entre 40 e 50°C ao longo de 203 dias, e uma outra amostra foi colocada a uma temperatura entre 95° e 105°C ao longo de 146 dias. Realizaram-se ensaios semanais de modo registar a evolução do envelhecimento do biodiesel. As análises foram efectuadas por espectrofotometria de ultravioleta e visível (UV-VIS) e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).

No UV-VIS foi possível observar que o aumento de temperatura foi responsável pela aceleração da oxidação do biodiesel que resulta num aumento generalizado da absorvância do biodiesel.

Através das análises efectuadas no FTIR verificou-se a formação e aumento da banda dos hidroperóxidos (grupo ROOH) localizada entre 3000 e 3600 cm^{-1} nos espectros, e igualmente um alargamento na banda dos carbonilos (grupo C=O) entre 1500 e 1900 cm^{-1} .

Numa fase posterior testaram-se antioxidantes para retardar o envelhecimento do biodiesel. Os ensaios foram efectuados a uma temperatura entre 95° e 105°C. Os antioxidantes utilizados foram o galhato de propilo (PG), o galhato de etilo (EG) e o ácido gálico (AG). Recorreu-se a técnicas como o UV-VIS e o FTIR para o registo dos espectros do biodiesel ao longo do tempo. Através destas técnicas foi possível verificar a influência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel. O PG foi o

antioxidante que melhor desempenho mostrou no retardamento da oxidação do biodiesel e a técnica que melhor permitiu analisar a acção dos antioxidantes foi o UV-VIS. Os resultados obtidos por FTIR não se mostraram tão conclusivos.

Para caracterizar o envelhecimento do biodiesel não estabilizado e estabilizado utilizou-se também a cromatografia gasosa (CG) para quantificar a percentagem de ésteres metílicos presentes nas diferentes amostras no início e no fim do processo de oxidação. O biodiesel envelheceu mais rapidamente para temperaturas mais elevadas e comprovou-se que o antioxidante que melhor estabiliza o biodiesel é o PG.

Palavras-chave: *Autoxidação, Antioxidantes, Galhato de Propilo, Galhato de Etilo, Ácido Gálico*

Abstract

In the recent decades, due to the economic development and a constant need to manage energy resources, there is a need to seek new sources of energy, particularly renewable energy sources. Biodiesel comes as an alternative energy to fossil fuel. The biofuel has gained significant importance in modern society.

Biodiesel is chemically composed of methyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils and animal fats. The main problem it faces is its susceptibility to oxidation, due to its content of unsaturated fatty acids, so there is a constant search for solutions that can solve this problem. It is necessary to identify techniques and methods to slow its oxidation.

The aim of this work is to study the stability of biodiesel over time when stored at different temperatures, higher than those normally borne by the biodiesel during storage, in order to accelerate the degradation process.

The biodiesel samples were subjected to two temperatures. A sample of biodiesel not stabilized at a temperature between 40 and 50°C over 203 days and another sample of biodiesel was exposed to a temperature between 95° and 105°C over 146 days. Assays were performed weekly in order to register the evolution of biodiesel aging. Analyses were performed in the spectrophotometer of visible and ultraviolet (UV-VIS) and in the infrared spectroscopy (FTIR).

Through UV-VIS was observed that increase in temperature was responsible for accelerating the oxidation of biodiesel resulting in a overall increase of the absorbance of biodiesel.

Through the analysis carried out in FTIR there was an emergence and a formation of a band of hydroperoxides (group ROOH) located between 3000 and 3600 cm^{-1} in the spectra, and also a stretch in the band of carbonyl (group C=O) between 1500 and 1900 cm^{-1} which indicates the oxidation of biodiesel.

At a later stage it was tested antioxidants to slow the aging of biodiesel. The tests were conducted at a temperature between 95° e 105°C. The antioxidants used were propyl gallate (PG), ethyl gallate (EG) and gallic acid (AG). Techniques such as UV-VIS and FTIR spectra were used for the registration of biodiesel over time. Through these techniques it was possible to verify the influence of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. PG was the antioxidant that shows better performance in slowing down the oxidation of biodiesel and the technique that best allowed analyzing the action of antioxidants was the UV-VIS. The results obtained by FTIR were not conclusive.

To characterize the aging of not stabilized and stabilized biodiesel was also used gas chromatography (GC) to quantify the percentage of methyl esters present in the different samples at the beginning and end of the oxidation process. Biodiesel has aged more rapidly for higher temperatures and show that the best antioxidant that stabilizes the biodiesel is PG.

Keywords: *Autoxidation, Antioxidants, Propyl Gallate, Ethyl Gallate, Gallic Acid*

Índice

1	Introdução	1
1.1	História do Biodiesel	1
1.2	Biodiesel	3
1.2.1	O que é o Biodiesel?	3
1.2.2	Vantagens do Biodiesel	5
1.2.3	Desvantagens do Biodiesel	5
1.3	Óleos vegetais e gorduras	5
1.4	Estabilidade Oxidativa do Biodiesel	6
1.4.1	Oxidação Primária	7
1.4.2	Oxidação Secundária	8
1.5	Estabilidade térmica	8
1.6	Antioxidantes	8
1.6.1	Antioxidantes Naturais	9
1.6.2	Antioxidantes Sintéticos	9
1.7	Compostos Fenólicos	10
1.8	Técnicas utilizadas para caracterização do biodiesel	11
1.8.1	Espectrofotometria do Visível e Ultravioleta (UV-VIS)	11
1.8.2	Espectrofotómetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	12
1.8.3	Cromatografia Gasosa (CG)	13
2	Procedimento Experimental	15
2.1	Processo de Produção do Biodiesel	15
2.1.1	Armazenamento do Biodiesel	15
2.1.2	Termo-oxidação do Biodiesel	15
2.1.3	Envelhecimento de biodiesel não estabilizado e estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C	17
2.1.4	Diluições efectuadas para o biodiesel não estabilizado e estabilizado	18

2.2	Métodos de Análise.....	20
2.2.1	Espectrofotômetro do Visível e Ultravioleta (UV-VIS).....	20
2.2.2	Espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	20
2.2.3	Cromatógrafo Gasoso (CG)	21
3	Resultados e Discussão	25
3.1	Cor e Viscosidade	25
3.1.1	Biodiesel não estabilizado exposto a diferentes temperaturas	25
3.1.2	Biodiesel estabilizado com antioxidantes	27
3.2	Análise por Espectroscopia de Visível e Ultravioleta (UV-VIS)	29
3.2.1	Comportamento do biodiesel não estabilizado para diferentes condições de temperaturas.....	29
3.2.2	Avaliação da oxidação do biodiesel estabilizado	35
3.2.3	Avaliação das diluições efectuadas para as diferentes amostras de biodiesel	39
3.3	Análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	50
3.3.1	Avaliação do biodiesel para diferentes condições de temperatura.....	50
3.3.2	Avaliação da oxidação do biodiesel estabilizado	61
3.4	Análise Cromatográfica Gasosa.....	66
3.4.1	Comparação entre o biodiesel não degradado e biodiesel não estabilizado a diferentes temperaturas	66
3.4.2	Comparação entre o biodiesel não estabilizado e estabilizado.....	69
4	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	75
4.1	Conclusões	75
4.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	77
5	Referências Bibliográficas	79

Anexos	83
Anexo A	85
Anexo B	87
Anexo C	89

Índice de Figuras

Figura 1.1- Reacção de transesterificação na produção de biodiesel com a utilização de metanol	4
Figura 1.2- Estrutura do mono, di e triglicerídeos, em que as ramificações R1, R2 e R3 representam as cadeias de ácidos gordos	4
Figura 1.3- Esquema geral da autoxidação de ácidos gordos	7
Figura 2.1- Estufa ARTAI a operar entre 40 e 50°C	16
Figura 2.2- Estufa NEMMERT com condições de operação entre 95° e 105°C.....	16
Figura 2.3- Diluições efectuadas para o biodiesel não estabilizado para posterior análise no UV-VIS.....	19
Figura 2.4- Espectrofotómetro UV-VIS 1700 Shimadzu.	20
Figura 2.5- Espectrofotómetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 21	
Figura 2.6- GC 1000 DPC.....	22
Figura 3.1- Biodiesel sem degradação térmica e biodiesel com uma degradação térmica entre 40° e 50°C ao final de 158 dias	26
Figura 3.2- Biodiesel sem degradação térmica e biodiesel com degradação térmica entre 95° e 100°C ao final de 97 dias.....	26
Figura 3.3- Biodiesel não estabilizado e biodiesel estabilizado com a adição de PG, EG e AG ao final de 55 dias.....	27
Figura 3.4- Biodiesel não estabilizado e biodiesel estabilizado com a adição de PG, AG e EG ao final de 100 dias.....	28
Figura 3.5- Evolução do espectro UV-VIS para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 40° e 50°C	30
Figura 3.6- Absorvância em função do comprimento de onda para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 40° e 50°C	31
Figura 3.7- Comprimento de onda em função do tempo de exposição (dias) para o biodiesel não estabilizado entre 40° e 50°C a diferentes absorvâncias.....	32
Figura 3.8- Evolução do espectro do biodiesel não estabilizado para uma temperatura entre 95° e 100°C	33
Figura 3.9- Absorvância em função do comprimento de onda para uma temperatura entre 95° e 105°C	34
Figura 3.10- Comprimento de onda em função do tempo de exposição (dias) para o biodiesel não estabilizado entre 95° e 105°C a diferentes absorvâncias.....	35
Figura 3.11- Evolução do comportamento do biodiesel não estabilizado e estabilizado com PG, EG e AG.....	36

Figura 3.12- Evolução do comportamento do biodiesel sem estabilização e com estabilização inicial e ao final de uma exposição térmica de 100 dias.....	37
Figura 3.13- Comprimento de onda em função do tempo de exposição para o biodiesel não estabilizado e estabilizado a diferentes valores de absorvância de referência	38
Figura 3.14- Absorvância em função do comprimento de onda para o biodiesel (diluído em solução tampão) exposto a uma temperatura entre 95° e 105°C por um período de 164 dias	41
Figura 3.15- Absorvância em função do comprimento de onda para a solução tampão	42
Figura 3.16- Espectros UV-VIS do biodiesel não estabilizado e do biodiesel estabilizado.....	43
Figura 3.17- Diluições para o biodiesel não estabilizado ao longo de 97 dias	44
Figura 3.18- Absorvância a 234nm em função do tempo de exposição para soluções de biodiesel com diferentes diluições.....	45
Figura 3.19- Espectros das amostras de biodiesel diluído estabilizado com PG	46
Figura 3.20- Espectros das amostras de biodiesel diluído estabilizado com EG	47
Figura 3.21- Espectros das amostras de biodiesel diluído estabilizado com AG	48
Figura 3.22- Evolução do espectro no FTIR para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 40° e 50°C ao longo do tempo	51
Figura 3.23- Evolução do espectro no FTIR para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 40° e 50°C	52
Figura 3.24- Evolução da banda dos hidroperóxidos para uma temperatura entre 40° e 50°C.....	53
Figura 3.25- Evolução da banda dos carbonilos para uma temperatura entre 40° e 50°C.....	54
Figura 3.26- Evolução da linha de base entre 400 e 1600 cm^{-1} para uma temperatura entre 40° e 50°C	55
Figura 3.27- Evolução do espectro no FTIR para o biodiesel não estabilizado a uma gama de temperaturas entre 95° e 105°C ao longo do tempo	56
Figura 3.28- Evolução do espectro no FTIR para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C	56
Figura 3.29- Evolução da banda dos hidroperóxidos para a uma temperatura entre 95° e 105°C.....	57
Figura 3.30- Evolução da banda dos carbonilos para uma temperatura entre 95° e 105°C.....	58
Figura 3.31- Evolução da linha de base entre 400 e 1600 cm^{-1} para uma temperatura entre 95° e 105°C	59

Figura 3.32- Comparação entre os espectros de amostras de biodiesel envelhecido durante aproximadamente 100 dias a diferentes temperaturas.....	60
Figura 3.33- Comparação da banda dos hidroperóxidos em amostras de biodiesel envelhecido a aproximadamente 100 dias a diferentes temperaturas	60
Figura 3.34- Comparação para a banda dos carbonilos em amostras de biodiesel envelhecido durante aproximadamente 100 dias a diferentes temperaturas	61
Figura 3.35- Evolução do espectro no FTIR para o biodiesel não estabilizado e estabilizado envelhecido a uma temperatura entre 95° e 105°C	62
Figura 3.36- Evolução do grupo dos hidroperóxidos para o biodiesel não estabilizado e estabilizado com PG, EG e AG	63
Figura 3.37- Evolução da banda dos carbonilos para o biodiesel não estabilizado e estabilizado com PG, EG e AG	64
Figura 3.38- Evolução do espectro no FTIR para o biodiesel não estabilizado e estabilizado ao final de 55 dias de exposição a elevadas temperaturas.....	65
Figura 3.39- Cromatograma para o biodiesel não degradado armazenado a 4°C	67
Figura 3.40- Cromatograma para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 40° e 50°C durante 168 dias	67
Figura 3.41- Cromatograma para o biodiesel o biodiesel não estabilizado envelhecido a temperaturas entre 95° e 105°C durante 111 dias.....	68
Figura 3.42- Cromatograma para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C	70
Figura 3.43- Cromatograma para o biodiesel estabilizado com PG a uma temperatura entre 95° e 105°C	70
Figura 3.44- Cromatograma para o biodiesel estabilizado com EG a uma temperatura entre 95° e 105°C	71
Figura 3.45- Cromatograma para o biodiesel estabilizado com AG a uma temperatura entre 95° e 105°C	71

Figura C 1- Cromatograma da primeira injeção para o biodiesel não degradado armazenado a 4°C	90
Figura C 2- Cromatograma da segunda injeção para o biodiesel não degradado armazenado a 4°C.....	91
Figura C 3- Cromatograma da terceira injeção para o biodiesel não degradado armazenado 4°C.....	92
Figura C 4- Cromatograma da primeira injeção para o biodiesel a uma temperatura entre 40° e 50°C durante 168 dias	93
Figura C 5- Cromatograma da segunda injeção para o biodiesel a uma temperatura entre 40° e 50°C durante 168 dias	94
Figura C 6- Cromatograma da terceira injeção para o biodiesel a uma temperatura entre 40° e 50°C durante 168 dias	95
Figura C 7- Cromatograma da primeira injeção para o biodiesel a uma temperatura entre 95° e 105°C durante 111 dias	96
Figura C 8- Cromatograma da segunda injeção para o biodiesel a uma temperatura entre 95° e 105°C durante 111 dias	97
Figura C 9- Cromatograma da terceira injeção para o biodiesel a uma temperatura entre 95° e 105°C durante 111 dias	98
Figura C 10- Cromatogramas da primeira injeção para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C.....	99
Figura C 11- Cromatograma da segunda injeção para o biodiesel não estabilizado uma temperatura entre 95° e 105°C.....	100
Figura C 12- Cromatogramas da terceira injeção para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C.....	101
Figura C 13- Cromatogramas da primeira injeção para o biodiesel estabilizado com PG a uma temperatura entre 95° e 105°C.....	102
Figura C 14- Cromatograma da segunda injeção para o biodiesel estabilizado com PG a uma temperatura entre 95° e 105°C.....	103
Figura C 15- Cromatograma da terceira injeção para o biodiesel estabilizado com PG a uma temperatura entre 95° e 105°C.....	104
Figura C 16- Cromatograma da primeira injeção para o biodiesel estabilizado com EG a uma temperatura entre 95° e 105°C.....	105
Figura C 17- Cromatogramas da segunda injeção para o biodiesel estabilizado com EG a uma temperatura entre 95° e 105°C.....	106
Figura C 18- Cromatograma da terceira injeção para o biodiesel estabilizado com EG a uma temperatura entre 95° e 105°C.....	107

Figura C 19- Cromatograma da primeira injeção para o biodiesel estabilizado com AG a uma temperatura entre 95° e 105°C.....	108
Figura C 20- Cromatograma da segunda injeção para o biodiesel estabilizado com AG a uma temperatura entre 95° e 105°C.....	109
Figura C 21- Cromatograma da terceira injeção para o biodiesel estabilizado com AG a uma temperatura entre 95° e 105°C.....	110
Figura C 22- Cromatograma da quarta injeção para o biodiesel estabilizado com AG a uma temperatura entre 95° e 105°C.....	111

Índice de Tabelas

Tabela 3.1- Caracterização da percentagem parcial de ésteres metílicos para o biodiesel não degradado e para o biodiesel não estabilizado a diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento	68
Tabela 3.2- Caracterização da percentagem de ésteres metílicos para o biodiesel não degradado e biodiesel não estabilizado para diferentes condições de temperatura e tempos de envelhecimento	69
Tabela 3.3- Caracterização da percentagem parcial de ésteres metílicos para o biodiesel não estabilizado e estabilizado envelhecido a uma temperatura entre 95° e 105°C ao final de 65 dias	72
Tabela 3.4- Caracterização da percentagem de ésteres metílicos total para o biodiesel não estabilizado para o biodiesel estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C ao final de 65 dias.....	72
Tabela A 1- Condições operatórias para a produção de biodiesel a partir de óleos usados.....	86
Tabela A 2- Factores de caracterização para o biodiesel produzido	86
Tabela B 1- Valores obtidos para as diferentes amostras de biodiesel analisadas no CG a diferentes condições de temperatura e tempos de exposição.....	88

Listagem de Abreviaturas

<i>Abreviatura</i>	<i>Nome</i>
AG	Ácido Gálgico
CG	Cromatografia Gasosa
EG	Galhato de Etilo
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos
FTIR	Espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier
g	Gramas
h	Horas
L	Litros
nm	Nanómetros
µL	Micrólitros
mg	Miligramas
mL	Mililitros
PG	Galhato de Propilo
UV-VIS	Espectrofotômetro de Ultravioleta e Visível

1 Introdução

As preocupações relacionadas com os problemas ambientais e a qualidade de vida do planeta têm aumentado significativamente nas últimas décadas [Rodrigues Filho, 2010]. Com a excepção da energia hidroeléctrica e nuclear a maioria das energias necessárias no mundo é fornecida através de recursos petroquímicos, carvão e gases naturais mas estas são energias limitadas e com o aumento da taxa de uso actual serão consumidas num pequeno espaço de tempo [Meher et al, 2004].

As alterações climáticas, a poluição do ar e os elevados preços do petróleo são razões para procuramos alternativas aos combustíveis fósseis, nomeadamente aos combustíveis utilizados nos transportes [Knothe, 2006].

Nos últimos anos existe uma necessidade de explorar novas fontes de energia, que devem ser economicamente competitivas, tecnicamente viáveis e amigas do ambiente na área dos biocombustíveis, tais como:

- ❖ O biodiesel;
- ❖ O bioetanol;
- ❖ O biogás;
- ❖ A biomassa;
- ❖ A utilização directa de óleo;
- ❖ Novos combustíveis de síntese produzidos a partir de matérias lenhocelulósicas [Gomes, 2006].

Entre as novas fontes de energia, o biodiesel é uma das formas mais interessantes para aproveitamento de gorduras e óleos vegetais [Gomes, 2006].

1.1 História do Biodiesel

A crise mundial do petróleo ocorreu em 1973, devido a factores políticos e económicos, o que levou a uma procura de novas fontes alternativas de energia, motivando a comunidade científica a desenvolver novas tecnologias. Nos últimos anos estas pesquisas têm sido aceleradas devido a problemas associados à queima de combustíveis fósseis e/ou preocupação com o desenvolvimento sustentável [Rodrigues Filho, 2010].

Nesse sentido, retomou-se a ideia de utilizar óleos vegetais como alternativa para substituição do diesel. As primeiras experiências foram realizadas por Rudolf Diesel no final do século XIX. Em 1898, Diesel apresentou pela primeira vez, em Paris, a máquina de ignição de compressão em que usou óleo de amendoim, o biodiesel original [Knothe et al, 2005 e Rodrigues Filho, 2010].

Diesel imaginava um futuro de combustíveis de recursos renováveis, este acreditou que a utilização de um combustível biodegradável era uma alternativa viável à máquina a vapor. Diesel não era o único inventor que acreditava que os combustíveis biodegradáveis seriam o futuro na indústria do transporte, também Henry Ford projectou os seus automóveis e em 1908 utilizou o etanol como combustível.

Diesel e Ford estavam convencidos que os recursos renováveis eram a chave do sucesso para os automóveis, mas a luta política e económica sentenciou a indústria, uma vez que a indústria do petróleo oferece baixos preços e um resíduo combustível de baixo grau [Knothe et al, 2005 e Rodrigues Filho, 2010].

No início dos anos 90, o processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa, apesar de ter sido desenvolvido no Brasil, o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala é a Europa.

A União Europeia produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel. Os governos garantem incentivos fiscais aos produtores, para além de promover leis específicas para o produto, visando a melhoria das condições ambientais, através da utilização de fontes de energia mais limpas [Silva, 2006].

Actualmente a dependência da utilização de combustíveis fósseis é ainda muito significativa. No que diz respeito a questões ambientais, o Protocolo de Kyoto (1997) foi na verdade o primeiro alerta sobre a poluição ambiental. Segundo o protocolo devem ser realizados esforços para reduzir 5% das emissões gasosas promovendo o uso de fontes de energia renováveis, a reforma nos sectores de energia e transportes e a protecção do ambiente florestal [Goes et al, 2010].

Em Portugal o governo aprovou em 16 de Fevereiro de 2005, a isenção dos impostos dos produtos petrolíferos (ISP) para biocombustíveis, como medida de desenvolver este combustível verde e reduzir a dependência de Portugal face ao petróleo. A directiva comunitária sobre os biocombustíveis estabelecia que cada estado membro da União Europeia deveria assegurar que, até 31 de Dezembro de 2005, toda a gasolina e gasóleo utilizados nos transportes públicos incorporasse 2% de biocombustível. Essa percentagem deveria atingir os 5,75% em 2010, sendo o objectivo da Comissão Europeia não só reduzir a emissão de gases poluentes, tendo em vista o cumprimento do Protocolo de Kyoto, mas também reduzir a dependência do sector dos transportes em relação ao petróleo [Silva, 2006].

Sendo assim, a história do biodiesel, que se inicia no momento da criação do motor a diesel, parece atingir na nossa actualidade um momento especial. A evolução crescente da tecnologia de produção, associada a pressões ambientais e a escassez

de petróleo, conferem ao biodiesel a característica de um sector promissor no sector energético [Ferreira, 2007].

1.2 Biodiesel

O biodiesel tem atraído uma grande atenção devido às vantagens associadas à sua classificação com energia renovável, sua biodegradabilidade e pelo facto de ser menos poluente que os derivados do diesel [Chen et al, 2011]. Este combustível alternativo é o melhor substituto do diesel devido às suas propriedades físicas, que se encontram muito próximas do diesel fóssil [Monteiro et al, 2008].

O biodiesel é um combustível alternativo feito a partir de óleos vegetais e animais, menos poluente e é uma energia renovável uma vez que resulta da produção agrícola e não de um combustível fóssil que leva a um incremento de gases efeito de estufa que contribui para o aquecimento global do planeta [Gomes, 2006 e Knothe, 2006].

A preparação comercial do biodiesel pode ser realizada a partir de uma grande variedade de matérias primas como os óleos vegetais mais comuns (soja, amendoim/canola, colza, sementes de algodão, girassol, pinhão manso e óleo de palma) e gorduras animais (geralmente o sebo), bem como óleos residuais (óleos usados) [Knothe, 2006]. A escolha da matéria prima vai depender da geografia, da origem e qualidade desta o que pode influenciar o processo de produção se necessário [Knothe et al, 2005].

1.2.1 O que é o Biodiesel?

O biodiesel é composto por ésteres metílicos de ácidos gordos e é obtido principalmente através da reacção de transesterificação de óleos e gorduras, como é representado na figura 1.1 [Monteiro et al, 2008 e Xiaoxing et al, 2010].

A transesterificação é o processo mais comum para a produção de biodiesel. Este processo é a reacção de um triglicerídeo (proveniente de uma gordura ou óleo) com um álcool [Leung et al, 2005]. O triglicerídeo contém uma molécula de glicerina como base com três cadeias longas de ácidos gordos anexados. Durante o processo de transesterificação o triglicerídeo reage com o álcool na presença de um catalisador, geralmente hidróxido de sódio. O álcool reage com os triglicerídeos para formar o éster ou biodiesel e glicerol como subproduto também conhecido por glicerina.

A figura abaixo mostra a reacção química do processo. A reacção entre gordura/óleo e o álcool é uma reacção reversível, e como tal o álcool deve ser adicionado em excesso para assegurar uma conversão completa [Leung et al, 2005 e Felizardo et al, 2005].

O processo de transesterificação é afectado pela condição da reacção, pela razão molar do álcool, pelo tipo de álcool, tipo e quantidade de catalisadores, tempo de reacção, temperatura e pureza dos reagentes [Meher et al, 2006].

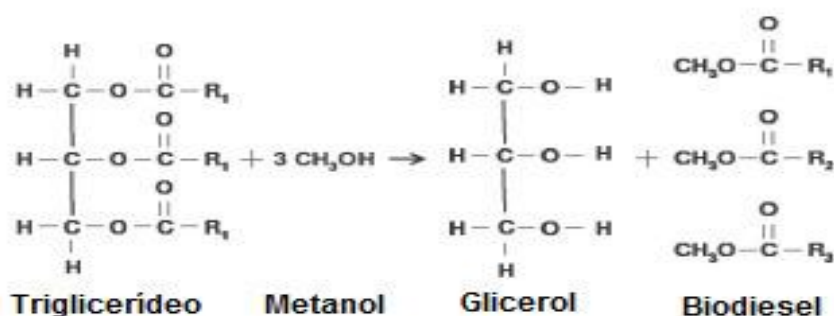


Figura 1.1- Reacção de transesterificação na produção de biodiesel com a utilização de metanol [Felizardo et al, 2005]

É de salientar que a valorização económica da glicerina, o principal co- produto do biodiesel, é um importante aspecto da viabilidade da comercialização deste combustível alternativo.

O metanol é usado como álcool para a produção de biodiesel, pois é o álcool mais barato, embora outros álcoois como o etanol ou propanol possam ser usados para a produção do biocombustível. Em muitos casos os produtos resultantes podem ser também chamados de ésteres metílicos de ácidos gordos [Knothe et al, 2005 e Monteiro et al, 2008].

Os ésteres metílicos do glicerol, do álcool, catalisadores, ácidos gordos, mono, di e triglicerídeos compõem a mistura final do biodiesel, assim como ácidos gordos livres. Estes produtos e outros contaminantes presentes na mistura podem levar a problemas ambientais e operacionais [Monteiro et al, 2008].

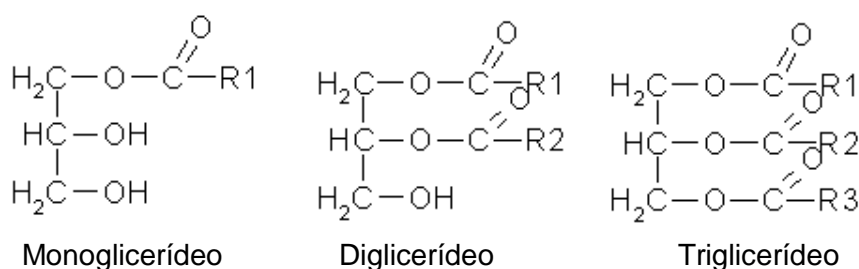


Figura 1.2- Estrutura do mono, di e triglicerídeos, em que as ramificações R1, R2 e R3 representam as cadeias de ácidos gordos [Felizardo et al, 2005]

1.2.2 Vantagens do Biodiesel

É uma energia renovável, o que proporciona um ganho ambiental, pois contribui na diminuição da poluição. Estudos prévios demonstraram que o biodiesel reduz drasticamente as emissões de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, e determinadas partículas e a densidade do fumo [Leung et al, 2005].

Com a utilização de biodiesel a produção de SO_x é diminuída assim como a emissão de compostos aromáticos, uma vez que o biodiesel é maioritariamente composto por óleos vegetais e não contém sulfuretos ou compostos aromáticos [Leung et al, 2005].

O biodiesel apresenta igualmente um risco de explosão baixo que leva a uma segurança de manuseamento e armazenagem, assim como uma excelente lubricidade que contribuí para o aumento da vida útil do motor [Knothe et al, 2005].

1.2.3 Desvantagens do Biodiesel

Um dos principais problemas associados ao biodiesel é o seu elevado preço, em que em alguns países é compensado por incentivos legislativos e regulamentares ou de subsídios em forma de impostos especiais de consumo reduzido. O preço elevado pode ser também compensado pela utilização de matérias primas menos caras, como o uso de óleos usados [Knothe et al, 2005].

Um outro problema associado ao biodiesel é a sua susceptibilidade à oxidação por exposição ao oxigénio no ar ambiente. A sua susceptibilidade à oxidação é devida ao seu conteúdo de ácidos gordos de cadeias insaturadas. Além da presença de ar, vários outros factores influenciam o processo de oxidação de biodiesel, incluindo a presença de luz, elevação da temperatura, materiais como metais (que podem estar presentes no recipiente de armazenagem), peróxidos e antioxidantes [Kapilan et al, 2009].

O conteúdo de oxigénio assim como o tempo de exposição desempenham um papel importante na formação de componentes indesejados que podem corroer os motores ou entupir os filtros e os sistemas de injeção. A estabilidade oxidativa tem que ser considerada uma característica essencial no controlo das propriedades do biodiesel [Dantas et al, 2010].

1.3 Óleos vegetais e gorduras

Os óleos vegetais e gorduras animais são as principais matérias primas para a produção do biodiesel. Os principais componentes dos óleos vegetais e gorduras animais são os triglicerídeos (cerca de 98% sendo o restante mono e diglicerídeos), quimicamente estes são compostos por ésteres de ácidos gordos com glicerol

(também conhecido por glicerina). Os triglicerídeos de óleos vegetais e gorduras animais geralmente contêm diferentes ácidos gordos que podem ser anexados a um glicerol [Knothe et al, 2005]. Os triglicerídeos podem ser simples, quando constituídos por ácidos gordos do mesmo tipo, ou mistos quando constituídos por ácidos gordos diferentes. Estes podem ser classificados como insaturados (com ligações duplas) ou saturados (apenas ligações simples) [Almeida, 2007].

Como os ácidos gordos têm diferentes propriedades físicas e químicas, o seu perfil é provavelmente o parâmetro mais importante que influencia uma determinada propriedade de um óleo vegetal ou gordura animal [Knothe et al, 2005]. As propriedades físicas dos ácidos gordos e dos seus compostos são determinadas pelo seu comprimento e pelo grau de insaturação da cadeia. Uma cadeia hidrocarbonada apolar é responsável pela insolubilidade dos ácidos gordos na água. Quanto maior a cadeia, e menor o número de ligações duplas, menor é a sua solubilidade [Leão, 2009].

As propriedades físicas dos óleos e gorduras, como a viscosidade, o ponto de fusão e a estabilidade térmica, podem ser determinados de acordo com a composição química dos ácidos gordos do triglicerídeo. Um elevado grau de insaturação do óleo representa instabilidade no biocombustível, o que confere um escurecimento ao líquido, e favorece a formação de depósitos [Leão, 2009].

Os ácidos gordos mais encontrados nos óleos apresentam cadeia carbonada entre 16 e 18 átomos. As gorduras são constituídas principalmente por ácidos gordos com cadeia entre 4 e 18 átomos de carbono. [Almeida, 2007].

1.4 Estabilidade Oxidativa do Biodiesel

Actualmente a estabilidade da armazenagem do biodiesel pode ser definida como a capacidade do combustível resistir a alterações químicas por períodos de armazenagem longos [Gomes, 2006].

A instabilidade do biodiesel pode originar a formação de produtos como aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos de pequena cadeia, assim como compostos insolúveis e sedimentos no biodiesel [Jain et al, 2010].

A estabilidade oxidativa do biodiesel é uma questão importante, uma vez que os ácidos gordos são mais sensíveis à degradação oxidativa do que no fuel mineral [Mittelbach et al, 2003]. Os óleos e gorduras dos quais o biodiesel é derivado, são produtos susceptíveis ao processo de oxidação devido à sua composição química. A oxidação do biodiesel é também designada por autoxidação [Almeida, 2007].

O comprimento da cadeia, o grau de insaturação, a presença de outros compostos químicos e a concentração de ésteres assim como a estrutura dos ésteres

derivados do álcool têm um efeito marcante uma vez que afectam a armazenagem e oxidação [Monteiro et al, 2008]. Deste modo a estabilidade de oxidação do biodiesel depende da sua composição, dos ésteres metílicos de ácidos gordos e da presença de antioxidantes naturais na matéria prima [Chen et al, 2011].

A oxidação é causada pela reacção do oxigénio com os ácidos gordos insaturados presentes nos óleos e gorduras, esta é acelerada pela presença de iões metálicos e pela luz, e inibida por compostos antioxidantes [Almeida, 2007].

A estabilidade do biodiesel geralmente depende do perfil de ácidos gordos da matéria prima principal. Assim, biodiesel com alto conteúdo de ácidos gordos insaturados, como ácido linoleico e linolênico, são especialmente propensos à oxidação uma vez que estas cadeias de ácidos gordos insaturados são particularmente susceptíveis ao ataque de radicais livres [Karavalakis et al, 2010].

A química de oxidação baseia-se na oxidação primária e secundária [Almeida, 2007].

1.4.1 Oxidação Primária

A autoxidação é um processo bastante complexo que envolve uma serie de reacções radicalares [Almeida, 2007].

O mecanismo de autoxidação, que se encontra esquematizado na figura 1.3, é tradicionalmente descrito como uma reacção em cadeia constituída por três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação.

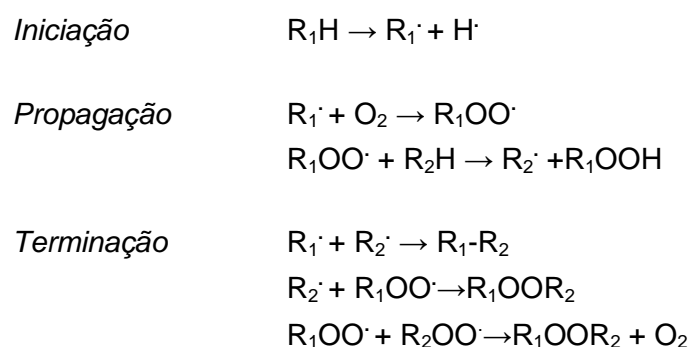


Figura 1.3- Esquema geral da autoxidação de ácidos gordos [Almeida, 2007]

A primeira etapa, iniciação caracteriza-se pela formação dos primeiros radicais livres, estes reagem com o oxigénio e são estruturalmente instáveis. A etapa de propagação é caracterizada por um aumento da quantidade de hidroperóxidos e os seus produtos de decomposição aumentam rapidamente nesta fase. É a etapa mais importante do processo. Na etapa de terminação surge uma alteração da cor, da viscosidade e da composição do óleo ou gordura [Almeida, 2007].

É provável que a principal via que gera os radicais livres seja a decomposição de hidroperóxidos (ROOH), formados a partir da reacção da molécula lipídica com o oxigénio na presença de iniciadores (luz visível, irradiação, radiação ultravioleta, temperaturas elevadas e metais com mais de um estado de valência) [Almeida, 2007].

1.4.2 Oxidação Secundária

Devido à instabilidade do biodiesel e uma vez formados os hidroperóxidos de ácidos gordos, estes decompõe-se para formar aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos de pequena cadeia, assim como compostos insolúveis e sedimentos no biodiesel [Jain et al, 2010]. Os hidroperóxidos são instáveis e facilmente formam produtos secundários de oxidação, estes podem reagir com outras cadeias de ácidos gordos para formar espécies de elevado peso molecular [Karavalakis et al, 2010].

A oxidação do biodiesel em norma traduz-se num aumento do seu valor de acidez, num aumento da sua viscosidade, e no seu escurecimento (passando de amarelo palha a um acastanhado) e no aparecimento de cheiro similar ao da tinta [Gomes, 2006].

1.5 Estabilidade térmica

Diferentes autores descrevem o efeito da temperatura na estabilidade do biodiesel. Com o aumento da temperatura do combustível o processo de oxidação aumenta significativamente, o que resulta num aumento da viscosidade do combustível, ou seja na alteração das suas características [Almeida, 2007].

O calor é um grande acelerador da oxidação, especialmente a temperaturas acima dos 60°C [Almeida, 2007]. É necessário ter em conta o efeito da temperatura na estabilidade do biocombustível [Jain et al, 2005].

1.6 Antioxidantes

Para superar o problema em estabilizar o biodiesel e garantir uma determinada qualidade, é fundamental a utilização de aditivos antioxidantes para aumentar a estabilidade oxidativa. A manutenção da qualidade do biodiesel depende do desenvolvimento de tecnologias que aumentem a sua resistência à oxidação, quando este é armazenado por um longo período de tempo ou é transportado [Silva et al, 2010].

A oxidação não pode ser prevenida, mas pode ser significativamente retardada com o uso de antioxidantes que funcionam como inibidores [Jain et al, 2010]. Estes tornam-se mais eficazes se forem utilizados no início da oxidação uma vez que atrasam a reacção com os radicais livres de forma estável [Karavalakis et al, 2010]. O

objectivo da utilização de antioxidantes é prolongar a etapa de iniciação, melhorar a etapa de terminação assim como reduzir o tempo de propagação na autoxidação do biodiesel [Knothe, 2007].

O antioxidante contém hidrogénio que é facilmente captado por um radical peróxido, quando comparado com os ésteres metílicos dos ácidos gordos. O antioxidante resultante é estável ou reage de modo a formar uma molécula estável, que interrompe a reacção em cadeia de oxidação. A eficácia de um antioxidante depende de diferentes factores, como o perfil de ácidos gordos ou as condições de armazenamento [Chen et al, 2011].

Nos óleos e gorduras, os antioxidantes podem ser naturais ou sintéticos [Karavalakis et al, 2010].

1.6.1 Antioxidantes Naturais

Os antioxidantes, tais como tocoferóis, esteróis e tocotrienóis, encontram-se naturalmente nos óleos vegetais. Tem sido descrito que o nível de antioxidantes naturais pode ser afectado pela produção do processo de biodiesel e pelo processo de refinamento dos óleos [Karavalakis et al, 2010]. Os antioxidantes naturais têm a capacidade de doar os seus hidrogénios fenólicos aos radicais livres, o que interrompe a propagação em cadeia [Flemming, 2011].

O tocoferol é um composto fenólico e está presente na maioria dos óleos vegetais, e dependendo das condições de processamento do biodiesel, este pode ser retido, parcialmente perdido ou completamente perdido [Jain et al, 2010].

Quando o processo de produção inclui a destilação para purificação dos ésteres metílicos, pode deixar pouco ou nenhum antioxidante natural na mistura, o que implica um biodiesel menos estável [Karavalakis et al, 2010]. Os óleos vegetais não refinados que contêm antioxidantes naturais, geralmente melhoram a estabilidade oxidativa quando comparados com os óleos refinados [Jain et al, 2010].

1.6.2 Antioxidantes Sintéticos

Estes antioxidantes são adicionados em óleos ou no biodiesel de modo a aumentar a sua estabilidade.

Dependendo do grau de remoção destes componentes e também do grau de insaturação dos ésteres, o uso de aditivos antioxidantes pode ser considerado uma necessidade. Os antioxidantes sintéticos mais comuns são o butil hidróxitolueno (BHT), terc-butil hidroquinona (TBHQ), butilhidroxianisol (BHA), pirogalhol (PA) e o galhato de propilo (PG) [Karavalakis et al, 2010].

Devido à sua estrutura fenólica, os antioxidantes sintéticos doam um próton a um radical livre, deste modo estabilizam sem promover ou propagar reacções de oxidação [Tiveron, 2010].

No estudo da autoxidação, um dos antioxidantes utilizados foi o PG, este é um dos antioxidantes mais eficazes, uma vez que demonstra uma excelente actividade antioxidante em óleos vegetais e alimentos.

A adição de antioxidantes é uma abordagem promissora para suprimir a autoxidação. Existem dois tipos de antioxidantes sintéticos, os fenólicos e os amínicos [Chen et al, 2011].

Apesar de existirem diferentes publicações sobre o efeito de antioxidantes naturais e sintéticos na estabilidade de óleos e gorduras utilizadas na alimentação humana e animal, existem ainda poucos dados sobre o efeito de antioxidantes no comportamento do biodiesel. Pouco trabalho está disponível sobre o efeito de antioxidantes no comportamento dos ésteres metílicos de ácidos gordos. Tal como descrito anteriormente os estudos realizados baseiam-se nos antioxidantes mais comuns como o BHT, TBHQ, BHA, PA e PG, sendo o TBHQ o antioxidante mais eficaz [Chen et al, 2011; Flemming, 2011 e Karavalakis et al, 2010].

1.7 Compostos Fenólicos

Há muito se sabe que os compostos fenólicos são antioxidantes eficazes. De facto os compostos fenólicos têm sido usados nas últimas décadas como antioxidantes industriais [Tiveron, 2010]. Dois tipos de antioxidantes são conhecidos: os antioxidantes que quebram a cadeia e os decompositores de hidroperóxidos. Os compostos fenólicos que têm sido utilizados em óleos gordos e ésteres são exemplos de antioxidantes que quebram a cadeia [National Renewable Energy Laboratory, 2005].

Os compostos fenólicos são caracterizados por um anel de benzeno, com um ou mais hidróxidos como grupos funcionais. Estes grupos podem ser substituídos por ésteres, ésteres metílicos e glicosídeos [Tiveron, 2010].

Os compostos fenólicos são facilmente oxidáveis, tanto por meio de enzimas vegetais específicas assim como pela influência de factores como a presença de metais, luz, calor ou em meio alcalino, ocorrendo o escurecimento de soluções ou compostos isolados. Estes compostos podem ser solúveis apenas em solventes orgânicos, ou são ácidos carboxílicos e glicosídeos solúveis em água. Estes compostos são classificados de acordo com a sua estrutura [Tiveron, 2010].

Os ésteres derivados de ácidos gálhicos também funcionam como antioxidantes. O ácido gálhico (AG) utilizado como antioxidante neste trabalho

encontra-se no grupo dos ácidos benzóicos, que possui sete átomos de carbono (C_6-C_1), e é um dos ácidos mais simples encontrado na natureza. Os ácidos benzóicos apresentam espectro de absorção na região ultravioleta no comprimento de onda de 270 a 280nm.

A actividade antioxidante dos compostos fenólicos deve-se às suas propriedades redutoras e estrutura química, desempenhando um papel importante na etapa de iniciação e propagação do processo oxidativo [Tiveron, 2010].

1.8 Técnicas utilizadas para caracterização do biodiesel

Como já foi referido anteriormente, o glicerol, mono, di e triglicerídeos, álcool, catalisadores e ácidos gordos livres são componentes presentes no biodiesel. Contudo a composição do biodiesel pode ser modificada ao longo da armazenagem e manuseamento, como tal métodos analíticos foram desenvolvidos e investigados [Monteiro et al, 2008].

A qualidade do biodiesel é uma questão de grande importância para o sucesso da comercialização deste. A qualidade de combustíveis sem problemas operacionais é um pré-requisito para a aceitação no mercado.

Os principais procedimentos analíticos para a determinação da qualidade do biodiesel incluem os métodos cromatográficos e espectroscópicos, no entanto começam a surgir outros métodos baseados nas propriedades físicas do biocombustível.

Técnicas como Espectrometria de Cromatografia de Massa (MS), Cromatografia Gasosa (CG), Espectrometria de Infravermelho (IR) e Espectrometria de Massa ou Cromatografia Líquida (LC-MS) foram utilizadas. No entanto ainda existem poucos trabalhos em que estas técnicas tenham sido utilizadas, devido aos custos dos equipamentos e no aumento do investimento na mão-de-obra necessária para a realização de ensaios [Knothe et al, 2005].

1.8.1 Espectrofotometria de Ultravioleta e Visível (UV-VIS)

No espectrofotómetro UV-VIS uma fonte de energia com potência radiante suficiente passa por um monocromador. Quando um feixe de radiação monocromática passa por uma solução que contem a espécie absorvente, uma fonte de energia é absorvida enquanto a outra é transmitida [Denney, 1993]. Um monocromador é composto por um conjunto de fendas e lentes, juntamente com o elemento que dispersa a radiação, que pode ser um prisma ou uma rede de difracção. A fonte de energia usada para medições na zona do visível do espectro é sempre uma lâmpada de tungsténio de filamento incandescente. Esta lâmpada no entanto emite pouca

energia radiante na zona do ultravioleta, e é substituída por um tubo de descarga de hidrogénio ou deutério, para valores de comprimento de onda inferiores a 375nm [Gonçalves, 1996].

Quando se usam células para trabalhos na zona de comprimento de onda abaixo de 350nm, estas devem ser de quartzo, ou sílica fundida, podendo estas também ser usadas para a zona do visível. As medidas de absorvância dependem do modo como as células são mantidas, marcas dos dedos, gordura, ou depósitos nas paredes das células devem ser evitadas [Gonçalves, 1996].

O UV-VIS foi aplicado no estudo da oxidação do biodiesel. Permite medir a absorção devido à formação de dienos, polienos, e peróxidos no biodiesel resultantes de processos oxidativos [Knothe et al, 2005]. A oxidação de ácidos gordos pode ser analisada pelo aumento da absorvância na zona do espectro UV, uma vez que os lipídios contendo dienos ou polienos apresentam uma alteração na posição das duplas ligações. A formação de dienos e trienos é proporcional ao aumento de oxigénio e à formação de hidroperóxidos [Almeida, 2007].

Contudo a principal desvantagem da detecção ultravioleta, é a fraca absorvância de acilglicerois a comprimentos de onda maiores que 220nm, além da não quantificação de saturados [Monteiro et al, 2008].

1.8.2 Espectrofotómetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Em espectrofotometria de infravermelho, a radiação infravermelha é transmitida através de uma amostra. Parte da radiação é absorvida pela amostra e outra é transmitida. O resultado representa o espectro de absorção e transmissão, o que torna este equipamento útil para diferentes tipos de análise [George et al, 1987]. A espectroscopia no infravermelho resulta numa análise directa da quantidade de compostos presentes.

Os aparelhos de Infravermelho são muito semelhantes ao UV-VIS, a diferença consiste na posição do monocromador [Gonçalves, 1996].

A utilização do FTIR apresenta diversas vantagens tais como:

- ❖ Maior rapidez na obtenção do espectro, pois todas as frequências são medidas em simultâneo;
- ❖ Relação sinal/ ruído muito superior (para espectro acumulado no mesmo intervalo de tempo);
- ❖ Maior exactidão nos comprimentos de onda, sendo a calibração mais precisa e estável;
- ❖ A resolução é constante em toda a gama espectral [Gonçalves, 1996].

1.8.3 Cromatografia Gasosa (CG)

Os métodos cromatográficos são processos físicos ou físico químicos tendo em conta a separação de diferentes constituintes da amostra [Willard *et al*, 1988].

A cromatografia gasosa (CG) é um método cromatográfico em que a fase móvel é um gás, quimicamente inerte em relação à fase estacionária e aos componentes da mistura a analisar, sendo estes transportados sob a forma de gases e/ou vapores [Gonçalves, 1996 e Willard *et al*, 1988]. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólido ou líquida) e uma fase móvel (gasosa) [Dantas, 2006].

Desde o seu aparecimento no início dos anos cinquenta, o seu crescimento tem sido grande permitindo analisar a maior parte das substâncias. No entanto só é permitido utilizar esta técnica para compostos cuja volatilidade é suficiente para permitir a sua existência na fase gasosa [Gonçalves, 1996 e Willard *et al*, 1988].

A CG é um dos muitos métodos utilizados para a análise de compostos no biodiesel. Até ao momento, a maioria das análises cromatográficas foram aplicadas a ésteres metílicos e não ésteres como o álcool etílico ou iso-propil, por exemplo. Este método tem sido muito utilizado para a análise do biodiesel, devido à sua precisão elevada em quantificar componentes secundários. No entanto, a precisão das análises de CG pode ser influenciada por factores como a linha de base drift, sinais que se sobrepõem e envelhecimento de padrões e amostras. [Knothe, 2005 e Monteiro *et al*, 2008].

As análises de CG são usadas para a quantificação de ésteres de ácidos gordos e glicerol [Monteiro *et al*, 2008].

2 Procedimento Experimental

2.1 Processo de Produção do Biodiesel

O biodiesel utilizado durante o trabalho experimental foi cedido pelo Laboratório de Tecnologia do Departamento de Engenharia Química (Instituto Superior de Engenharia do Porto). Foi obtido através de uma reacção de transesterificação, a partir de óleos usados. As condições operatórias para a sua produção assim como os seus factores de caracterização encontram-se no anexo A.

2.1.1 Armazenamento do Biodiesel

O biodiesel foi armazenado num frigorífico a uma temperatura de aproximadamente 4°C de modo a manter a sua qualidade e características iniciais.

2.1.2 Termo-oxidação do Biodiesel

Durante o decorrer do trabalho o biodiesel foi colocado em estufas sob diferentes condições de temperatura, permitindo assim estudar o envelhecimento deste quando se encontra não estabilizado ou estabilizado.

2.1.2.1 Envelhecimento de Biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 40° e 50°C

De início foi colocada uma amostra de 50 ml de biodiesel num gobelé, numa estufa de modelo ARTAI e marca J.P. Selecta, S.A., em que as suas condições de temperatura variavam entre 40° e 50°C. Esta amostra foi analisada por um período de tempo de 203 dias no UV-VIS, FTIR e numa fase posterior por CG.



Figura 2.1- Estufa ARTAI a operar entre 40 e 50°C

2.1.2.2 Envelhecimento de biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C

Para efectuar o estudo da evolução da oxidação do biodiesel em condições mais extremas, colocou-se uma outra amostra de 50 ml de biodiesel numa estufa de modelo NEMMERT com temperaturas a variar entre os 95° e 105°C. A amostra foi analisada por um período de tempo de 146 dias por UV-VIS, FTIR e posteriormente análises foram efectuadas por CG.



Figura 2.2- Estufa NEMMERT com condições de operação entre 95° e 105°C

2.1.3 Envelhecimento de biodiesel não estabilizado e estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C

Com o decorrer do trabalho iniciou-se o estudo da degradação térmica do biodiesel estabilizado com antioxidantes. Nesta parte do trabalho utilizou-se uma gama de temperaturas elevada entre 95° e 105°C (figura 2.2), uma vez que o principal objectivo foi encontrar o antioxidante que melhor estabilizava o biodiesel em condições de degradação acelerada.

Para a realização deste estudo colocaram-se quatro amostras de biodiesel na estufa. Uma das amostras correspondia biodiesel sem adição de antioxidantes e as restantes correspondiam a biodiesel estabilizado com os antioxidantes que se encontram a seguir descritos:

❖ Galhato de Propilo

Fórmula Molecular: $C_{10}H_{12}O_5$

Pureza: $\geq 98,0 \%$

Marca: Fluka

❖ Galhato de Etilo

Fórmula Molecular: $C_9H_{10}O_5$

Pureza: 98%

Marca: Fluka

❖ Ácido Gálgico

Fórmula Molecular: $C_7H_6O_5$

Marca: Sigma

Procedimento

Numa balança decimal de marca SARTORIUS, modelo BASIC, pesou-se aproximadamente 0,1 g de cada um dos antioxidantes para diferentes gobelés. De seguida transferiu-se para cada um dos gobelés 20 ml de biodiesel com uma proveta.

Agitou-se cada um dos gobelés de modo a dissolver os antioxidantes no biodiesel.

Após análises no UV-VIS e FTIR para obter os espectros iniciais do biodiesel não estabilizado e estabilizado, as amostras foram colocadas na estufa. Realizaram-se ensaios semanalmente em ambos os aparelhos de modo a registar a evolução do biodiesel ao longo do tempo de degradação. Numa fase posterior recorreu-se ao CG para análise da percentagem de ésteres metílicos. O ensaio de envelhecimento e as análises do biodiesel foram efectuadas por um período de tempo de 97 dias.

2.1.4 Diluições efectuadas para o biodiesel não estabilizado e estabilizado

Foram efectuadas diluições nas amostras de biodiesel uma vez que este apresenta valores de absorvância muito elevadas na zona de menores comprimentos de onda do espectro UV-VIS. Ao diluir o biodiesel é possível estudar a evolução da absorvância das amostras para comprimentos de onda específicos ao longo do período de exposição.

Esta parte experimental do trabalho foi baseada num artigo publicado por Reddy [Reddy *et al*, 2010]. A actividade do biodiesel não estabilizado e do biodiesel estabilizado foi verificada através da geração de um dieno conjugado que pode ser medido no UV-VIS a 234nm.

As diluições apenas foram efectuadas para as amostras que se encontravam na estufa a operar entre 95° e 105°C.

Para a realização das diluições foi necessária a preparação de uma solução tampão (pH= 6,08) com os seguintes reagentes:

- ❖ Tween 20
Marca: Sigma Aldrich
- ❖ Dihidrogenofosfato de Potássio
Fórmula Molecular: KH_2PO_4
Marca: Riedel de Haen
Pureza: 99,5%-100,5%
- ❖ Hidrogenofosfato de Potássio
Fórmula Molecular: K_2HPO_4
Marca: Panreac
Pureza: 99%
- ❖ Água desionizada.

Procedimento:

Na balança decimal de marca SARTORIUS e modelo BASIC, pesou-se para um gobelé previamente tarado cerca de 5,3 g de KH_2PO_4 e 10,6 g de K_2HPO_4 que foram transferidas para um balão volumétrico de 1 L.

Adicionou-se 50 µL de Tween 20 com uma micropipeta e de seguida perfez-se o volume do balão volumétrico até 1 L. Agitou-se e transferiu-se de seguida a solução preparada para um frasco de vidro escuro.

2.1.4.1 Preparação das diluições para o biodiesel não estabilizado e estabilizado

Tendo em conta que o método descrito na literatura não era específico para o biodiesel estudaram-se diferentes diluições do mesmo para avaliar a influência deste factor nos resultados obtidos. Para isso realizaram-se ao longo do tempo diluições para o biodiesel não estabilizado e para o biodiesel estabilizado com adição de antioxidantes. Foram realizadas diluições de 0,002%, 0,004%, 0,008%, 0,010%, 0,020% e 1% (percentagem volúmica de biodiesel no tampão).

Procedimento:

Para realizar as diluições foi necessário preparar uma solução constituída por 50 μL de biodiesel não estabilizado e 5 ml da solução tampão, que corresponde assim a uma concentração de 1%. A partir da solução preparada anteriormente transferiu-se para um balão volumétrico 10 μL da solução e adicionou-se de seguida 5 ml da solução tampão, o que representa a diluição a 0,002%. De seguida foram realizadas as restantes diluições com quantidades de 20 μL , 40 μL , 50 μL e por fim 100 μL sempre a partir da solução de 1%.

O mesmo procedimento foi efectuado para as diluições das amostras de biodiesel estabilizado, sempre preparadas a partir da solução a 1% referente a cada amostra que se pretendia analisar.

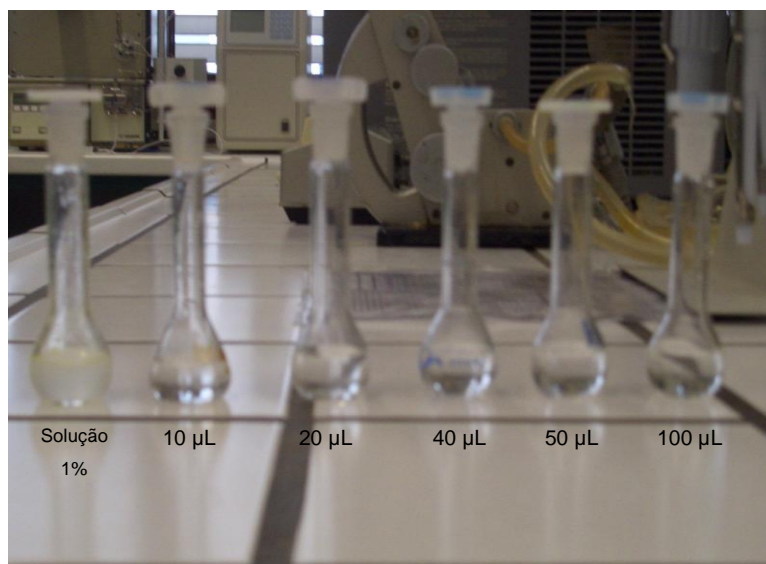


Figura 2.3- Diluições efectuadas para o biodiesel não estabilizado para posterior análise no UV-VIS

Cada uma das amostras contidas nos diferentes balões volumétricos foi analisada apenas no espectrofotómetro de UV-VIS.

2.2 Métodos de Análise

2.2.1 Espectrofotómetro de Ultravioleta e Visível (UV-VIS)

Os espectros de absorção foram obtidos no espectrofotómetro UV-VIS 1700 Pharmacec e marca Shimadzu em que os comprimentos de onda variaram entre 190 e 650nm para o biodiesel não estabilizado e estabilizado. Para as amostras de biodiesel diluídas os espectros foram recolhidos entre os comprimentos de onda entre 190 e 390nm.



Figura 2.4- Espectrofotómetro UV-VIS 1700 Shimadzu.

No UV-VIS realizaram-se análises para o biodiesel não estabilizado e estabilizado para as duas diferentes gamas de temperatura.

2.2.2 Espectrofotómetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos num espectrofotómetro Nicolet 6700, Thermo Electron Corporation. Os espectros foram recolhidos com as seguintes condições instrumentais:

- ❖ Número de varrimentos: 32;
- ❖ Resolução: 4;
- ❖ Espaçamento de dados: $1,928\text{ cm}^{-1}$.

Os espectros foram recolhidos através de um equipamento de reflectância (ART Smart Orbit da Nicolet $30000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$). Para proceder às análises por esta técnica analítica foi necessário recolher uma ou duas gotas de biodiesel com uma pipeta e de seguida colocar essa quantidade no respectivo aparelho de reflectância para posterior avaliação do espectro. Este procedimento foi efectuado para as diferentes amostras de biodiesel.



Figura 2.5- Espectrofotómetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

No espectrofotómetro de infravermelho foram realizadas análises para o biodiesel não estabilizado e estabilizado para as duas diferentes gamas de temperatura.

2.2.3 Cromatografia Gasosa (CG)

Os espectros foram obtidos no GC 1000 DPC (figura 2.6) com as características e condições a seguir descritas:

Características do Cromatógrafo GC 1000 DPC:

- ❖ Coluna capilar em que a fase estacionária é “TR-WAX” com 30m de comprimento, 0,32 de diâmetro interno e 0,25 um de espessura de enchimento;
- ❖ Detector FID: split- splitless;
- ❖ Software CSW32;

Condições:

- ❖ Hidrogénio - 0,7 bar e baixa gradualmente após ignição para 0,54 bar
- ❖ Ar – 1,07 bar
- ❖ Hélio – 0,9 bar
- ❖ Temperatura do forno – 195° C durante 8 minutos, rampa 4°C/min até 250° C
- ❖ Temperatura do injector - 250° C
- ❖ Temperatura do detector – 250° C
- ❖ Caudal do gás de arrasto – 1ml/min



Figura 2.6- GC 1000 DPC

Através da cromatografia gasosa foi possível realizar a separação dos diferentes constituintes das amostras de biodiesel, neste caso verificou-se a separação dos ésteres metílicos para possível quantificação e comparação do envelhecimento das diferentes amostras de biodiesel ao longo do tempo.

Procedimento:

Pesou-se uma quantidade de biodiesel (deve estar acima de 100 mg) numa balança analítica CUTI BAIXO, modelo Kern ALJ 220-4NM. Com uma pipeta volumétrica transferiu-se 2 mL de uma solução padrão (heptadecanoato de metilo em heptano) já preparada e adicionou-se este volume ao biodiesel pesado anteriormente. Agitou-se e colocou-se no CG e procedeu-se aos passos indicados para a iniciação da injeção e para análise dos resultados obtidos. Cada injeção da amostra demorou relativamente 20 minutos e foram realizadas três injeções para cada amostra analisada (excepto para o biodiesel estabilizado com AG em que foi necessário quatro injeções) de modo a obter uma concordância de valores.

Foram quantificadas as amostras de biodiesel não estabilizado e estabilizado para as duas diferentes gamas de temperatura, assim como uma amostra de biodiesel retirada do frigorífico.

Para a determinação da quantidade de ésteres presentes nas amostras é necessário recorrer à expressão abaixo indicada em 1.1:

$C_{Padr\tilde{a}o}$: Concentração da solução padrão, $\frac{mg}{ml}$

$V_{Padr\tilde{a}o}$: Volume da solução padrão, ml

$m_{amostra}$: massa da amostra de biodiesel, mg

$$\% \text{Ésteres Total} = \frac{(\sum \text{Áreas} - \text{Área}_{Padr\tilde{a}o})}{\text{Área}_{Padr\tilde{a}o} * V_{Padr\tilde{a}o} * \frac{C_{Padr\tilde{a}o}}{m_{amostra}}} * 100 \quad (1.1)$$

3 Resultados e Discussão

Ao longo deste capítulo encontra-se descrito algumas características observadas ao longo do envelhecimento do biodiesel assim como os diferentes resultados obtidos através das três técnicas analíticas utilizadas (UV-VIS, FTIR e CG).

3.1 Cor e Viscosidade

Neste ponto encontra-se descrito a mudança na cor e na viscosidade do biodiesel não estabilizado e estabilizado ao longo do tempo.

A cor e o cheiro do biodiesel variam um pouco consoante a matéria prima que foi utilizada para a sua produção. Ao longo do trabalho foi possível verificar que estas características variam consoante o tempo de exposição a elevadas temperaturas.

3.1.1 Biodiesel não estabilizado exposto a diferentes temperaturas

O biodiesel sem degradação térmica apresenta uma cor amarelo palha, no entanto após degradação sob diferentes condições de temperatura este apresenta ao longo do tempo um escurecimento significativo (passando de amarelo palha a alaranjado). Esta mudança de cor foi mais significativa nas amostras colocadas na estufa a uma temperatura entre 95° e 105°C. É necessário igualmente referir que após degradação térmica o biodiesel começou a apresentar ao longo das semanas um cheiro característico muito similar ao da tinta, tornando-se mais pronunciado com o decorrer do tempo. A mudança de cor é uma das características representativas da oxidação do biodiesel e confirmou-se que a degradação do biodiesel é mais pronunciada a elevadas temperaturas.

Um outro factor a considerar é a viscosidade das amostras. Esta aumentou significativamente ao longo do tempo, tendo um aumento mais expressivo quando se colocou a amostra de biodiesel a temperaturas mais elevadas (95° a 105°C).

A seguir encontram-se algumas figuras que representam o comportamento observado ao longo do tempo. Na figura 3.1 encontra-se uma amostra de biodiesel sem degradação térmica na imagem à esquerda e uma amostra de biodiesel que foi colocado a uma temperatura entre 40° e 50°C na imagem à direita após 158 dias de exposição térmica.

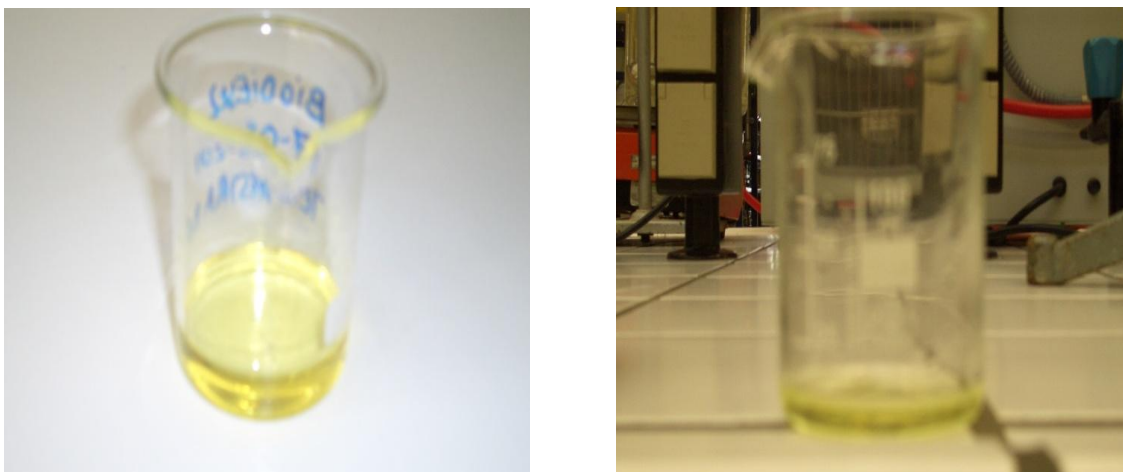


Figura 3.1- Biodiesel sem degradação térmica e biodiesel com uma degradação térmica entre 40° e 50°C ao final de 158 dias

Como se pode verificar através das imagens anteriores, apesar da oxidação do biodiesel a mudança de cor foi pouco significativa para esta condição de temperatura. Relativamente à viscosidade, este parâmetro foi aumentando gradualmente tendo-se verificado um aumento significativo ao final de 158 dias na estufa.

Na figura 3.2 encontra-se a comparação entre uma amostra de biodiesel sem degradação térmica na imagem à esquerda e a amostra de biodiesel que foi colocada sob uma temperatura entre 95° e 105°C ao final de 97 dias na estufa na imagem que se encontra à direita.

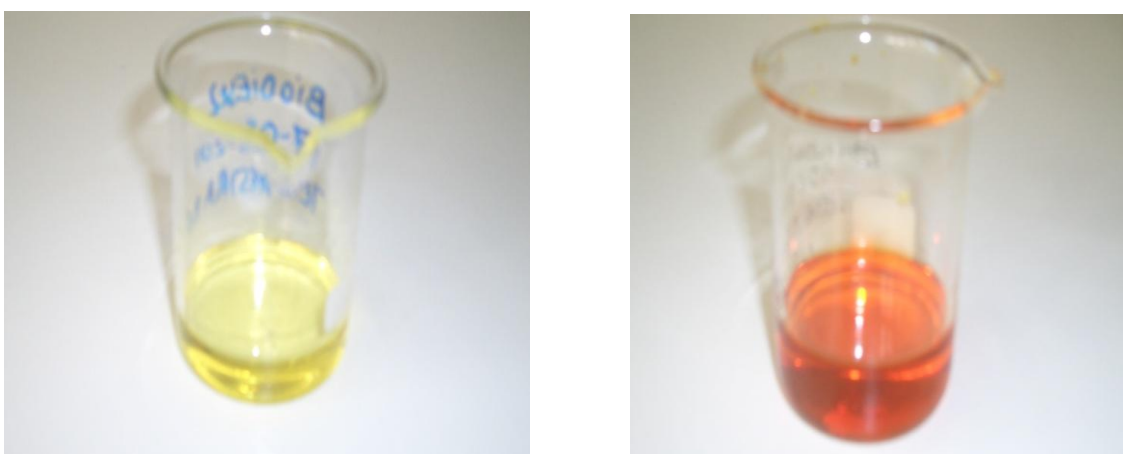


Figura 3.2- Biodiesel sem degradação térmica e biodiesel com degradação térmica entre 95° e 105°C ao final de 97 dias

Ao longo das semanas a cor do biodiesel foi modificando quando colocado na estufa a operar entre 95° e 105°C como se pode comprovar através da figura anterior. O cheiro do biodiesel tornou-se mais forte de semana para semana e a viscosidade da

amostra aumentou consideravelmente. Neste caso a mudança de cor e aumento da viscosidade foi comprovada ao final de apenas 10 dias na estufa, tendo a cor e a viscosidade modificado gradualmente ao longo do restante tempo de análises. Deste modo é possível comprovar que com o aumento da temperatura a amostra de biodiesel sofre uma mudança mais brusca na cor e na viscosidade o que representa uma oxidação mais rápida do biodiesel.

3.1.2 Biodiesel estabilizado com antioxidantes

O biodiesel quando estabilizado com adição de antioxidantes apresentou de igual modo uma mudança na cor e viscosidade das amostras, neste caso é necessário lembrar que apenas se colocou estas amostras sob uma degradação térmica entre 95° e 105°C. No entanto o biodiesel com adição de PG apresentou uma mudança menos significativa na cor, como se comprova através da figura 3.3. Relativamente à estabilização com o AG e EG, estes apresentaram um comportamento muito semelhante ao longo tempo relativamente à cor e viscosidade das amostras.

Na figura 3.3 é possível comparar a cor do biodiesel sem adição de antioxidantes com as amostras de biodiesel que continham antioxidantes para sua estabilização, após uma degradação térmica entre 95° e 105°C ao final de 55 dias.

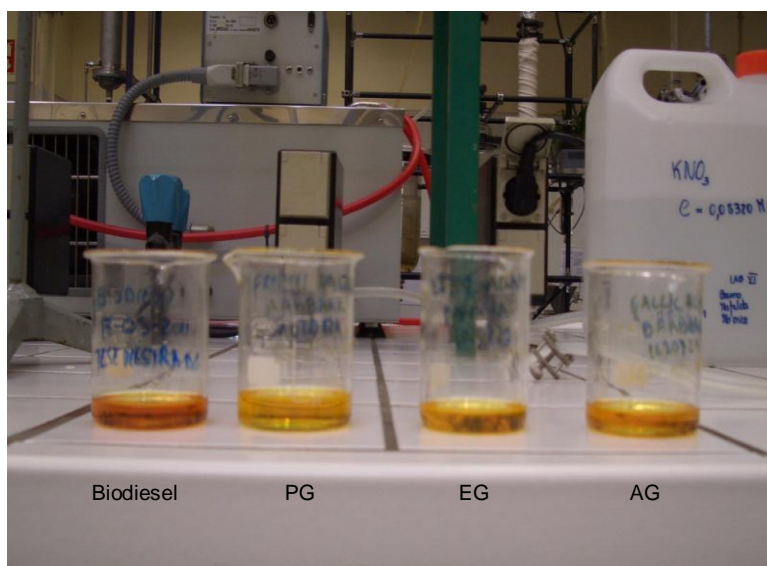


Figura 3.3- Biodiesel não estabilizado e biodiesel estabilizado com a adição de PG, EG e AG ao final de 55 dias

Após observação do comportamento das diferentes amostras, o biodiesel com adição de PG para sua estabilização não apresenta uma mudança tão acentuada na cor assim como na sua viscosidade.

De modo a obter mais resultados a nível experimental, colocou-se o biodiesel sob influência térmica por um período de tempo mais longo. Na imagem seguinte encontra-se o biodiesel sem adição de antioxidantes, seguida pelo biodiesel com adição de PG, AG e EG ao fim de 100 dias de exposição térmica.

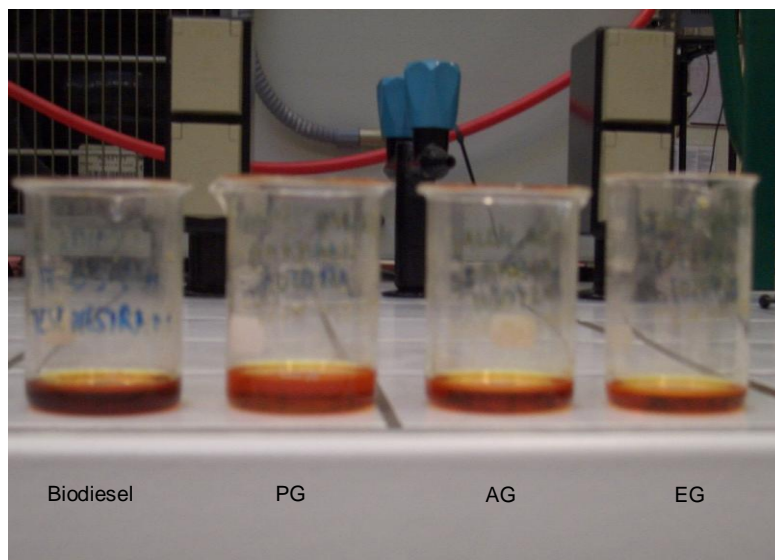


Figura 3.4- Biodiesel não estabilizado e biodiesel estabilizado com a adição de PG, AG e EG ao final de 100 dias

Após 100 dias de exposição a elevadas temperaturas a diferença de cor e viscosidade para as amostras estabilizadas com antioxidantes não é tão significativa, sendo esta imperceptível. Relativamente à amostra de biodiesel não estabilizado, esta apresentava um tom alaranjado mais acentuado, a sua viscosidade também é maior quando comparada com as restantes amostras de biodiesel estabilizadas.

3.2 Análise por Espectroscopia de Ultravioleta e Visível (UV-VIS)

Ao longo deste ponto encontra-se descrito o comportamento para o biodiesel não estabilizado e estabilizado a partir das análises efectuadas no UV-VIS.

Como já foi referido um dos maiores problemas que o biodiesel enfrenta é sua susceptibilidade à oxidação, logo é necessário um aumento na sua resistência. Ao longo do trabalho estudou-se o comportamento do biodiesel sob duas diferentes gamas de temperatura. Uma amostra de biodiesel foi colocada sob uma exposição térmica entre 40° e 50°C e outra foi colocada entre 95° e 105°C, através destas amostras analisou-se a evolução do biodiesel ao longo do tempo de exposição a elevadas temperaturas.

Segundo Almeida [*Almeida, 2007*] a oxidação de ácidos gordos pode ser analisada através de um aumento da absorvância na faixa do espectro do ultravioleta. Este aspecto estará presente ao longo de todos os resultados analisados.

A oxidação de ácidos gordos é caracterizada por diferentes reacções onde os produtos primários (hidroperóxidos) decompõem-se e reagem quimicamente uns com os outros para formar produtos de oxidação secundários. Quando as condições de operação são elevadas (43°C) a estabilidade de oxidação diminui. A temperaturas elevadas, existe uma rápida decomposição do grupo ROOH (hidroperóxidos) e os produtos secundários aumentam [*National Renewable Energy Laboratory, 2005*].

Nas figuras seguintes encontram-se alguns dos comportamentos observados ao longo do tempo para o biodiesel sob degradação térmica entre 40° e 50°C, e para o biodiesel sob degradação térmica entre 95° e 105°C sem estabilização com antioxidantes.

3.2.1 Comportamento do biodiesel não estabilizado para diferentes condições de temperaturas

3.2.1.1 Biodiesel não estabilizado para uma gama de temperaturas entre 40° e 50°C

Na figura seguinte encontra-se representado a evolução do espectro do biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 40° e 50°C durante um período de exposição térmica de 203 dias.

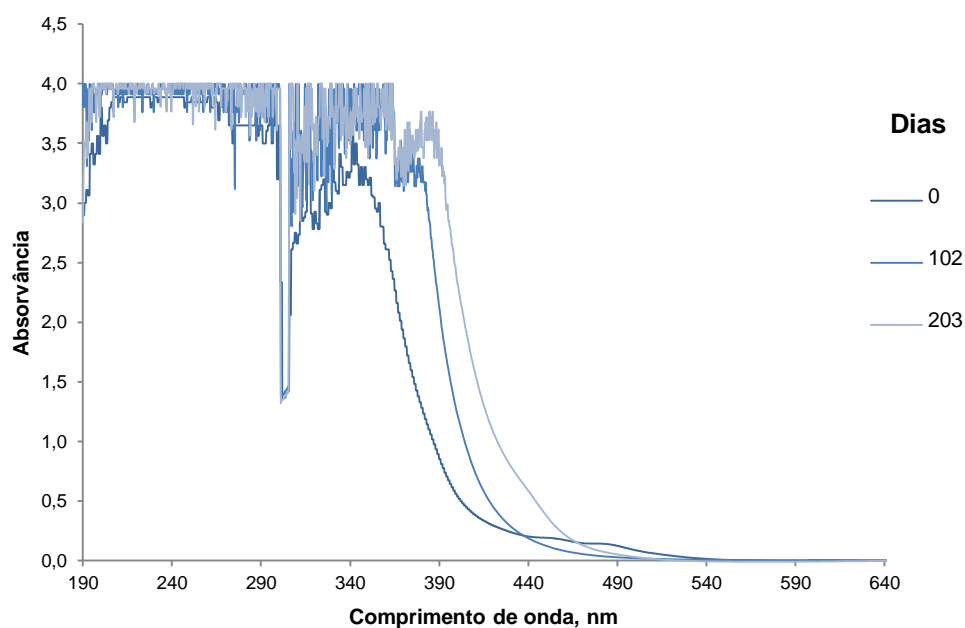


Figura 3.5- Evolução do espectro UV-VIS para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 40° e 50°C

Os ensaios para esta gama de temperaturas foram realizados semanalmente, no entanto apenas algumas semanas após o início das análises apenas se verificava uma pequena deslocação da banda de absorção para a direita, o que não era suficientemente representativo do envelhecimento do biodiesel, deste modo apenas se representou na figura anterior o espectro obtido inicialmente, um intermédio e o final obtido ao final de 203 de exposição térmica para uma melhor percepção da evolução da banda de absorvância. Ao longo do tempo a banda de absorvância deslocou-se significativamente para a direita e é também notória a diferença na saturação da amostra, uma vez que esta se encontra saturada ao final de 102 dias. Estes resultados comprovam a oxidação do biodiesel a elevadas temperaturas.

Na figura seguinte encontra-se representada a absorvância em função do comprimento de onda da amostra do biodiesel durante o teste de envelhecimento.

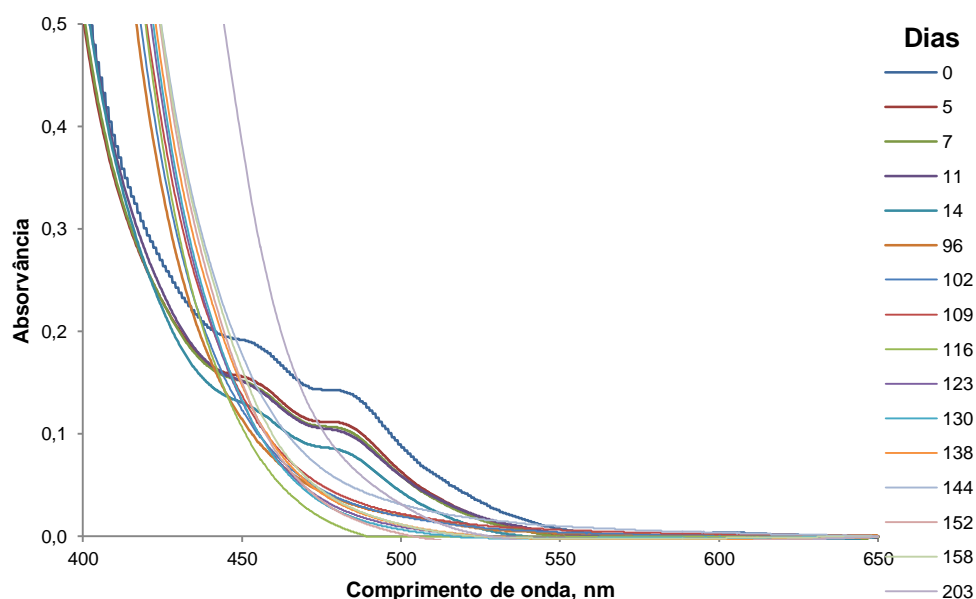


Figura 3.6- Absorvância em função do comprimento de onda para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 40° e 50°C

Através da figura anterior é possível verificar a evolução da banda de absorvância ao longo do tempo. No entanto verifica-se que para esta temperatura não é possível acompanhar a evolução do comprimento de onda ao longo do tempo para baixas absorvâncias, uma vez que como se pode observar as bandas de absorvância sobrepõem-se.

3.2.1.2 Evolução do biodiesel não estabilizado em função do tempo de exposição

Na figura seguinte encontra-se representado o comportamento do biodiesel não estabilizado tendo em conta diferentes comprimentos de onda em função do tempo de exposição das amostras a elevadas temperaturas. Como medida do deslocamento da banda do espectro de ultravioleta para valores mais elevados foram representados os comprimentos de onda de alguns valores de absorvância (0,050; 0,100; 0,500; 1,000).

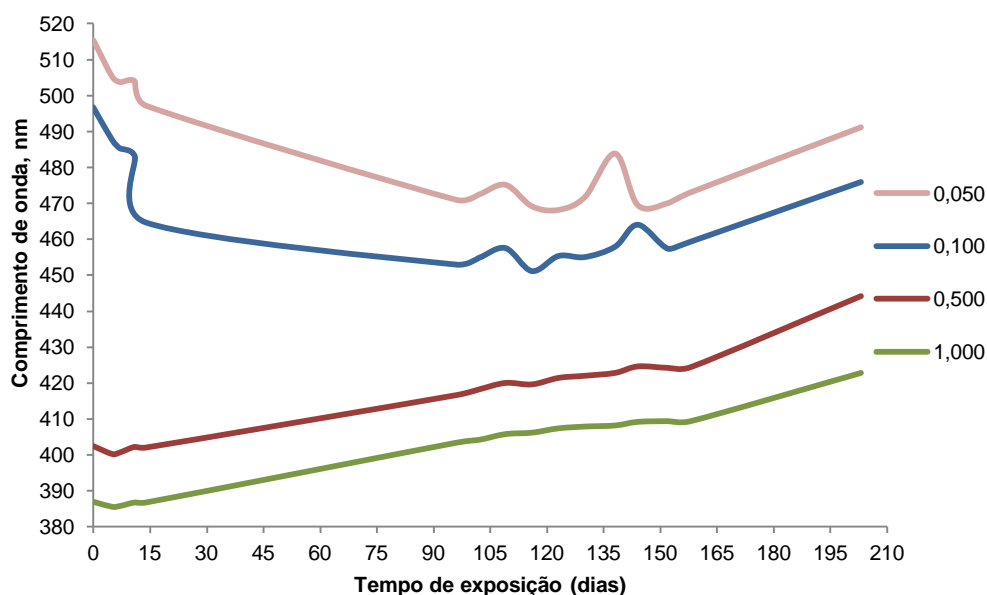


Figura 3.7- Comprimento de onda em função do tempo de exposição (dias) para o biodiesel não estabilizado entre 40° e 50°C a diferentes absorvâncias

Através da figura anterior verifica-se que para absorvâncias de referência mais baixas (0,050 e 0,100) o comprimento de onda tende a diminuir, seguido por um pequeno crescimento após 96 dias na estufa. Este parâmetro acaba por não reflectir uma variação sistemática ao longo do envelhecimento do biodiesel, revelando-se pouco apropriada para caracterizar de um modo simples o envelhecimento do biodiesel. Para absorvâncias mais altas (0,500 e 1,000) o comprimento de onda aumenta sistematicamente com o tempo de exposição.

A utilização desta medida para caracterização do biodiesel mostra-se viável e de fácil interpretação.

3.2.1.3 Biodiesel não estabilizado para uma gama de temperaturas entre 95° e 105°C

Na figura 3.8 encontra-se representado a evolução do espectro do biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C durante um período de exposição térmica de 146 dias.

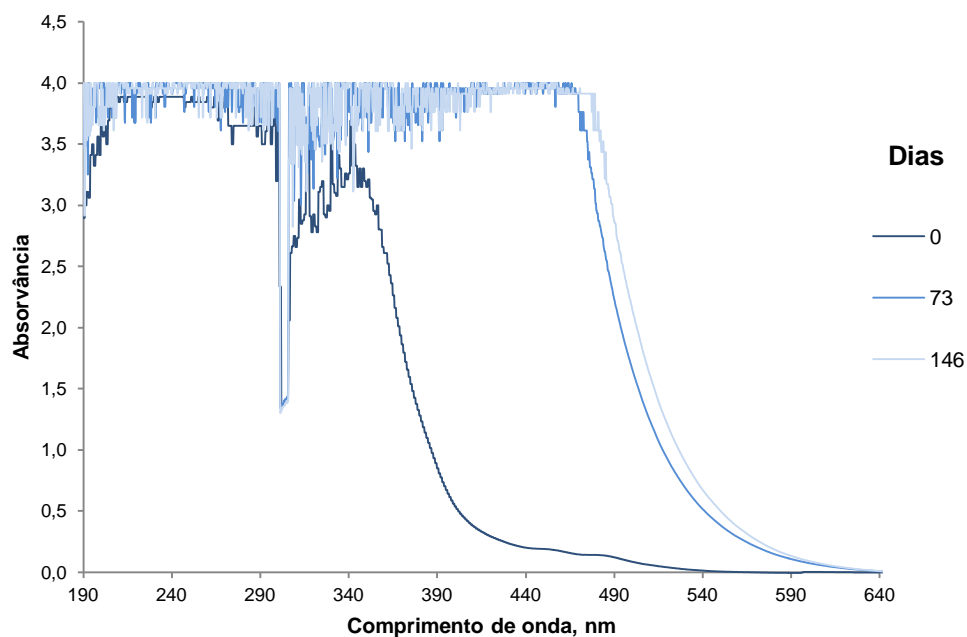


Figura 3.8- Evolução do espectro do biodiesel não estabilizado para uma temperatura entre 95° e 105°C

Na análise do comportamento do biodiesel para a temperatura entre 95° e 105°C verificou-se que o deslocamento da banda para a direita foi mais expressivo para este caso do que para a outra gama de temperatura. Esta evolução das bandas de absorvância demonstra o processo de autoxidação dos ácidos gordos presentes no biodiesel.

Apesar de se terem realizado ensaios semanalmente, optou-se por representar também só três espectros (o espectro inicial, intermédio e o final após 146 dias na estufa). Neste caso comprova-se uma maior rapidez na oxidação do biodiesel, tal como era de esperar devido à elevada temperatura a que se encontrava a amostra. Ao observar a figura anterior verifica-se que de 73 dias para 146 dias o deslocamento da banda de absorção para o biodiesel não foi tão expressivo como inicialmente, uma vez que este encontrava-se bastante envelhecido. Quanto maior o tempo de exposição térmica menor foi a evolução dos comprimentos de onda.

De modo a representar esta característica observada a temperaturas mais elevadas encontra-se na figura seguinte a absorvância em função do comprimento de onda tendo em conta todos os ensaios realizados para esta gama de temperaturas.

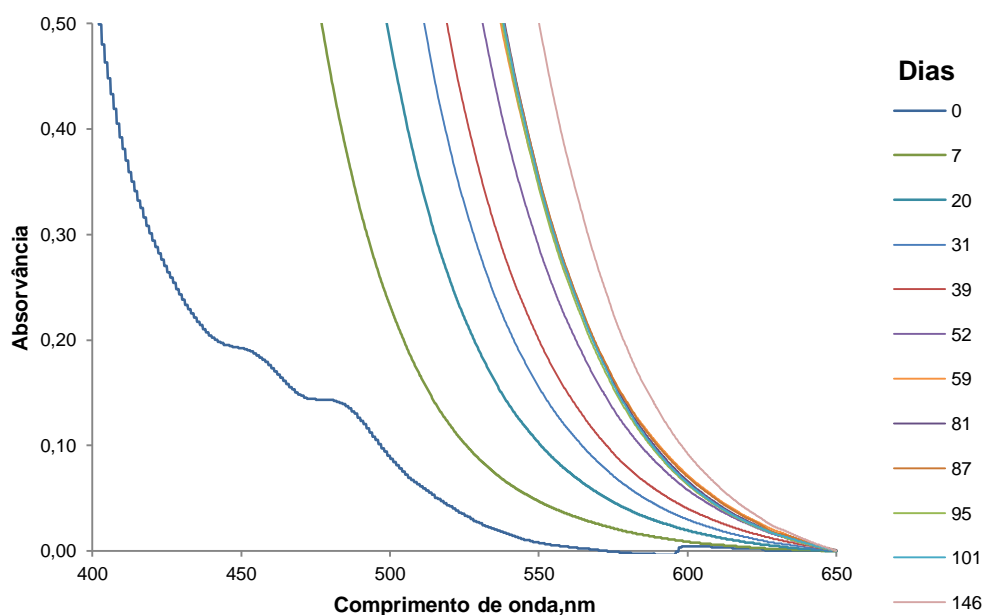


Figura 3.9- Absorvância em função do comprimento de onda para uma temperatura entre 95° e 105°C

Como se pode observar através da figura 3.9, ao longo do tempo as bandas de absorvância deslocam-se gradualmente para valores mais elevados de comprimento de onda. O deslocamento destas bandas é mais significativo inicialmente. Para tempos de degradação mais elevados, as diferenças nos valores de comprimento de onda são menos expressivos, o que indica que esta técnica analítica não permite fazer uma distinção efectiva entre amostras muito degradadas.

3.2.1.4 Evolução do biodiesel não estabilizado em função do tempo de exposição

O comportamento do biodiesel não estabilizado tendo em conta diferentes comprimentos de onda em função do tempo encontra-se representado na figura seguinte. De modo a representar o deslocamento da banda do espectro de ultravioleta para valores mais elevados foram representados os comprimentos de onda de alguns valores de absorvância (0,050; 0,100; 0,500; 1,000).

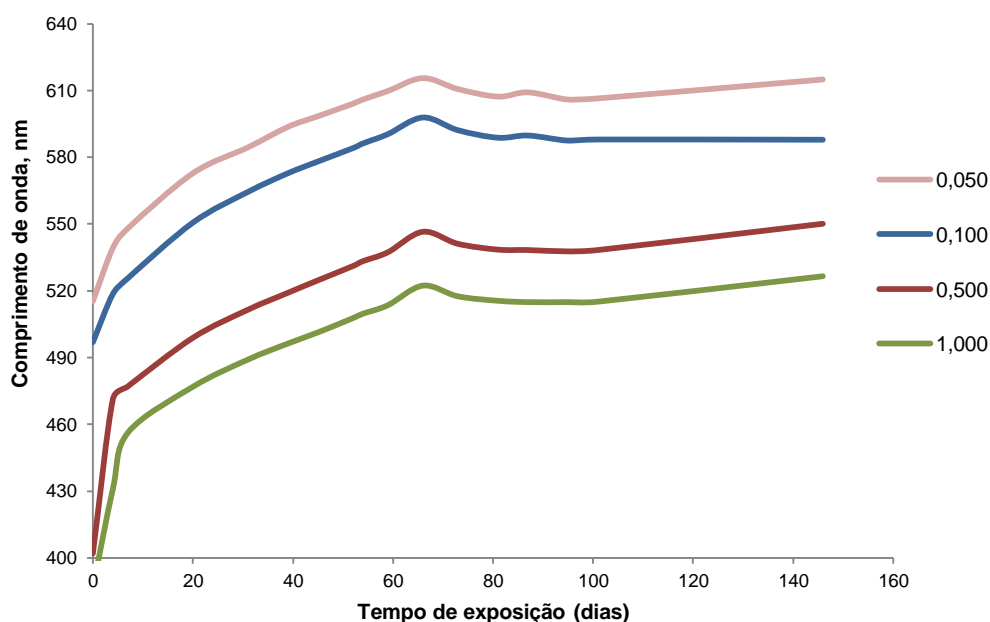


Figura 3.10- Comprimento de onda em função do tempo de exposição (dias) para o biodiesel não estabilizado entre 95° e 105°C para diferentes absorvâncias

Para uma exposição a uma elevada temperatura o comprimento de onda aumenta com o tempo de exposição até aos 81 dias, apresentando depois um comportamento constante para os valores de absorvância analisados. O comportamento constante deve-se ao facto de o biodiesel já se encontrar bastante degradado, o que indica a incapacidade de detecção da evolução do biodiesel muito oxidado por este método analítico.

Para este caso qualquer uma das absorvâncias de referência pode ser utilizada para caracterização do biodiesel, o que indica ser um bom parâmetro para registo do envelhecimento do biodiesel.

3.2.2 Avaliação da oxidação do biodiesel estabilizado

Na figura 3.11 a seguir representada encontram-se os espectros de UV-VIS do biodiesel sem estabilização e do biodiesel estabilizado com a adição de antioxidantes. Neste caso as amostras foram submetidas a uma gama de temperaturas entre 95° e 105°C. É importante a utilização de antioxidantes, pois estes retardam o envelhecimento do biodiesel, no entanto é de referir que estes ensaios foram realizados a elevadas temperaturas, e trata-se de uma técnica não convencional para identificar qual o melhor antioxidante num intervalo de tempo menor. Os antioxidantes utilizados tiveram um impacto positivo sobre a estabilidade do biodiesel, no entanto existiu uma diferença significativa nas bandas de absorção obtidas.

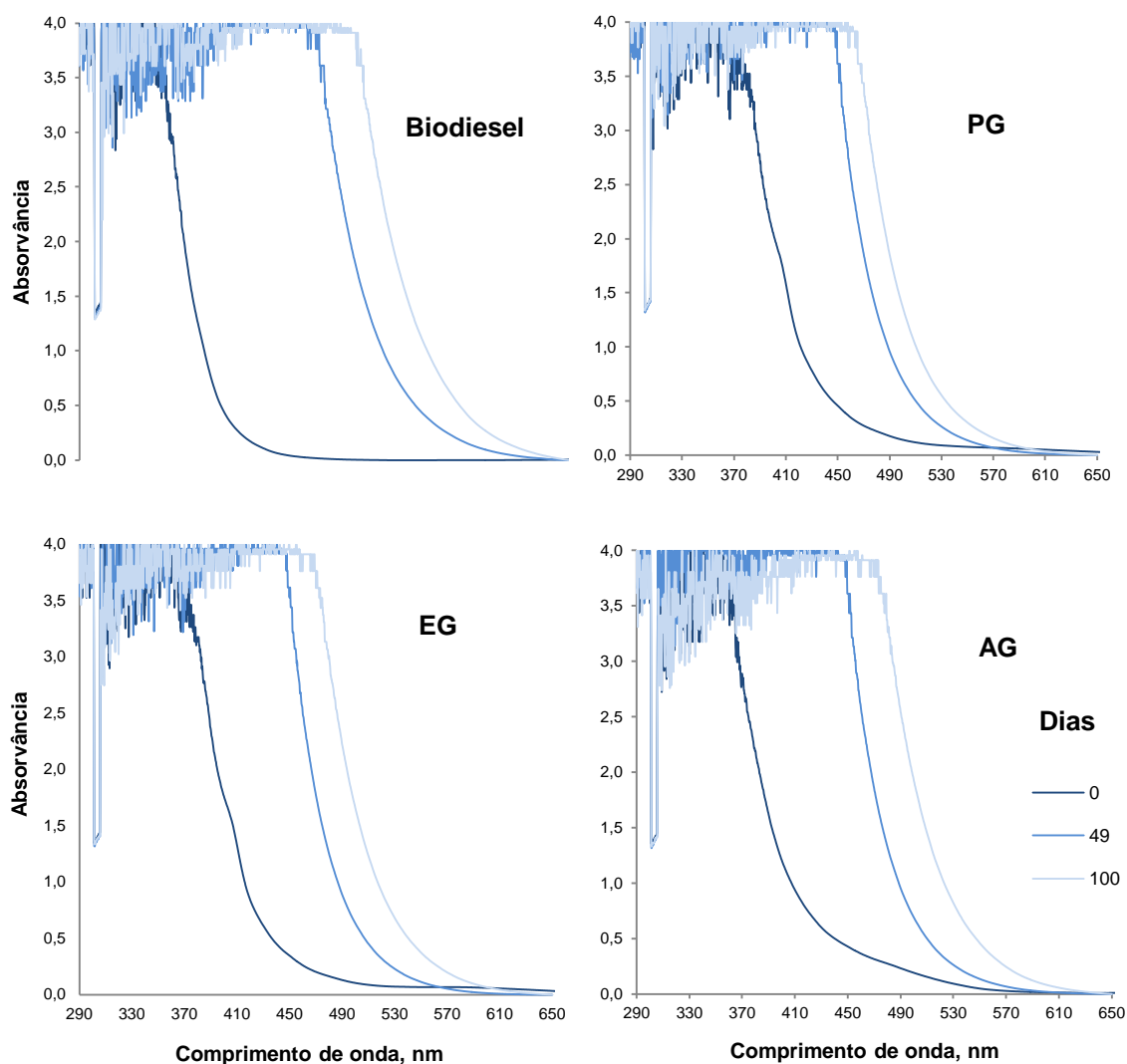


Figura 3.11- Evolução do comportamento do biodiesel não estabilizado e estabilizado com PG, EG e AG

Na análise das diferentes figuras anteriores verifica-se um deslocamento para a direita na banda de absorção ao longo dos dias de exposição a elevadas temperaturas para o biodiesel não estabilizado e estabilizado. Contudo o antioxidante que apresentou uma melhor eficiência para retardar o envelhecimento do biodiesel (medido pela deslocação das bandas para valores mais altos de comprimento de onda) foi o PG, uma vez que quando comparado com o biodiesel não estabilizado ao final de 100 dias (figura 3.12), este é o que apresenta um menor deslocamento da banda de absorção. Para melhor representar este deslocamento encontra-se na figura seguinte uma comparação para as diferentes amostras de biodiesel.

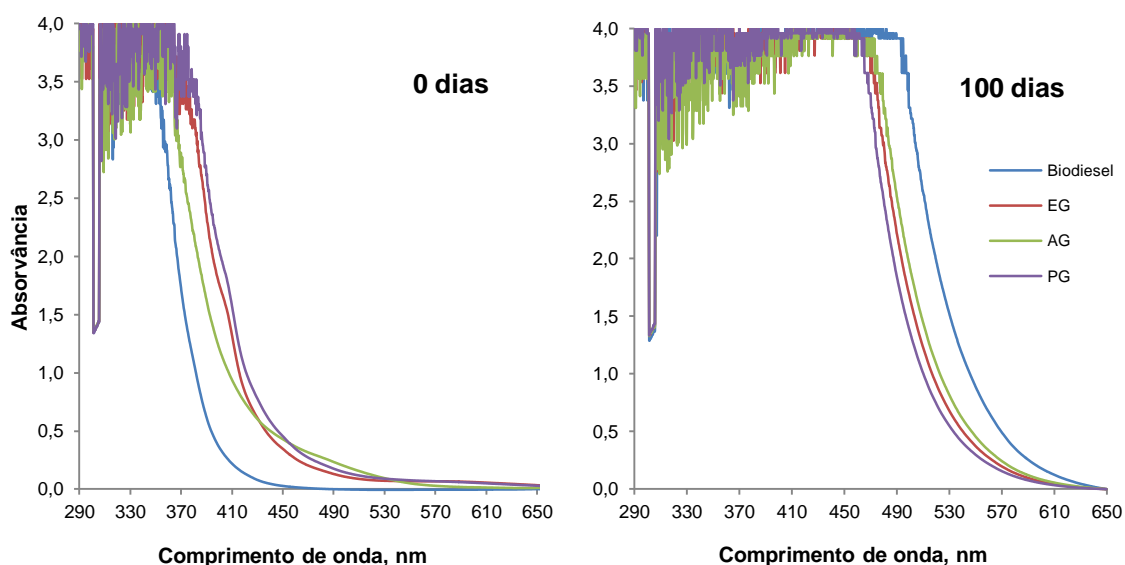


Figura 3.12- Evolução do comportamento do biodiesel sem estabilização e com estabilização inicial e ao final de uma exposição térmica de 100 dias

Os antioxidantes afectam os espectros do UV-VIS deslocando-se inicialmente para valores de comprimentos de onda mais altos, como se pode observar a partir na figura à esquerda.

À direita na figura anterior encontra-se representada as diferentes amostras ao final de um tempo de exposição de 100 dias, verifica-se que apesar de ocorrer uma deslocação da banda de absorvância para a direita, a amostra de biodiesel estabilizado com PG é a que apresenta um melhor comportamento uma vez que apresenta uma menor deslocação para comprimentos de onda mais elevados. De seguida encontra-se o biodiesel estabilizado com EG, seguido pelo estabilizado com AG. No entanto todos os antioxidantes utilizados retardaram a oxidação do biodiesel.

Segundo Tang [Tang *et al*, 2008] os diferentes efeitos dos antioxidantes podem ser atribuídos às suas estruturas moleculares. Um outro factor que pode explicar a diferença nos comportamentos dos diferentes antioxidantes é a sua solubilidade em óleos vegetais [Dunn, 2005].

3.2.2.1 Evolução do biodiesel não estabilizado e estabilizado em função do tempo de exposição

A evolução dos comprimentos de onda para diferentes valores de absorvância de referência do biodiesel não estabilizado e estabilizado em função do tempo de exposição a elevadas temperaturas encontra-se representado na figura seguinte.

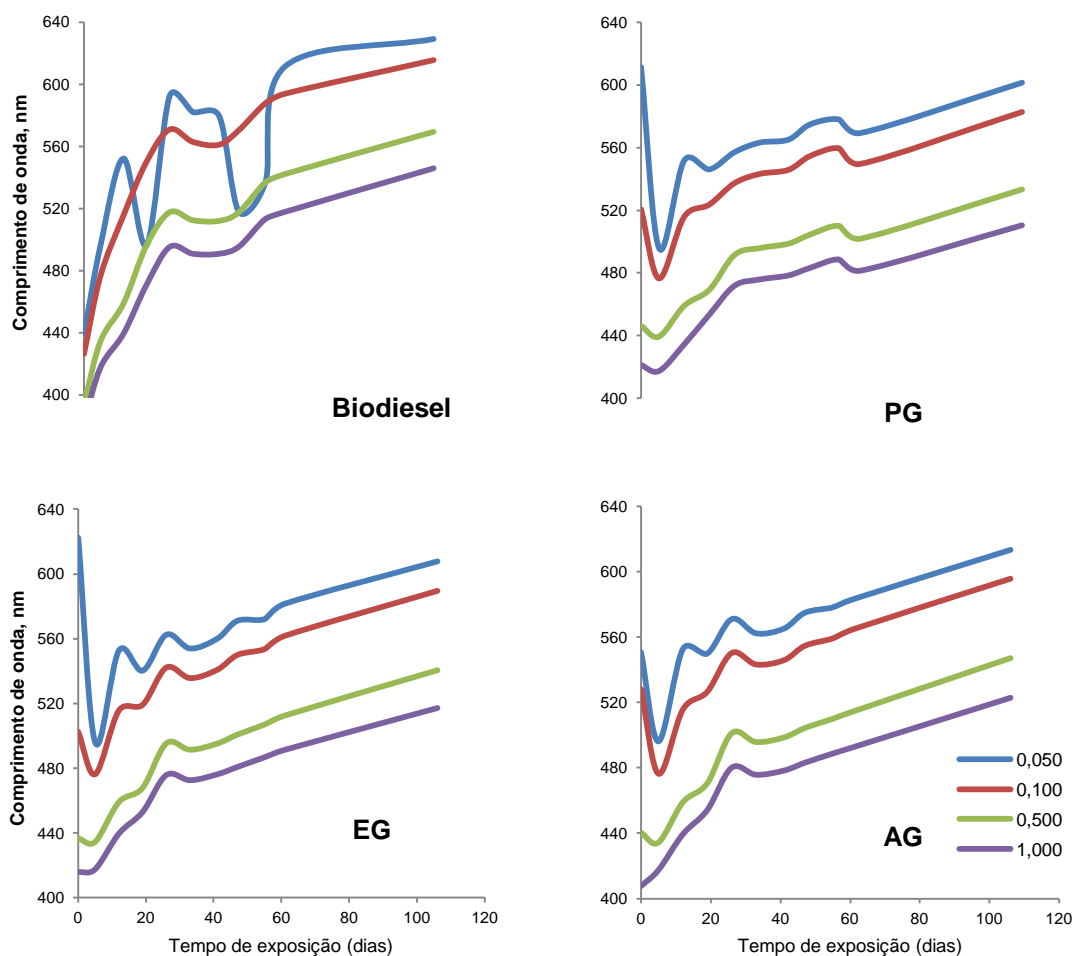


Figura 3.13- Comprimento de onda em função do tempo de exposição para o biodiesel não estabilizado e estabilizado a diferentes valores de absorvância de referência

Para o biodiesel não estabilizado verifica-se que para baixas absorvâncias (0,050 e 0,100) o seu comportamento não é linear, apresentando diversas oscilações ao longo do tempo, o que indica que este não é um método analítico eficaz para registo do envelhecimento do biodiesel. O mesmo não se verifica para elevadas absorvâncias, uma vez que o comprimento de onda aumenta sistematicamente com o tempo de exposição.

Relativamente ao biodiesel estabilizado, para baixas absorvâncias este apresenta uma diminuição do valor comprimento de onda ao final de 5 dias na estufa. Com o aumento do envelhecimento do biodiesel este parâmetro aumenta ao longo do tempo.

O comprimento de onda para valores de absorvância maiores aumenta com o tempo de exposição o que resulta num bom método de análise para identificação do antioxidante com melhor desempenho. Para os mesmos tempos de exposição o PG é o antioxidante que apresenta menores comprimento de onda para os diferentes valores de absorvância de referência sendo assim o antioxidante com melhor

desempenho para retardar o envelhecimento do biodiesel. O EG e o AG apresentam comprimentos de onda muito semelhantes ao longo do tempo.

3.2.3 Avaliação das diluições efectuadas para as diferentes amostras de biodiesel

O biodiesel apresenta valores elevados de absorvância na zona de menores comprimentos de onda do espectro UV-VIS. De modo a diminuir a absorvância na zona de menor comprimento de onda o biodiesel foi diluído numa solução tampão preparada segundo o que foi descrito no procedimento experimental. Assim é possível avaliar a evolução da absorvância das amostras para comprimentos de onda específicos em função do tempo de exposição. Este estudo foi efectuado para as amostras envelhecidas a uma temperatura entre 95° e 105°C.

Para a realização deste estudo seguiu-se o artigo publicado por Reddy [Reddy *et al*, 2010] em que o objectivo das suas análises foi encontrar o dieno conjugado durante a autoxidação do ácido linoleico, que pode ser observado no UV-VIS a um comprimento de onda de 234nm.

3.2.3.1 Diluições efectuadas para o biodiesel a uma temperatura entre 95° e 105°C

O biodiesel não estabilizado que se encontrava exposto a uma temperatura entre 95° e 105°C foi analisado por este método. Os ensaios foram realizados semanalmente no UV-VIS recolhendo os espectros entre os comprimentos de onda compreendidos entre 190 e 390nm durante um período de tempo de 164 dias. Para simplificar a análise da evolução dos espectros recolhidos apenas se encontra registado nas figuras seguintes alguns dos comportamentos observados ao longo do tempo e que melhor representam o comportamento esperado.

Os valores de absorvância obtidos muitas vezes foram semelhantes de semana para semana apresentando apenas pequenas diferenças nos seus valores.

Na figura 3.14 é possível verificar que para a solução com 1% de biodiesel a absorvância diminui ao longo do tempo. Segundo o artigo publicado por Reddy [Reddy *et al*, 2010] para longos períodos de armazenamento a absorvância diminui a 234nm uma vez que desaparecem as insaturações.

A execução da diluição do biodiesel revelou-se experimentalmente problemático em particular porque a viscosidade do biodiesel dificultou a toma de volumes para efectuar as diluições uma vez que aumentou a dificuldade na transferência do biodiesel para o balão volumétrico com a micropipeta para preparar a solução a 1%. Uma outra dificuldade surgiu após a preparação da solução a 1%, uma

vez que apesar da constante agitação do balão volumétrico para preparação das restantes diluições, verificava-se que o biodiesel não dissolvia completamente no tampão, o que pode ter influenciado algumas das diluições efectuadas.

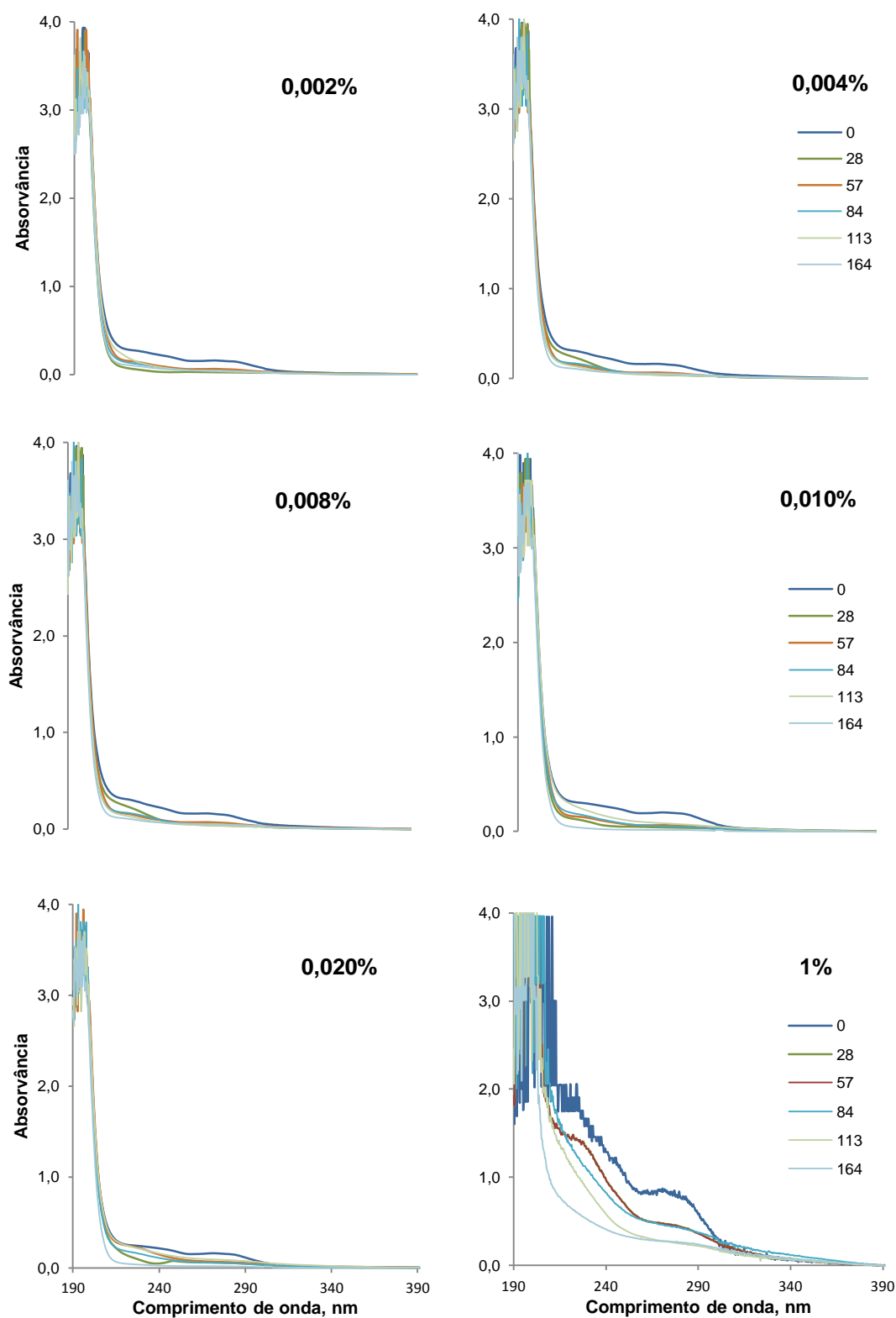


Figura 3.14- Absorvância em função do comprimento de onda para o biodiesel (diluído em solução tampão) exposto a uma temperatura entre 95° e 105°C por um período de 164 dias

Através das diluições efectuadas, verificou-se que a diluição com 1% de biodiesel é que apresenta melhores resultados. Para 234nm o valor de absorvância dessa amostra é alto, mas não ultrapassa o valor de 2,0 de absorvância. Os valores

de absorvância decrescem à medida que o biodiesel envelhece. As mesmas observações podem ser verificadas para as restantes diluições efectuadas.

Os resultados obtidos demonstram que a metodologia proposta por Reddy [Reddy *et al*, 2010] pode ser aplicada ao biodiesel, no entanto é necessária a optimização de valores e o método de preparação das diluições, para aumentar a reprodutibilidade dos resultados experimentais.

Como não foram realizadas diluições para o biodiesel a uma temperatura entre 40° e 50°C, não é possível uma comparação dos resultados obtidos para as diferentes temperaturas e igualmente verificar até que ponto a exposição a temperaturas mais elevadas poderá influenciar a cinética e o mecanismo de envelhecimento do biodiesel.

Para testar a estabilidade da solução tampão usada na diluição do biodiesel analisaram-se os espectros de UV-VIS durante o período de tempo em que se estudou o envelhecimento do biodiesel. Os resultados obtidos encontram-se na figura 3.15. Apesar de se terem observado ligeiras flutuações nos espectros estas não são suficientes para terem repercussão nos resultados obtidos para o envelhecimento do biodiesel.

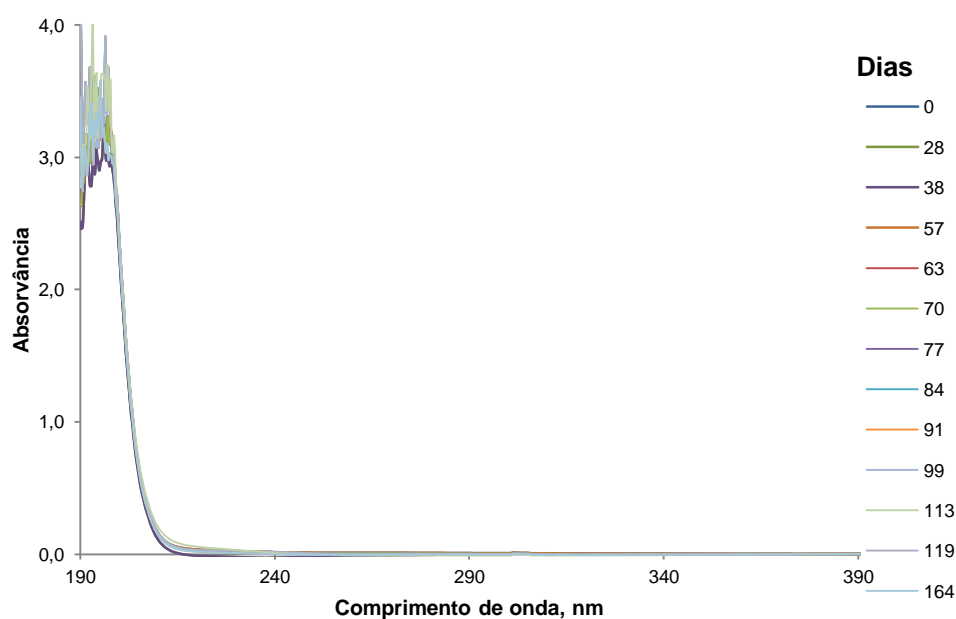


Figura 3.15- Absorvância em função do comprimento de onda para a solução tampão

3.2.3.2 Avaliação da oxidação do biodiesel não estabilizado e estabilizado para as diferentes diluições

Nesta parte experimental realizaram-se diluições para as amostras de biodiesel não estabilizado e estabilizado ao longo de 97 dias. Estas amostras encontravam-se sob a influência de uma temperatura entre 95° e 105°C e as análises foram realizadas no UV-VIS com comprimentos de onda compreendidos entre 190 e 390nm.

Na figura 3.16 encontram-se os espectros iniciais para o biodiesel não estabilizado e estabilizado com diferentes antioxidantes.

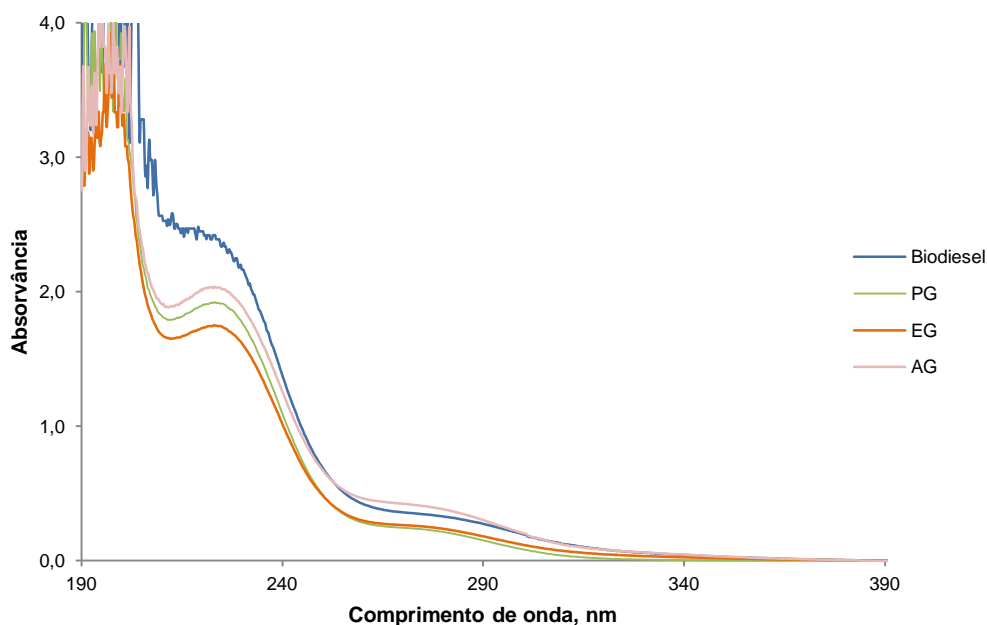


Figura 3.16- Espectros UV-VIS do biodiesel não estabilizado e do biodiesel estabilizado

Como se pode observar através da figura anterior o espectro para o biodiesel não estabilizado não é igual aos espectros do biodiesel estabilizado. Através das bandas de absorvância é possível comprovar que quando o biodiesel se encontra estabilizado a absorvância é influenciada pelo biodiesel mas também pelo antioxidante, que interfere nos seus valores de absorvância. Este aspecto contribuiu ao longo do trabalho para resultados não concordantes com o que se esperava inicialmente, que era uma diminuição da absorvância a 234nm com o aumento do tempo de exposição para as diferentes amostras estabilizadas.

Na figura seguinte encontram-se os espectros obtidos para o biodiesel não estabilizado. Só se encontram representados alguns dos espectros obtidos ao longo do tempo de envelhecimento e seleccionaram-se os que melhor descrevem a evolução do biodiesel.

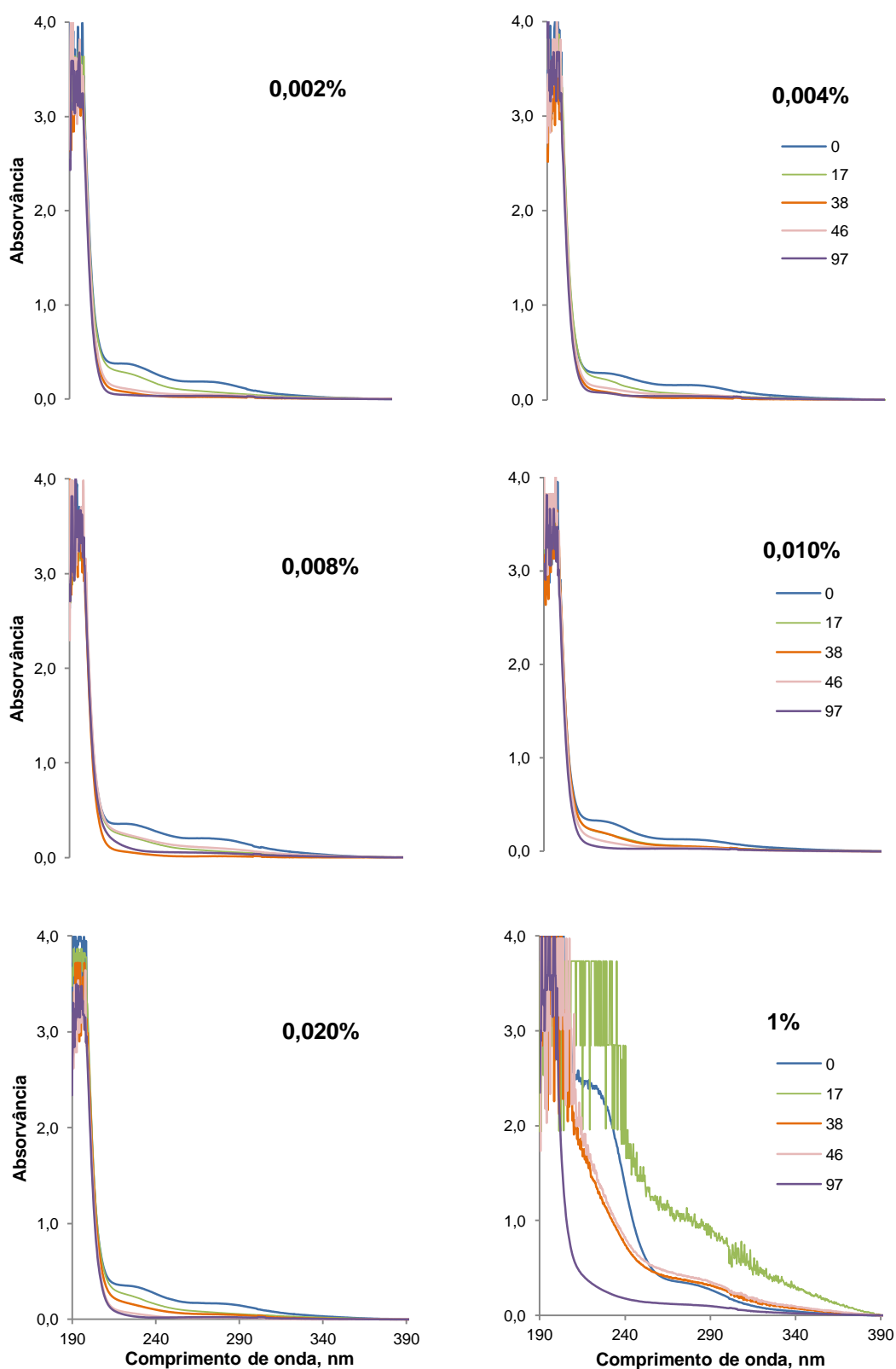


Figura 3.17- Diluições para o biodiesel não estabilizado ao longo de 97 dias

A partir da figura anterior verifica-se que para as diferentes diluições efectuadas o valor de absorvância diminui com o aumento do tempo de exposição. No entanto ao interpretar a figura para a diluição a 1% verifica-se que para 17 dias o seu

valor de absorvância foi superior ao esperado, de qualquer modo este valor não influenciou as restantes diluições, uma vez que a absorvância diminuiu com o tempo de exposição.

Como foi descrito anteriormente foi difícil a análise de resultados da absorvância a 234nm em função do tempo de exposição. Para as diluições de 0,002%, 0,004%, 0,008% e 0,010% os valores de absorvância oscilaram ao longo do tempo e não mantiveram um comportamento linear. Para melhor representar o sucedido encontra-se na figura seguinte a absorvância em função do tempo a um comprimento de onda de 234nm.

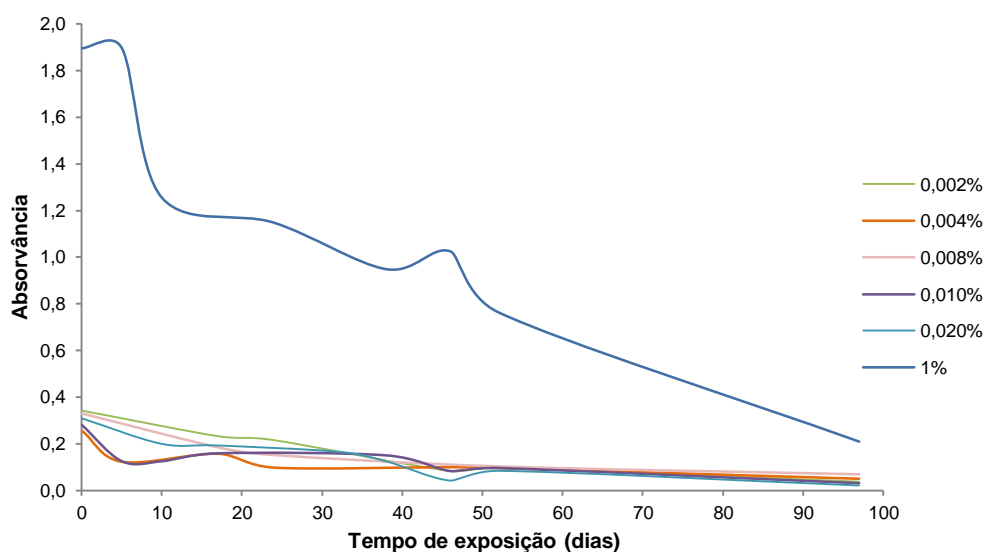


Figura 3.18- Absorvância a 234nm em função do tempo de exposição para soluções de biodiesel com diferentes diluições

Os resultados mostraram que ao contrário do esperado, durante o período de exposição entre 5 dias e 47 dias, a absorvância não diminuiu gradualmente ao longo do tempo. Essa diminuição de absorvância só correspondeu ao esperado após 47 dias na estufa.

Também se registaram dificuldades para a realização das diluições para este ensaio. Da comparação dos espectros das amostras de biodiesel seria de esperar que as soluções com concentração de 0,020% deveria compreender valores de absorvância mais elevados e isto não aconteceu ao longo do trabalho, apenas se verificando em algumas semanas.

Nas figuras 3.19 a 3.21 são apresentados os espectros das amostras diluídas de biodiesel estabilizado. É necessário destacar que a absorvância a 234nm é influenciada pela presença do antioxidante.

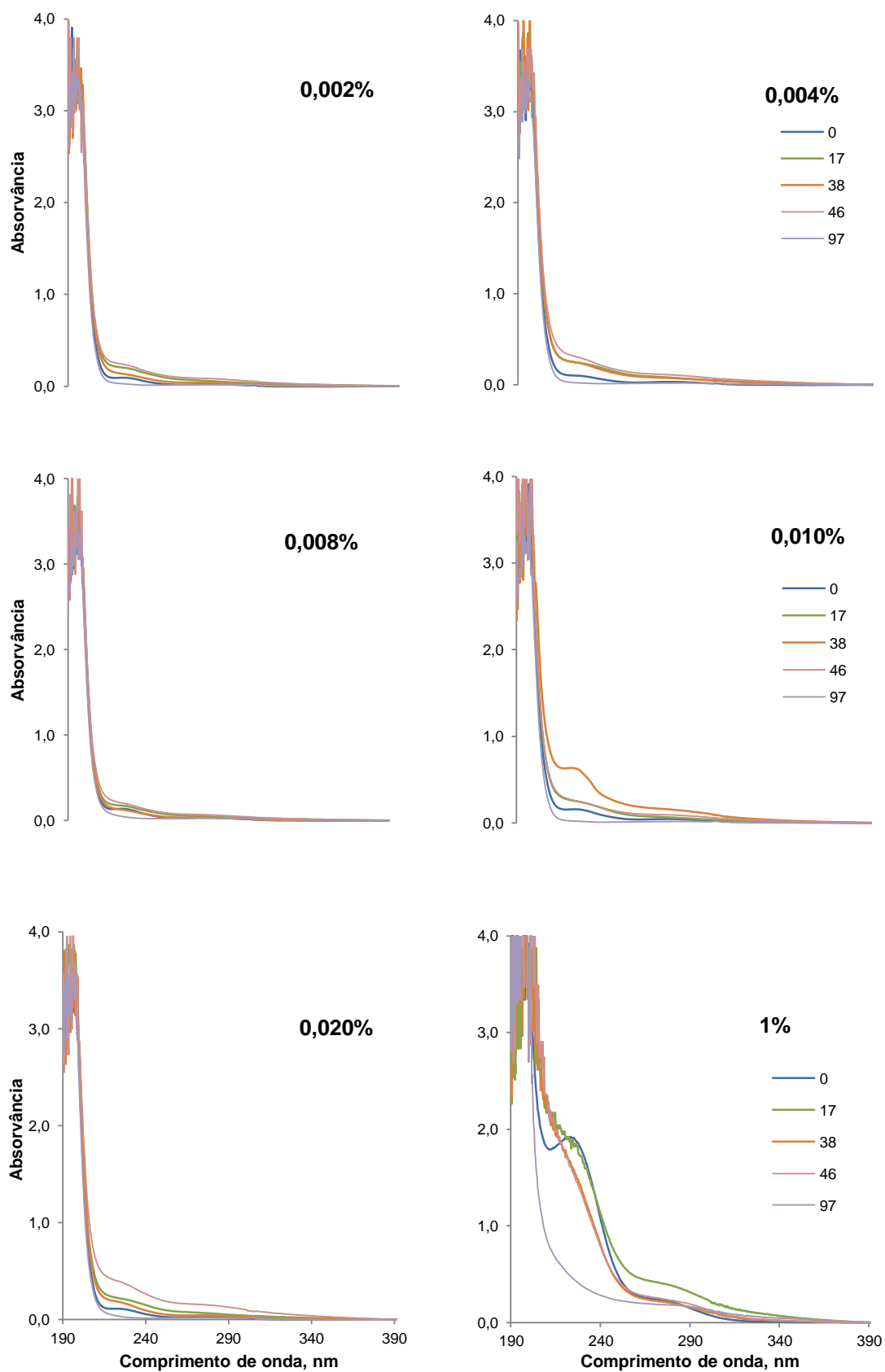


Figura 3.19- Espectros das amostras de biodiesel diluído estabilizado com PG

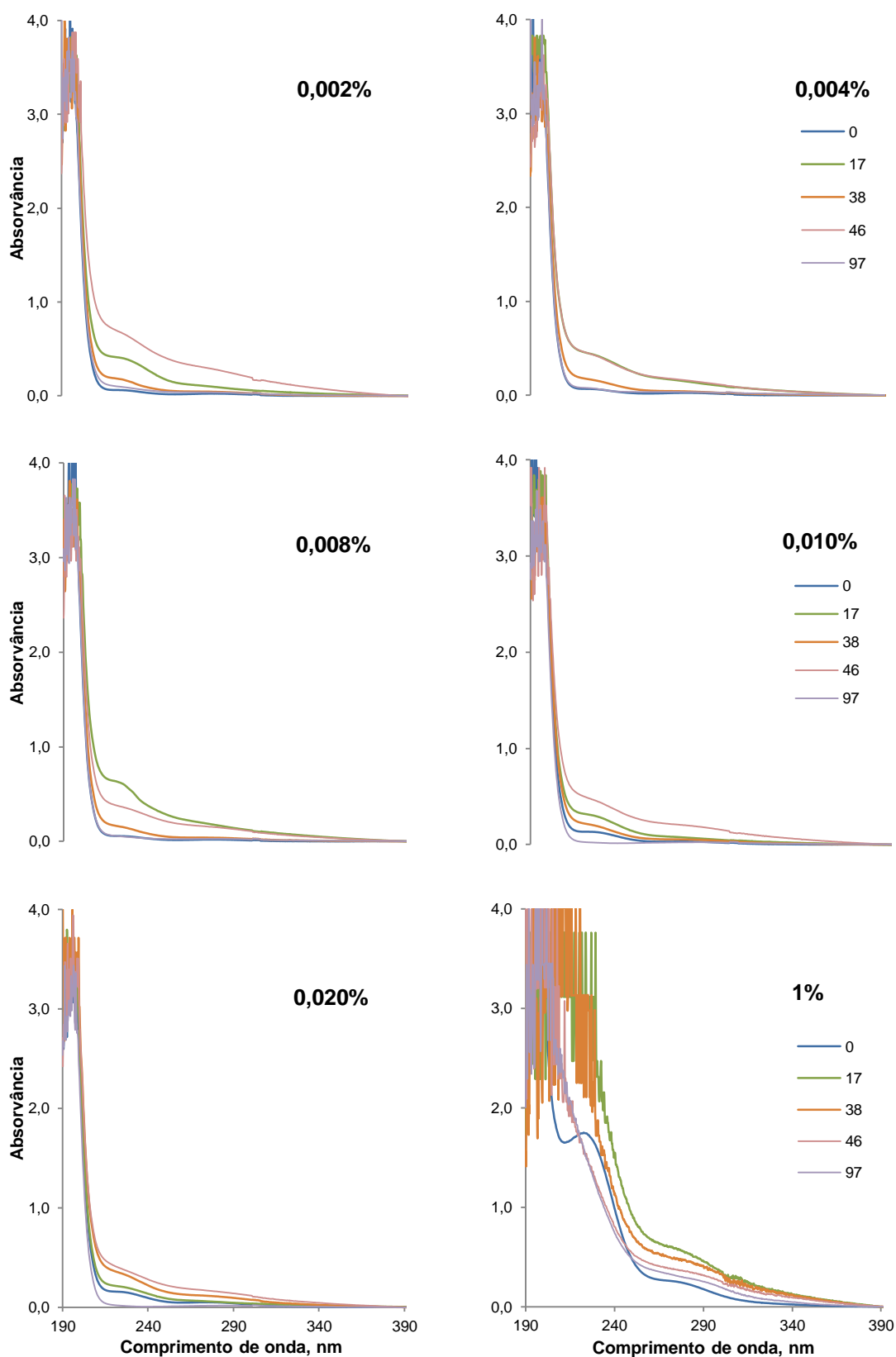


Figura 3.20- Espectros das amostras de biodiesel diluído estabilizado com EG

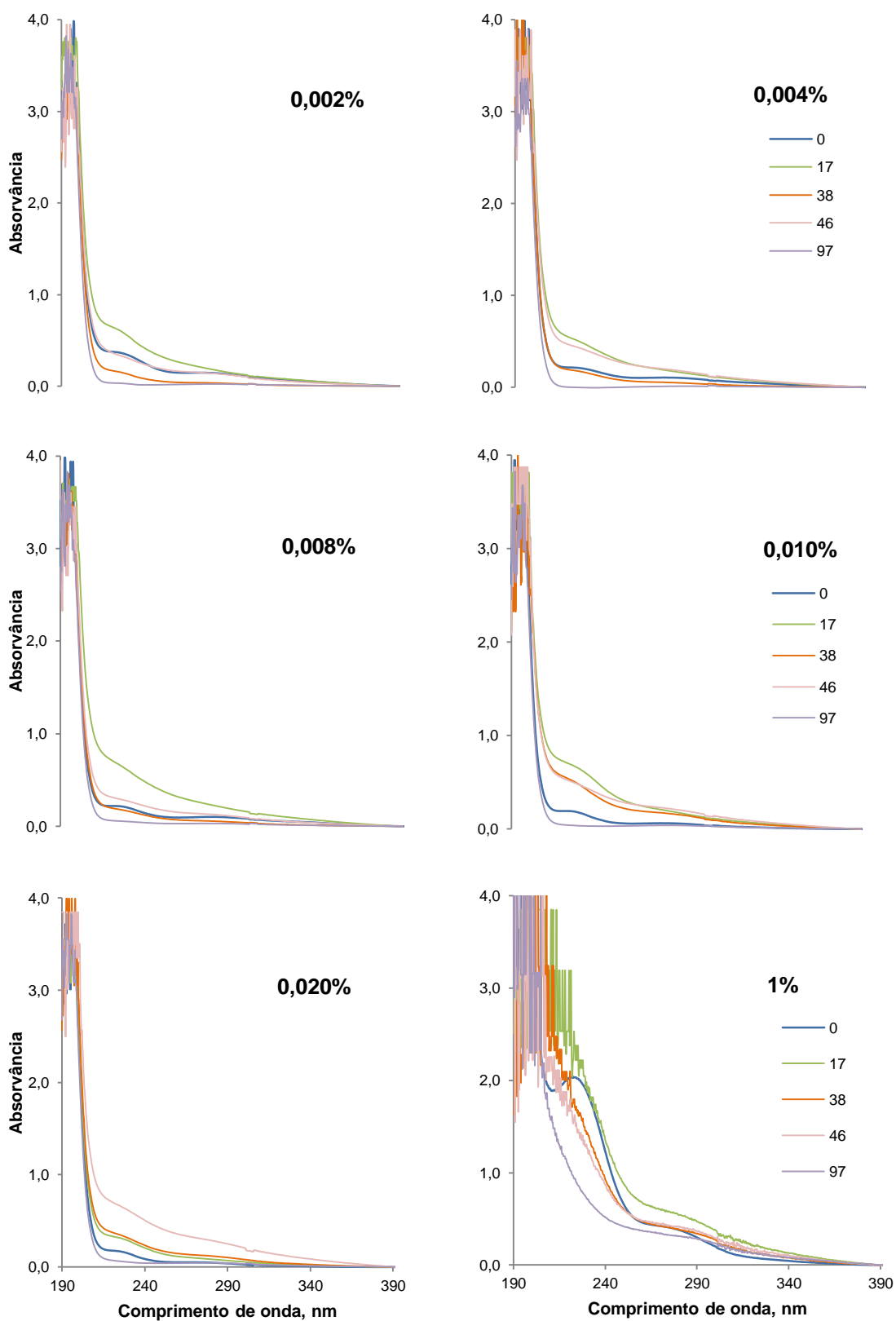


Figura 3.21- Espectros das amostras de biodiesel diluído estabilizado com AG

Ao observar as figuras anteriores (3.19, 3.20 e 3.21) onde se encontra representado as absorvâncias a 234nm das soluções diluídas de biodiesel estabilizado

com diferentes antioxidantes observa-se que os valores não variam de um modo regular, em particular na fase inicial de envelhecimento.

Os resultados demonstram que esta não é a melhor metodologia analítica para a caracterização da cinética do envelhecimento do biodiesel estabilizado. As absorvâncias medidas a 234nm são influenciadas pelas alterações no biodiesel ao longo do envelhecimento, assim como pela presença dos antioxidantes.

3.3 Análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Neste ponto encontra-se descrito as análises efectuadas ao longo do tempo no FTIR para as amostras de biodiesel não estabilizado e estabilizado. Foi analisada a amostra que se encontrava a uma temperatura entre 40° e 50°C, assim como as amostras que se encontravam a uma temperatura entre 95° e 105°C.

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para estudar a degradação térmica das amostras ao longo do tempo, identificando assim compostos formados durante o processo de oxidação do biodiesel. Durante o processo de degradação térmica os ésteres reagem com o oxigénio o que resulta em compostos que são responsáveis pela oxidação das amostras de biodiesel [Almeida, 2007].

3.3.1 Avaliação do biodiesel para diferentes condições de temperatura

3.3.1.1 Biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 40° e 50°C

O comportamento para o biodiesel não estabilizado encontra-se representado na figura 3.22.

Para compensar as variações de linha de base nos espectros, foi necessária uma correcção a nível de base. Para esta temperatura realizou-se uma correcção a 1850 cm⁻¹.

Durante o período inicial de envelhecimento não se observaram diferenças significativas nos espectros de infravermelho. Em muitos casos os espectros mantinham-se iguais, e como tal o biodiesel foi colocado na estufa por um tempo maior de degradação antes de se efectuar nova realização de ensaios.

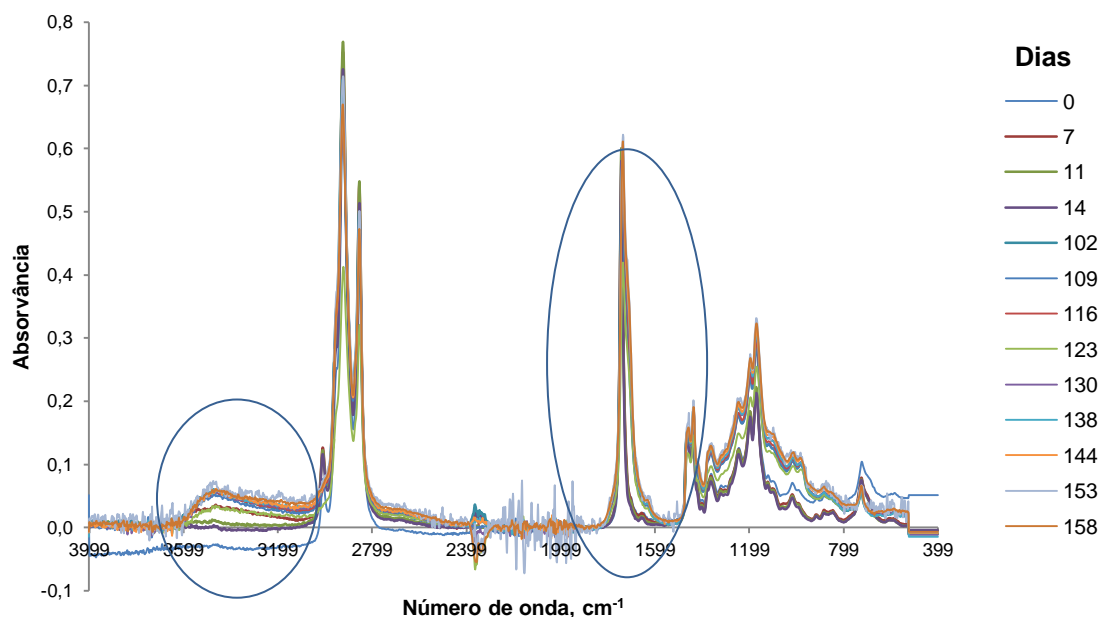


Figura 3.22- Evolução do espectro no FTIR para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 40° e 50°C ao longo do tempo

A evolução dos espectros apenas foi perceptível ao final de 102 dias na estufa (temperatura 40°-50°C), onde se registou o aparecimento e aumento na banda dos hidroperóxidos (entre 3000 e 3600 cm^{-1}), e um alargamento na banda dos carbonilos (entre 1500 e 1900 cm^{-1}). Inicialmente esperava-se uma variação mais significativa nestas bandas do que o que se observou experimentalmente.

Na figura 3.23 encontra-se o comportamento observado para o biodiesel não estabilizado. De modo a registar qual a alteração das bandas referidas acima, apenas será analisado o comportamento inicial e o final (158 dias).

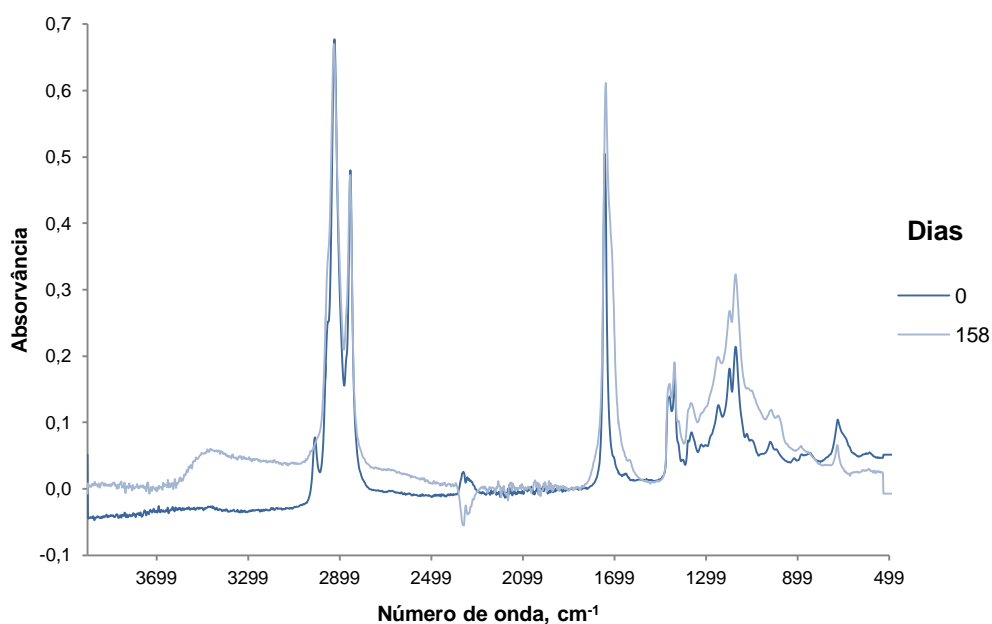


Figura 3.23- Evolução do espectro no FTIR para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 40° e 50°C

Como foi descrito ao longo da introdução é provável que a principal via geradora de radicais livres na oxidação seja a decomposição dos hidroperóxidos e estes podem ser formados através da oxidação dos ácidos gordos presentes no biodiesel. A banda dos hidroperóxidos (grupo ROOH) encontra-se entre 3300 e 3600 cm^{-1} , e pela figura anterior é possível observar o seu aumento ao final de 158 dias na estufa. Esta alteração verificada nos espectros de FTIR representa uma das principais características do envelhecimento do biodiesel. Para melhor caracterizar o aumento da banda encontra-se na figura 3.24 a representação da evolução da banda dos hidroperóxidos inicial e ao final de 158 dias.

Para caracterização da oxidação ao longo do tempo do biodiesel também se pode analisar o alargamento da banda dos carbonilos, grupo C=O situado entre 1500 e 1900 cm^{-1} (figura 3.25). Este alargamento da banda é explicado pela formação de grupos carbonilos com vizinhanças diferentes. Pelos espectros de infravermelho observa-se um alargamento da banda para menores valores de número de onda.

Na figura 3.26 encontra-se representado a evolução da linha de base entre 400 e 1600 cm^{-1} .

A partir das figuras seguintes verifica-se que com o aumento do tempo de exposição, o biodiesel apresenta mudanças significativas nas regiões espectrais referidas anteriormente.

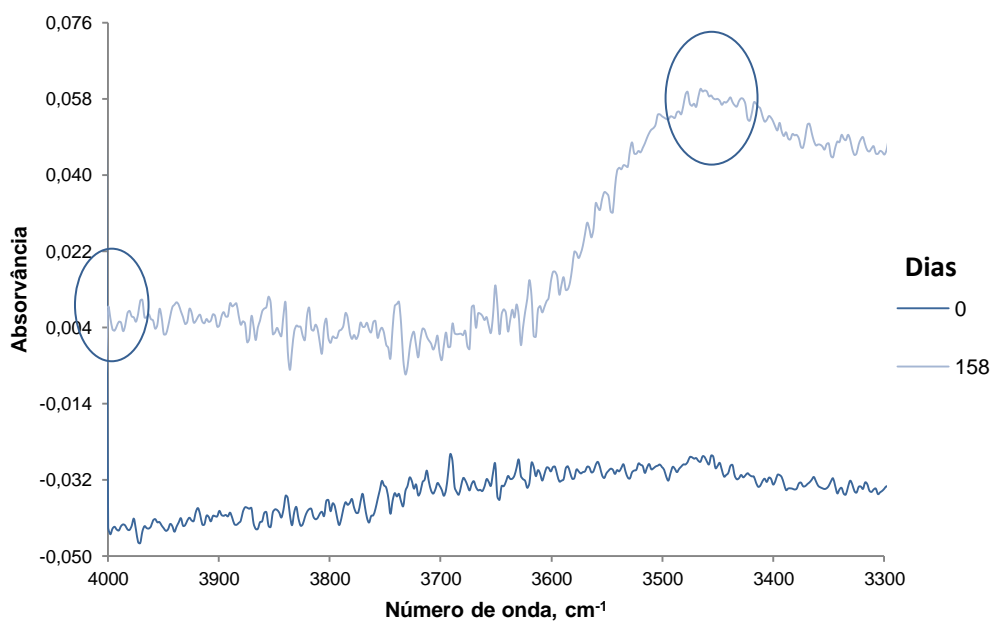


Figura 3.24- Evolução da banda dos hidroperóxidos para uma temperatura entre 40° e 50°C

Através da figura anterior é possível observar o aumento da banda dos hidroperóxidos após 158 dias de exposição térmica. Através deste espectro é possível determinar qual o aumento obtido. Através de dois valores de absorvância (indicado na figura) é possível determinar que a banda dos hidroperóxidos apresenta um valor de absorvância de 0,052 (medida em termos de altura de pico).

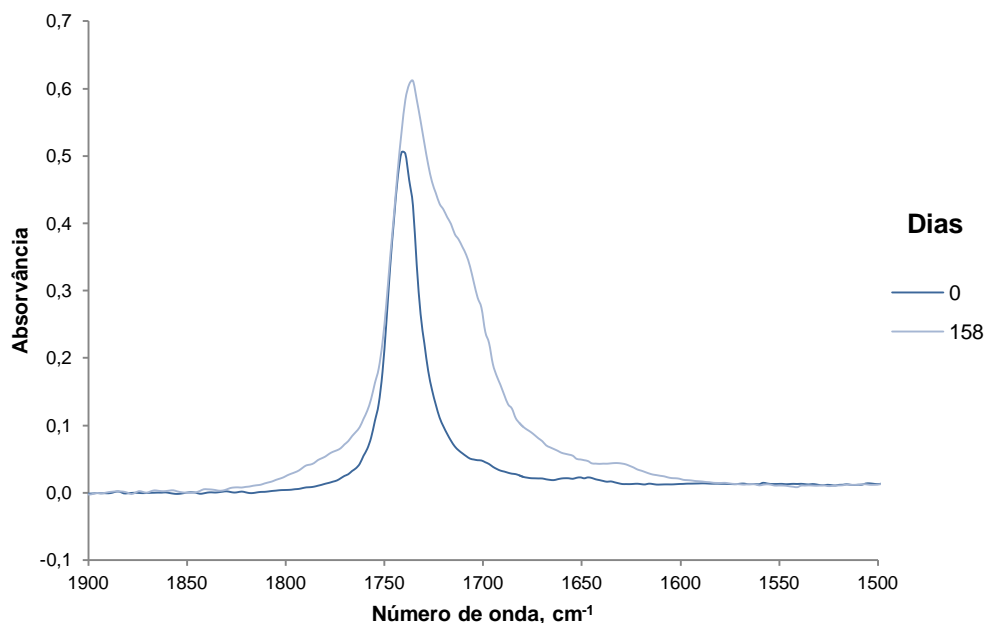


Figura 3.25- Evolução da banda dos carbonilos para uma temperatura entre 40° e 50°C

Para uma absorvância de 0,3 é possível determinar através da figura anterior o alargamento da banda dos carbonilos. Para tal retirou-se dois valores de números de onda na banda representativa dos 158 dias, realizou-se uma subtração entre eles e o alargamento obtido ao final de 158 dias foi de cerca de 44,3 cm^{-1} .

Através dos espectros obtidos é possível verificar a degradação do biodiesel uma vez que se verifica alterações significativas na banda dos carbonilos. Assim este parâmetro pode ser utilizado para acompanhar a evolução do envelhecimento do biodiesel.

O envelhecimento do biodiesel provoca alterações na linha de base entre 400 e 1600 cm^{-1} . Essa alteração encontra-se representada na figura seguinte.

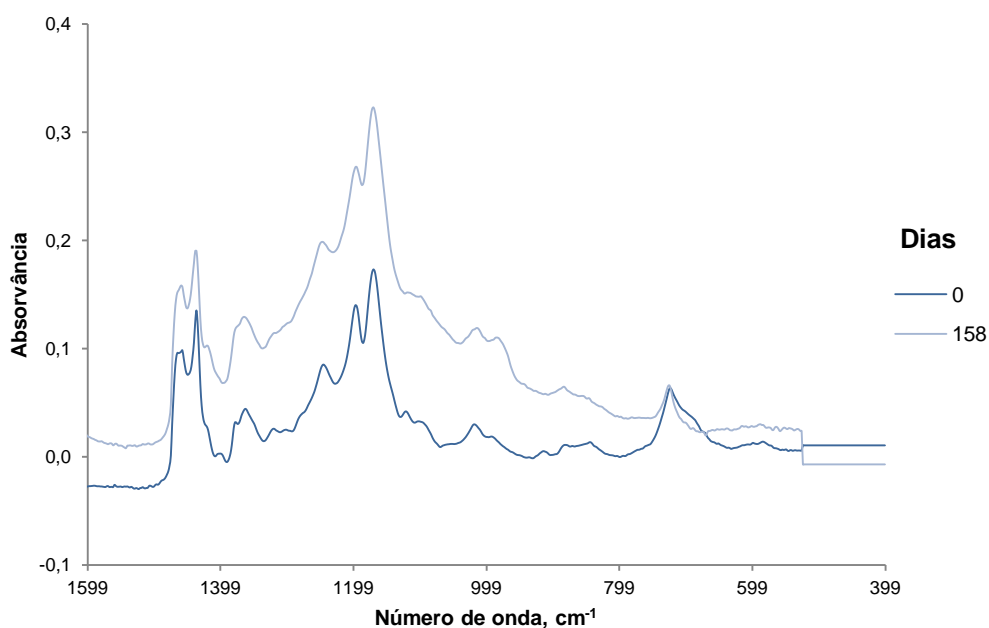


Figura 3.26- Evolução da linha de base entre 400 e 1600 cm^{-1} para uma temperatura entre 40° e 50°C

A figura anterior demonstra a evolução da linha de base do espectro ao final de 158 dias da amostra na estufa.

3.3.1.2 Biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C

A evolução dos espectros para o biodiesel não estabilizado exposto a uma temperatura entre 95° e 105°C encontra-se representada na figura seguinte.

Para compensar as variações de linha de base nos espectros para esta temperatura efectuou-se uma correcção a 1850 cm^{-1} a nível da base.

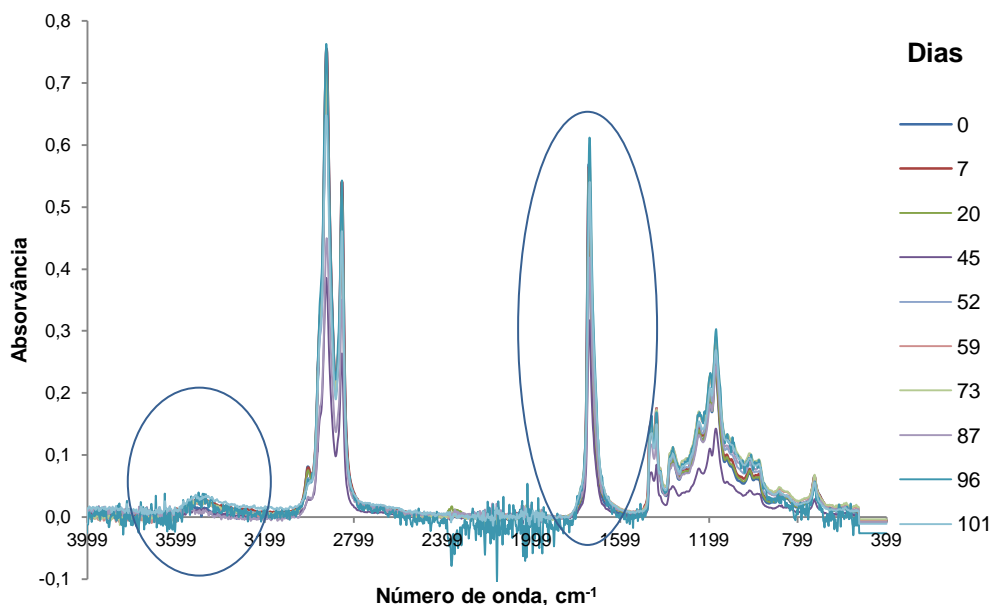


Figura 3.27- Evolução do espectro no FTIR para o biodiesel não estabilizado a uma gama de temperaturas entre 95° e 105°C ao longo do tempo

Foram realizados mais ensaios entre o período de 0 e 45 dias, no entanto não se verificava evoluções significativas nos espectros apesar de a temperatura ser mais elevada. Na figura a seguir encontra-se a comparação entre o espectro obtido inicialmente e o obtido ao final de 101 dias de exposição térmica.

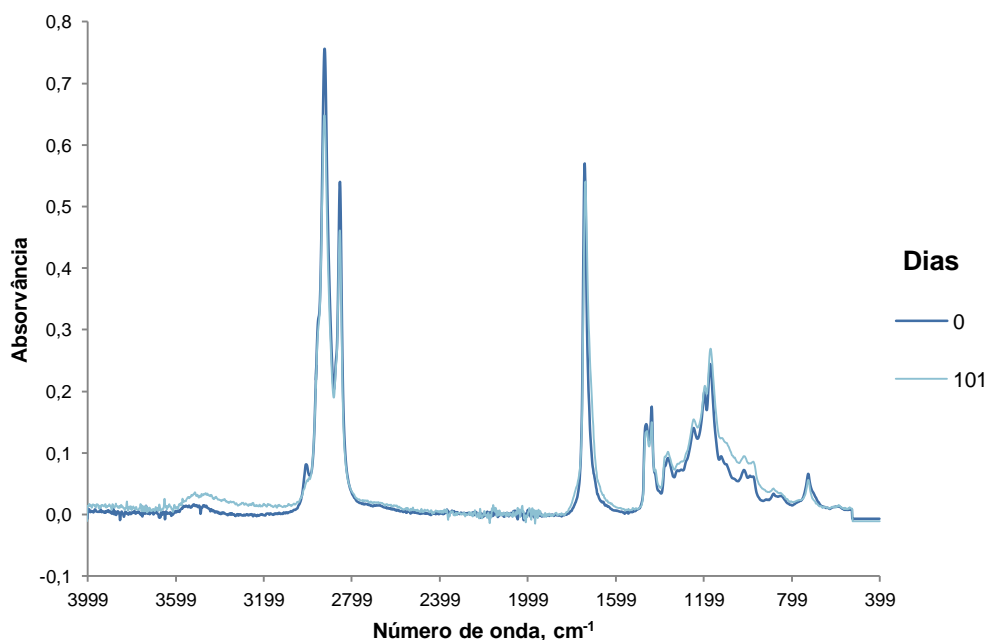


Figura 3.28- Evolução do espectro no FTIR para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C

Na figura anterior verifica-se um aumento da banda dos hidroperóxidos (entre 3300 e 4000 cm^{-1}) e igualmente um alargamento da banda dos carbonilos (1500 e 1900 cm^{-1}).

Para melhor caracterizar as alterações das bandas nas figuras 3.29 e 3.30 encontra-se representado a evolução da banda dos hidroperóxidos assim como dos carbonilos para o biodiesel a uma temperatura entre 95° e 105°C.

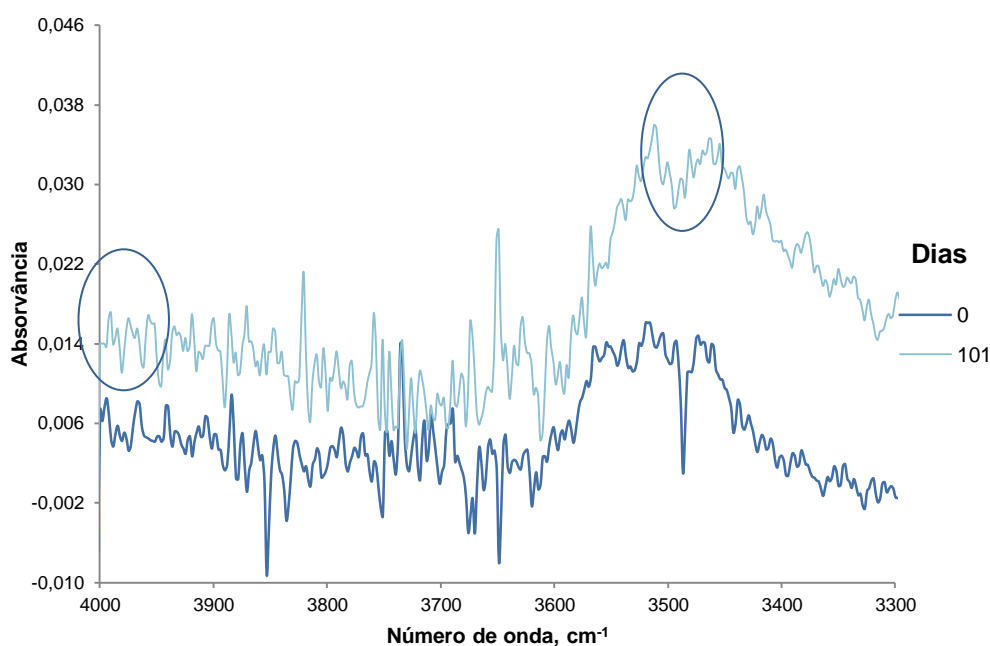


Figura 3.29- Evolução da banda dos hidroperóxidos para a uma temperatura entre 95° e 105°C

Para determinar o aumento da banda dos hidroperóxidos, realizou-se uma subtração para 101 dias entre dois valores de absorvância (como se encontra indicado na figura) assim foi possível determinar que a banda dos hidroperóxidos apresenta um valor de absorvância de 0,021 (medida em termos de pico de altura) para o biodiesel exposto a uma temperatura entre 95° e 105°C.

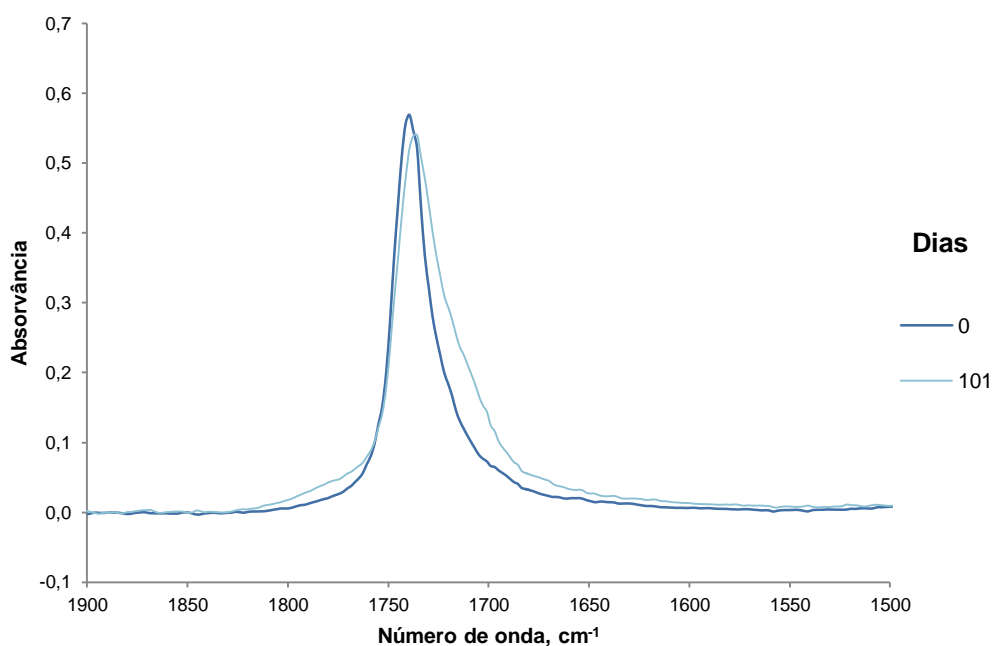


Figura 3.30- Evolução da banda dos carbonilos para uma temperatura entre 95° e 105°C

Através da evolução da banda dos carbonilos determinou-se para uma absorvância de 0,3 o alargamento da banda dos carbonilos ao final de 101 dias. Para esta temperatura o alargamento obtido foi de aproximadamente 25,1 cm^{-1} .

A evolução da linha de base (entre 400 e 1600 cm^{-1}) para o biodiesel a uma temperatura entre 95° e 105°C encontra-se representada na figura 3.31.

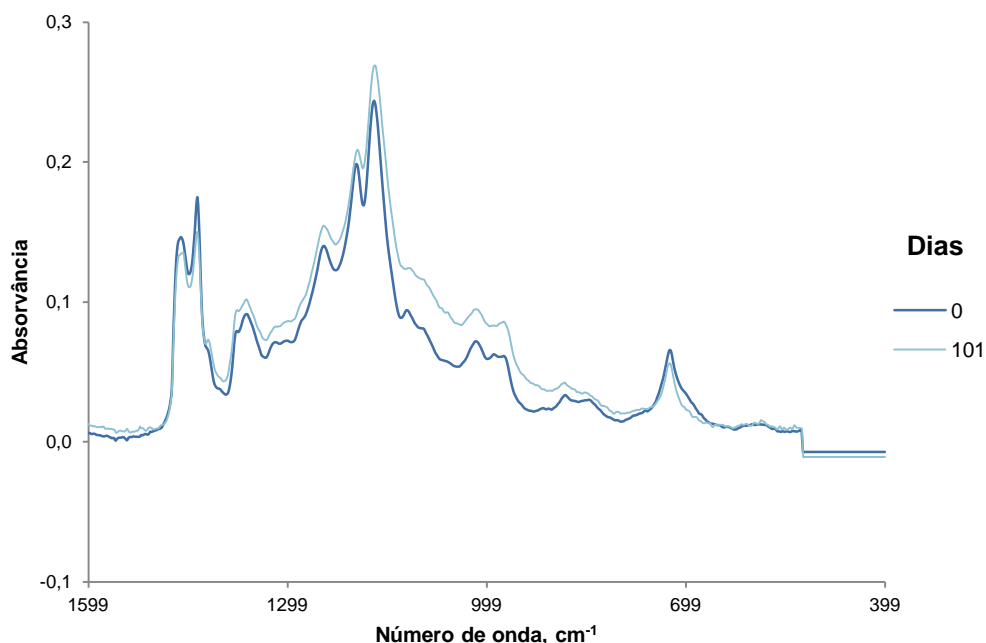


Figura 3.31- Evolução da linha de base entre 400 e 1600 cm^{-1} para uma temperatura entre 95° e 105°C

A evolução da linha de base para esta temperatura pode ser observada através da figura anterior em que se verifica um alongamento da linha após 101 dias de exposição térmica do biodiesel a esta temperatura.

3.3.1.3 Comparação dos espectros obtidos para o biodiesel não estabilizado para as duas gamas de temperatura

Para poder comparar a evolução das bandas dos hidroperóxidos e dos carbonilos para as diferentes temperaturas e tendo em conta o espectro obtido inicialmente e o final para cada temperatura é necessário ter em conta que o biodiesel que se encontrava entre 95° e 105°C permaneceu menos tempo na estufa que a outra amostra a uma temperatura mais baixa. Deste modo realizou-se uma comparação para as duas amostras com tempos de exposição de 102 dias para o biodiesel a uma temperatura entre 40° e 50°C e de 101 dias para o biodiesel exposto a uma temperatura entre 95° e 105°C.

Para compensar as variações de linha de base nos espectros efectuou-se uma correcção a 1850 cm^{-1} a nível da linha de base.

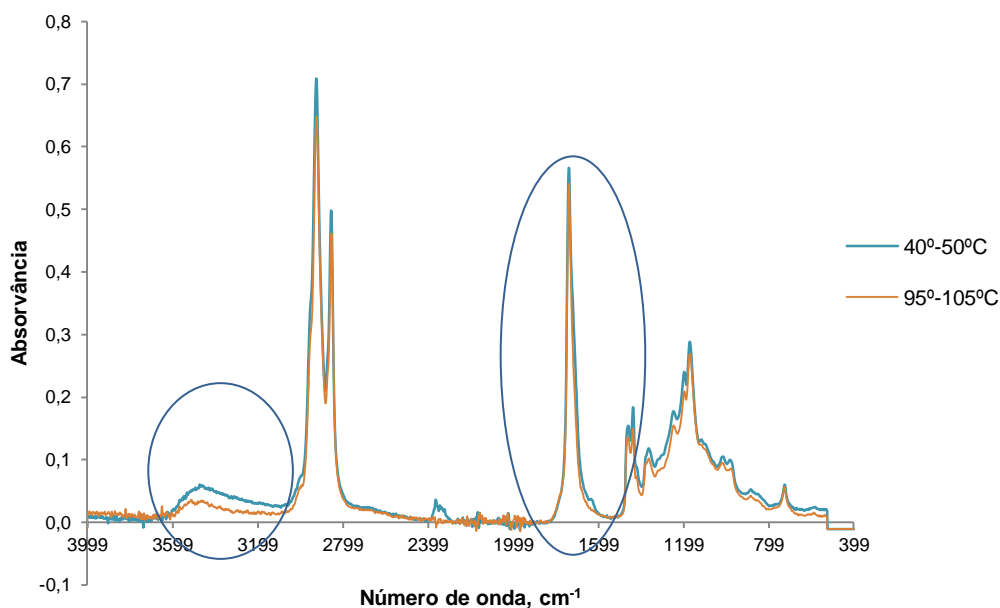


Figura 3.32- Comparação entre os espectros de amostras de biodiesel envelhecido durante aproximadamente 100 dias a diferentes temperaturas

Como se pode observar através da figura anterior, apesar do tempo de exposição ser semelhante, verifica-se claramente um maior aumento da banda dos hidroperóxidos para o biodiesel a uma temperatura entre 40° e 50°C (figura 3.33).

Relativamente ao grupo dos carbonilos, encontra-se representado na figura 3.34 a comparação para as diferentes temperaturas.

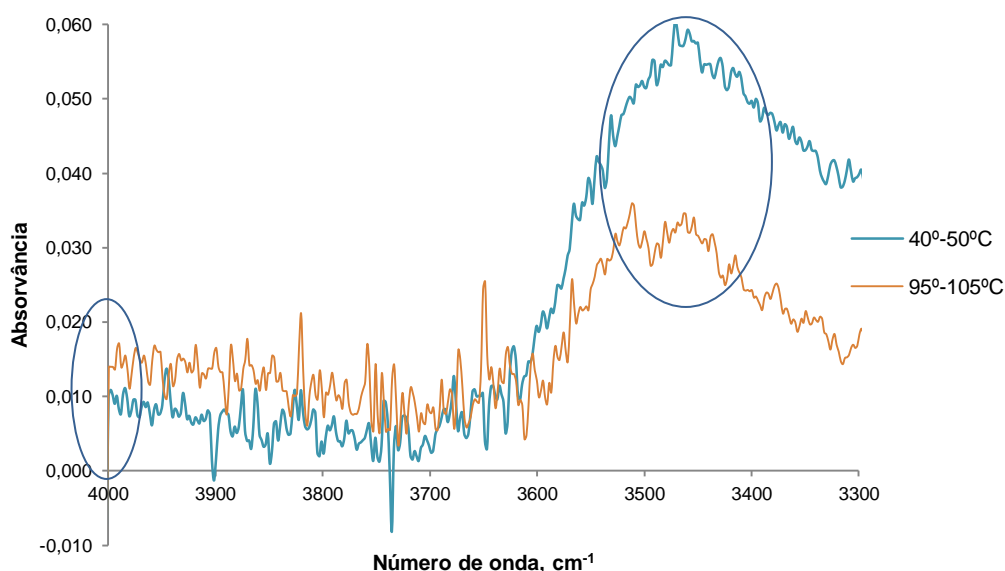


Figura 3.33- Comparação da banda dos hidroperóxidos em amostras de biodiesel envelhecido a aproximadamente 100 dias a diferentes temperaturas

O aumento da banda dos hidroperóxidos é mais significativo para o biodiesel a uma temperatura mais baixa o que pode significar que para temperaturas mais baixas

se acumula um maior número de hidroperóxidos do que para temperaturas mais altas de exposição térmica. Para registo da evolução das absorvâncias para as diferentes temperaturas subtraiu-se dois diferentes valores de absorvância (como indicado na figura) para as diferentes temperaturas. Para o biodiesel a uma temperatura entre 40° e 50°C após 102 dias de exposição o aumento da banda foi de 0,044 enquanto para o biodiesel a uma temperatura entre 95° e 105°C após 101 dias foi de 0,021 (medida em termos de pico de altura).

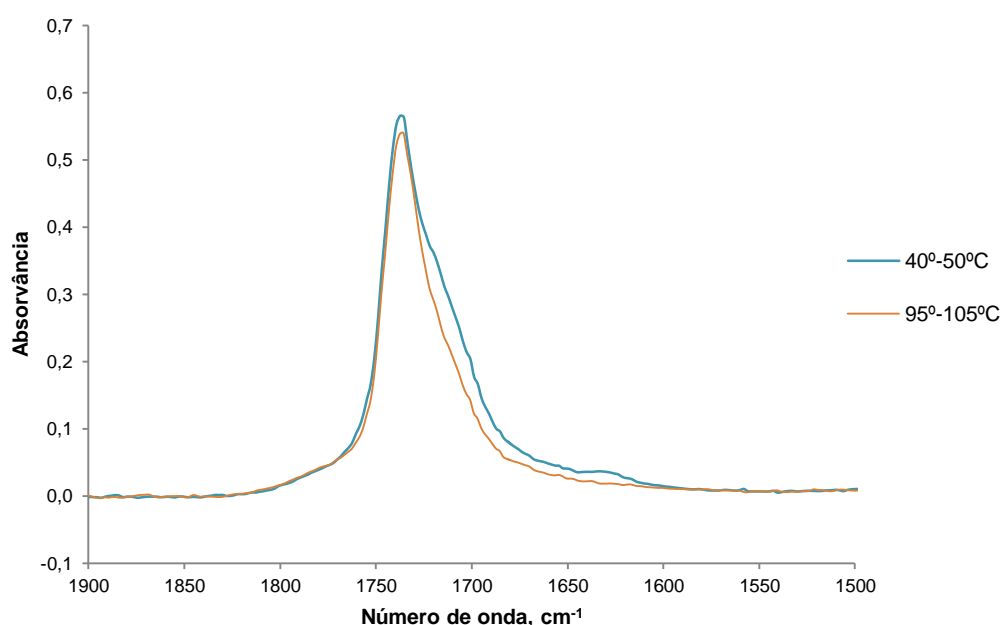


Figura 3.34- Comparação para a banda dos carbonilos em amostras de biodiesel envelhecido durante aproximadamente 100 dias a diferentes temperaturas

Ao comparar a evolução da banda dos carbonilos para as diferentes temperaturas verifica-se que o alargamento da banda é maior para a temperatura mais baixa. O alargamento da banda após 102 dias de exposição térmica para a temperatura entre 40° e 50°C foi de 34,7 cm^{-1} para uma absorvância de aproximadamente 0,3. Para a outra gama de temperatura o alargamento obtido foi de aproximadamente 25,1 cm^{-1} .

Esperava-se que a amostra envelhecida a temperaturas mais elevadas apresentasse variações mais significativas, logo estes resultados são de difícil interpretação. Em trabalhos futuros este aspecto deverá ter uma especial atenção.

3.3.2 Avaliação da oxidação do biodiesel estabilizado

Na figura a seguir representada encontra-se o comportamento do biodiesel sem estabilização, e o comportamento deste quando é estabilizado através da adição

de antioxidantes. As amostras foram submetidas a uma temperatura entre 95° e 105°C para um tempo de exposição de 55 dias. Os espectros foram corrigidos considerando o zero de absorvância a 4000 cm^{-1} .

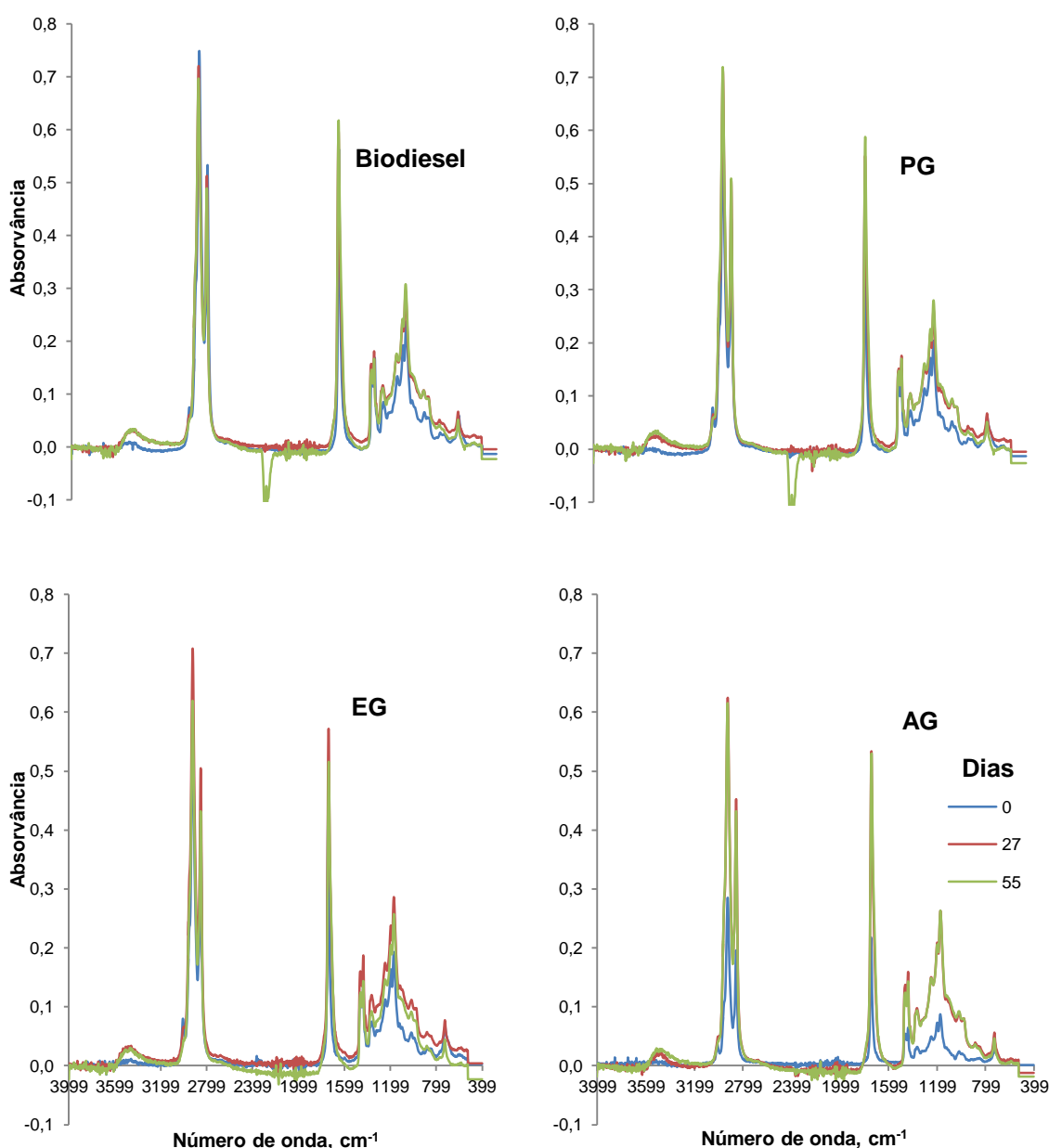


Figura 3.35- Evolução do espectro no FTIR para o biodiesel não estabilizado e estabilizado envelhecido a uma temperatura entre 95° e 105°C

Através da figura anterior observa-se que com o aumento do tempo de exposição, o biodiesel apresenta mudanças significativas nas regiões espectrais dos hidroperóxidos e da banda dos carbonilos para a amostra de biodiesel não estabilizado e para as diferentes amostras aditivadas com antioxidantes.

Para melhor interpretar as alterações das bandas encontra-se a seguir representado diferentes figuras que mostram a evolução das respectivas bandas dos hidroperóxidos para o biodiesel não estabilizado e para o biodiesel estabilizado.

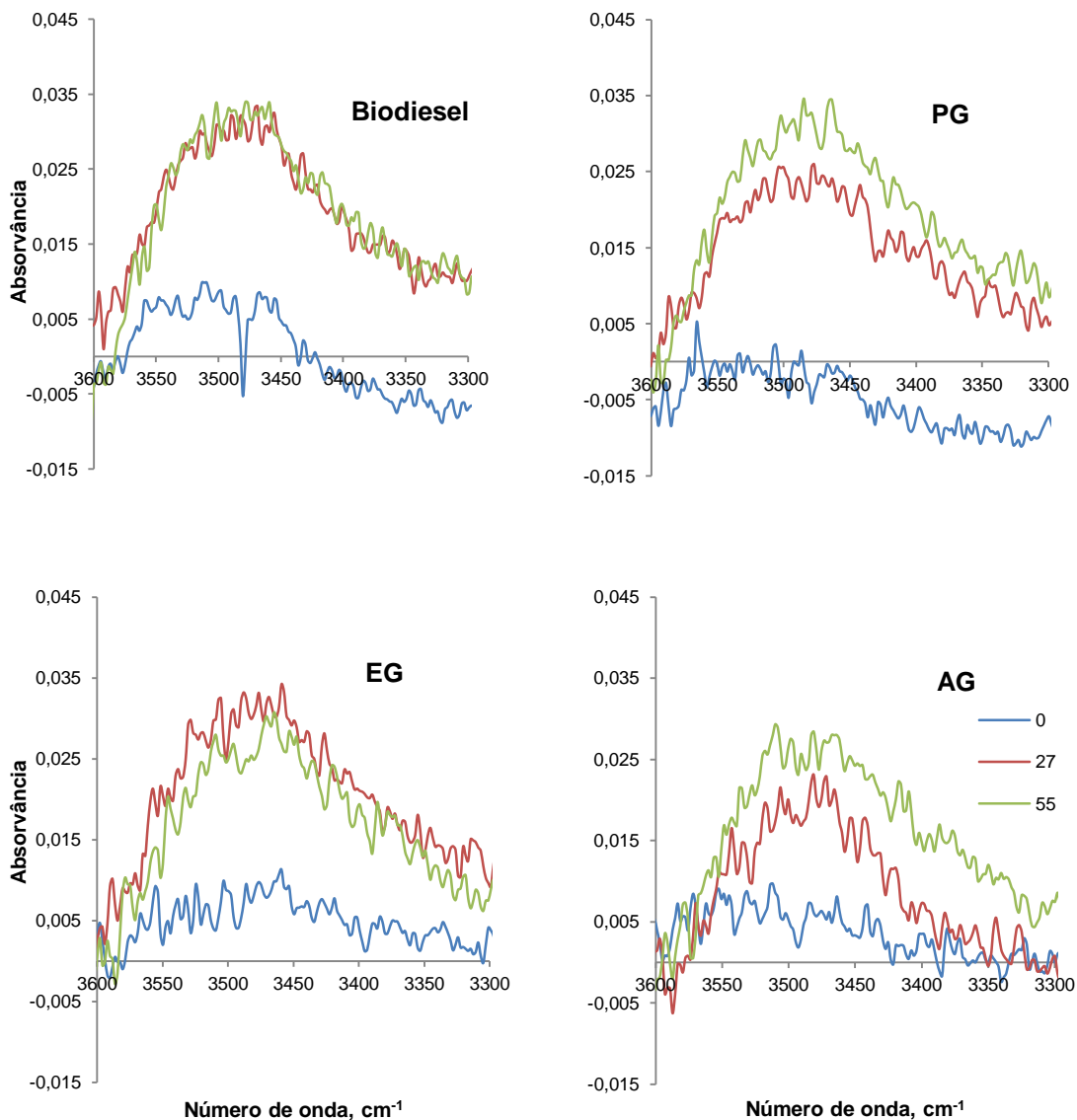


Figura 3.36- Evolução do grupo dos hidroperóxidos para o biodiesel não estabilizado e estabilizado com PG, EG e AG

Ao longo do tempo a banda dos hidroperóxidos aumentou para todas as amostras, no entanto algumas discrepâncias foram observadas, como por exemplo para a amostra de biodiesel estabilizada com EG, em que a banda para 27 dias é mais alta do que para 55 dias.

Através dos resultados obtidos para a evolução da banda dos hidroperóxidos verifica-se que estes não evidenciam qualquer diferença significativa entre o biodiesel

não estabilizado e o estabilizado. Assim esta banda não poderá caracterizar o efeito dos antioxidantes em amostras de biodiesel.

A evolução da banda dos carbonilos ao longo do tempo para as diferentes amostras de biodiesel não estabilizado e estabilizado encontra-se na figura seguinte.

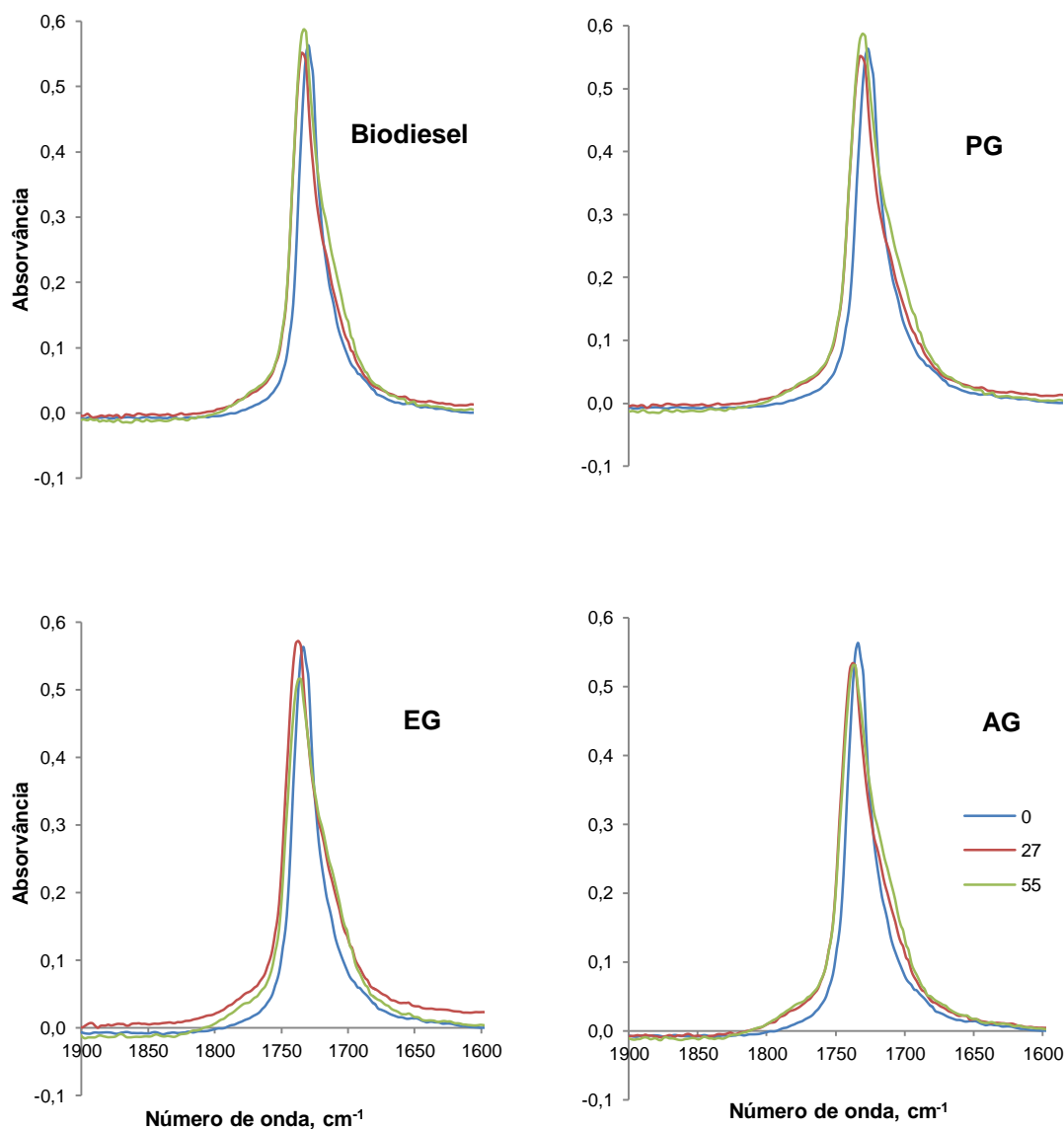


Figura 3.37- Evolução da banda dos carbonilos para o biodiesel não estabilizado e estabilizado com PG, EG e AG.

A banda dos carbonilos alargou ao longo do tempo para a direita e os seus valores de absorvância máxima também aumentaram. No entanto a partir dos espectros obtidos não é possível caracterizar qual o melhor antioxidante na estabilização do biodiesel.

Um dos objectivos deste trabalho foi a identificação de qual o antioxidante entre os utilizados que retarda de modo mais eficaz o envelhecimento do biodiesel. Para

comparação dos diferentes espectros encontra-se a seguir indicado uma figura que representa o comportamento dos espectros iniciais e finais.

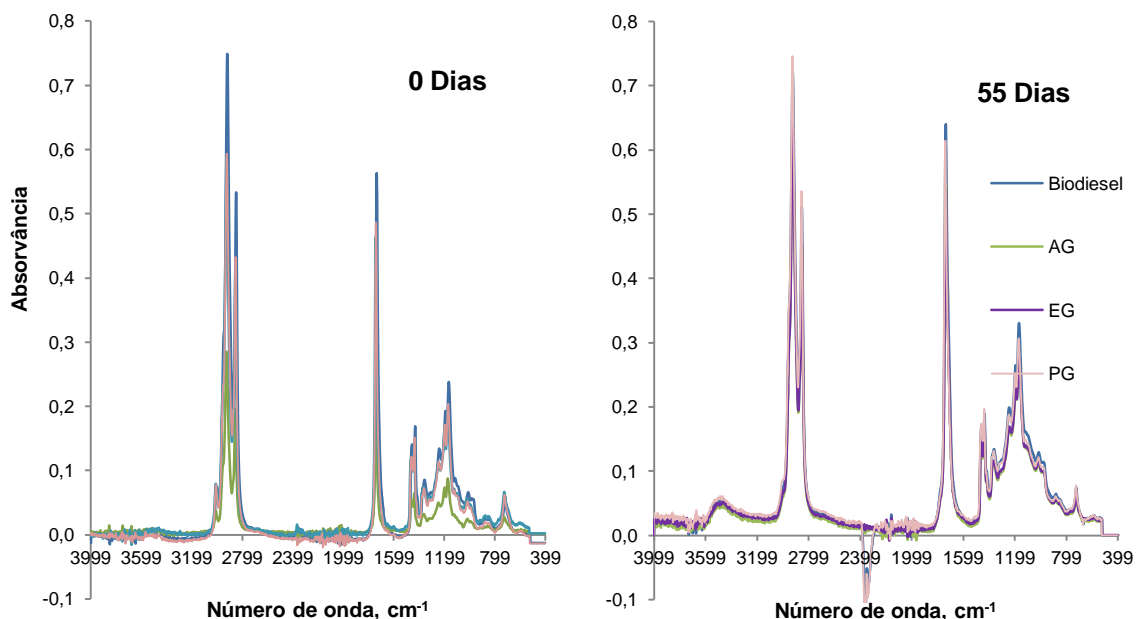


Figura 3.38- Evolução do espectro no FTIR para o biodiesel não estabilizado e estabilizado ao final de 55 dias de exposição a elevadas temperaturas

Como se pode verificar através da figura anterior, ao final de 55 dias, e apesar das alterações nas bandas que indicam a oxidação do biodiesel não se verifica quando comparado com as análises efectuadas no início, qual o antioxidante que tem melhor capacidade para retardar o envelhecimento do biodiesel. O FTIR não se revelou para este caso um bom método para caracterização do biodiesel ao longo da sua degradação, há evidências na acumulação de hidroperóxidos, mas não é evidente uma diferença entre o biodiesel não estabilizado e estabilizado. As diferenças observadas para as bandas dos carbonilos também não permitem de uma forma clara identificar qual o melhor antioxidante estudado.

3.4 Análise por Cromatografia Gasosa

Para uma interpretação adicional do envelhecimento do biodiesel não estabilizado e estabilizado a elevadas temperaturas, recorreu-se à cromatografia gasosa para análise qualitativa dos ésteres metílicos presentes nas diferentes amostras. Determinou-se a percentagem parcial para os ésteres que melhor identificam o processo de oxidação no biodiesel ao longo do tempo, sendo estes o oleico (C18:1), o linoleico (C18:2) e o linolénico (C18:3). O tempo de retenção para o oleico é de aproximadamente 6,200 minutos, para o linoleico o tempo de retenção é de 7,090 minutos e para o linolénico é de 8,210 minutos. O tempo de retenção para o padrão é de aproximadamente 4,420 minutos. Determinou-se igualmente a percentagem total de ésteres metílicos para as diferentes amostras.

3.4.1 Comparação entre o biodiesel não degradado e biodiesel não estabilizado a diferentes temperaturas

Nas figuras seguintes encontram-se os cromatogramas obtidos para o biodiesel não degradado armazenado a uma temperatura de 4°C, para o biodiesel não estabilizado envelhecido a uma temperatura entre 40° e 50°C ao final de 168 dias assim como para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C ao final de 111 dias na estufa. Os cromatogramas referem-se à primeira injeção efectuada.

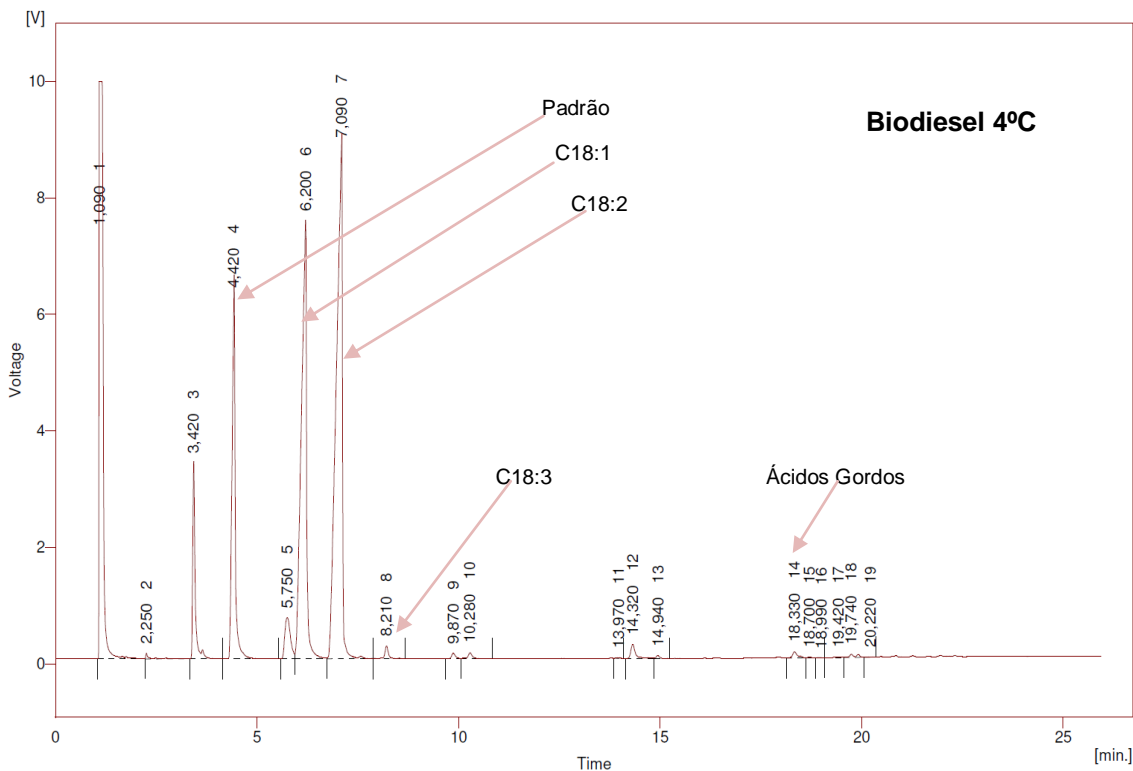
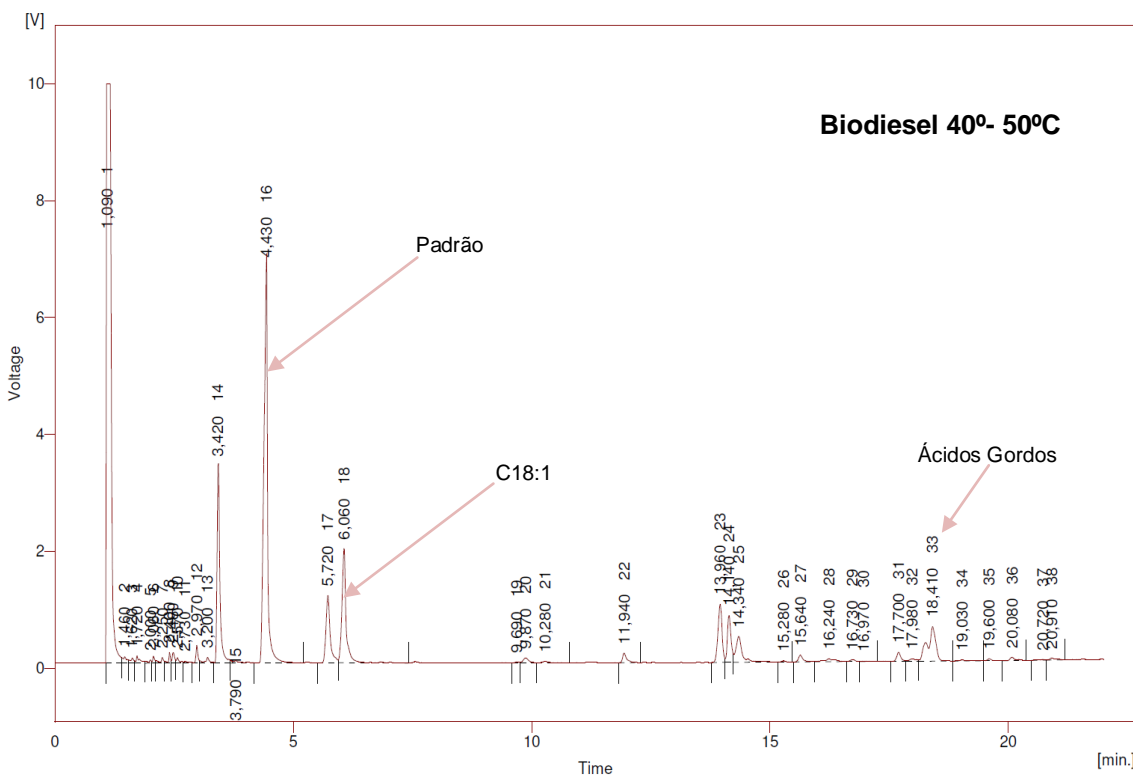


Figura 3.39- Cromatograma para o biodiesel não degradado armazenado a 4°C



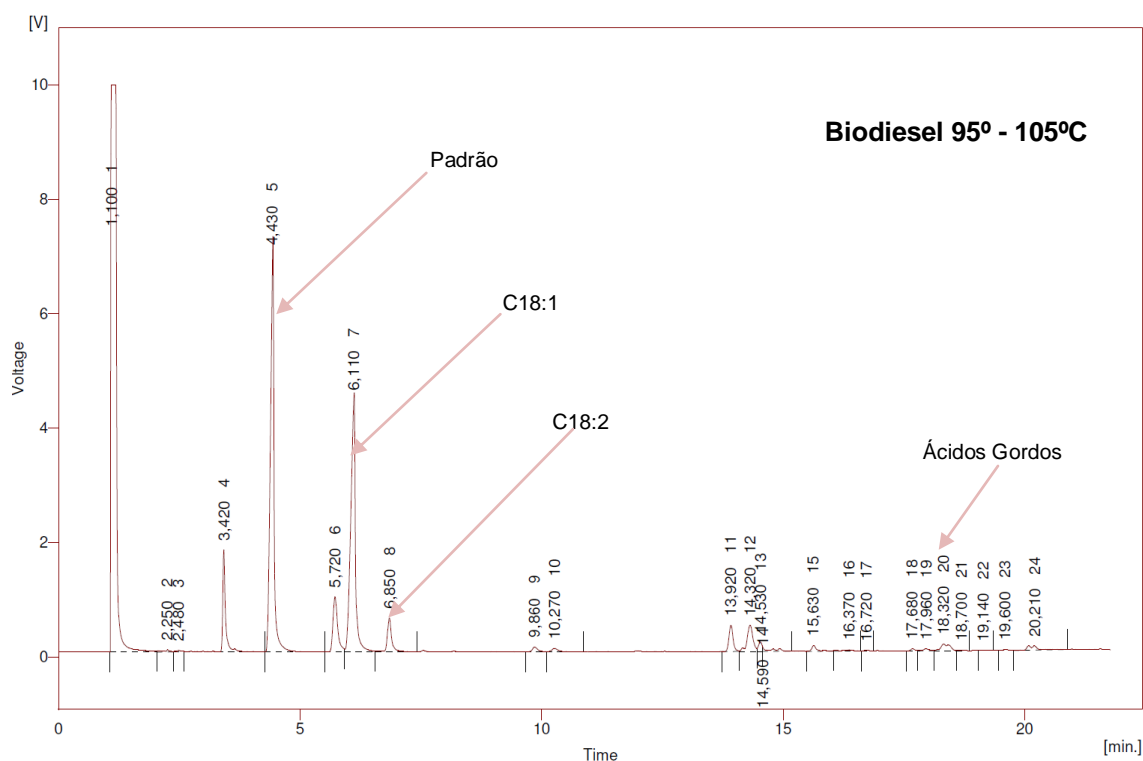


Figura 3.41- Cromatograma para o biodiesel o biodiesel não estabilizado envelhecido a temperaturas entre 95° e 105°C durante 111 dias

Através das figuras anteriores (3.39, 3.40 e 3.41) foi possível determinar a quantidade de ésteres metílicos presentes nas diferentes amostras. Um outro aspecto a salientar é a detecção de ácidos gordos (tempo de retenção de aproximadamente 18 minutos). Os picos de ácidos gordos aumentam com a degradação do biodiesel como se comprova através dos cromatogramas para o biodiesel a diferentes temperaturas.

O envelhecimento do biodiesel é caracterizado pela diminuição da quantidade de ésteres metílicos como se pode verificar através dos cromatogramas representados nas figuras anteriores. Para melhor interpretar a evolução ao longo do tempo da diminuição da percentagem de ésteres, determinou-se a percentagem parcial para o oleico (C18:1), o linoleico (C18:2) e o linolénico (C18:3) que se encontra na tabela 3.1.

Tabela 3.1- Caracterização da percentagem parcial de ésteres metílicos para o biodiesel não degradado e para o biodiesel não estabilizado a diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento

	% Parcial de Ésteres Metílicos		
	C18:1	C18:2	C18:3
Biodiesel não degradado	30,07	41,43	0,46
Biodiesel (40° a 50°C) – 168 dias	11,92	-	-
Biodiesel (95° a 105°C) - 111 dias	30,02	4,36	-

Em algumas situações não foi possível determinar a percentagem parcial de ésteres uma vez que não foi detectada a presença de ésteres (figuras 3.40 e 3.41), o que indica que o biodiesel já se encontrava muito degradado quando as análises foram efectuadas. Para o biodiesel a uma temperatura entre 95° e 105°C verificou-se uma diminuição para o linoleico no final de 111 dias.

Relativamente ao oleico, verifica-se uma clara diminuição deste ao final de 168 dias para o biodiesel a uma temperatura entre 40° e 50°C, mas esta diminuição não se verificou para a amostra envelhecida à temperatura mais alta durante 111 dias.

Para caracterização da quantidade de ésteres metílicos total presentes nas amostras de biodiesel encontra-se na tabela 3.2 os resultados obtidos através da cromatografia gasosa. A percentagem de ésteres total é determinada segundo a equação 1.1.

Tabela 3.2- Caracterização da percentagem de ésteres metílicos para o biodiesel não degradado e biodiesel não estabilizado para diferentes condições de temperatura e tempos de envelhecimento

	% Ésteres Total
Biodiesel não degradado	93,47
Biodiesel (40° a 50°C) - 168 dias	29,97
Biodiesel (95° a 105°C) - 111 dias	24,05

Após análise cromatográfica das diferentes amostras de biodiesel verificou-se que a amostra de biodiesel que foi armazenado no frigorífico contém uma percentagem de ésteres metílicos de 93, 47%. A amostra que sofreu maior oxidação foi o biodiesel que se encontrava sob degradação térmica entre 95° e 105°C durante 111 dias, uma vez que a sua percentagem de ésteres metílicos reduziu significativamente quando comparado com a amostra de biodiesel não degradada. A amostra sob uma degradação térmica entre 40° e 50°C, aquando desta análise encontrava-se na estufa há 168 dias e no entanto não apresenta uma percentagem de ésteres muito superior à outra amostra de biodiesel não estabilizado, que se encontrava há 111 dias na estufa.

3.4.2 Comparação entre o biodiesel não estabilizado e estabilizado.

Nas figuras seguintes (3.42, 3.43, 3.44 e 3.45) encontram-se os cromatogramas obtidos para o biodiesel não estabilizado, e para o biodiesel estabilizado envelhecido a uma temperatura entre 95° e 105°C ao final de 65 dias. As figuras referem-se à primeira injeção efectuada.

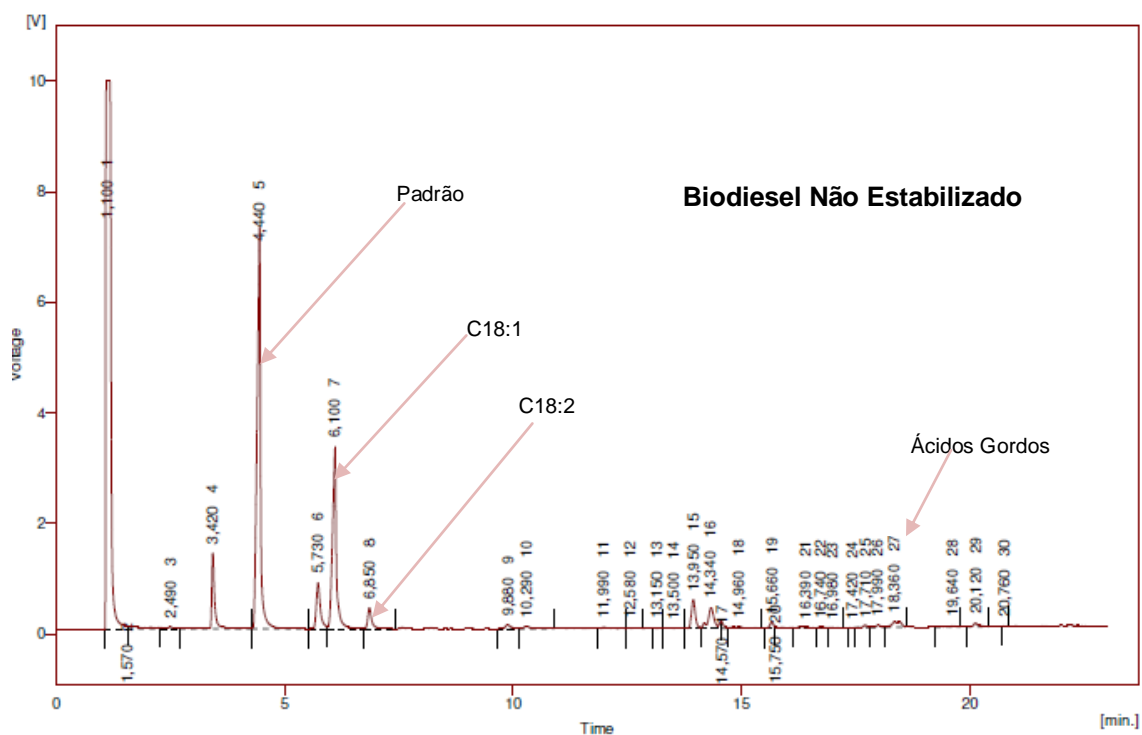


Figura 3.42- Cromatograma para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C

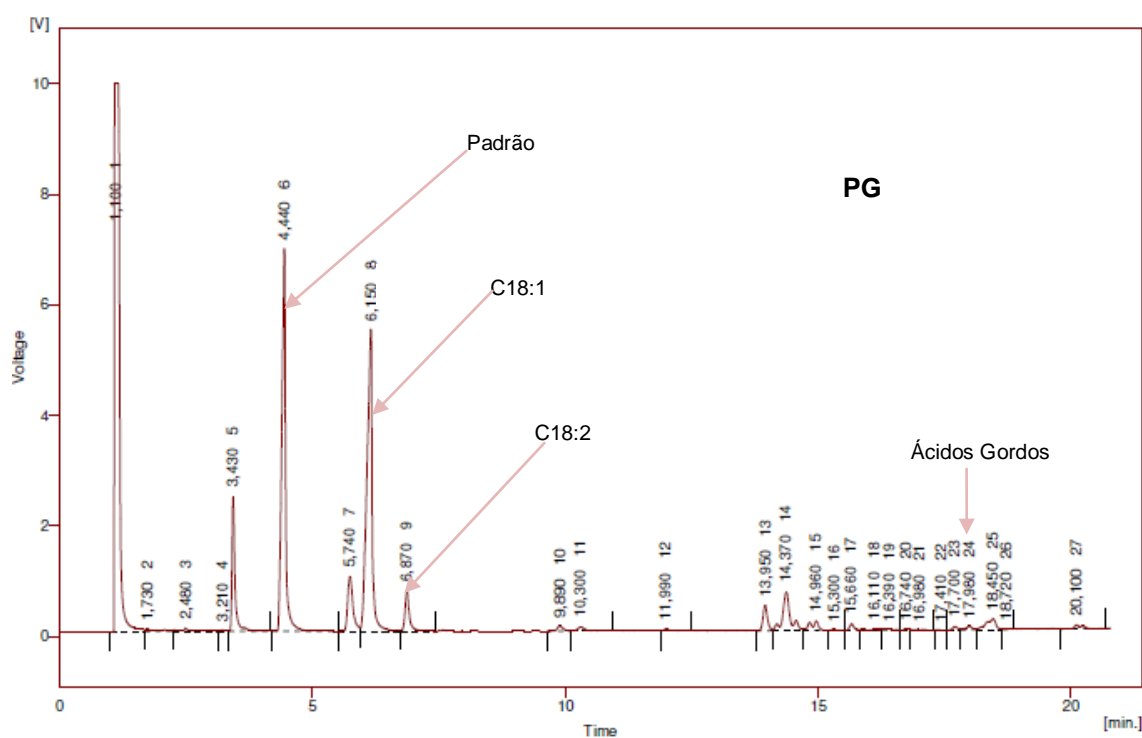


Figura 3.43- Cromatograma para o biodiesel estabilizado com PG a uma temperatura entre 95° e 105°C

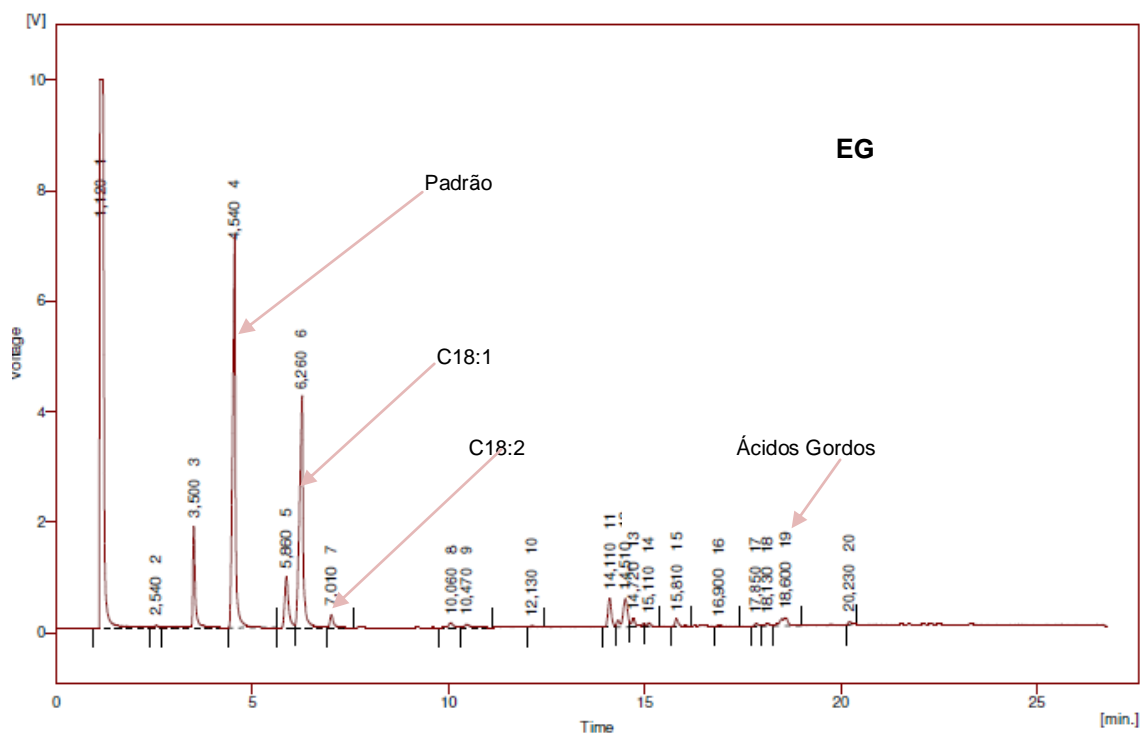


Figura 3.44- Cromatograma para o biodiesel estabilizado com EG a uma temperatura entre 95^o e 105^oC

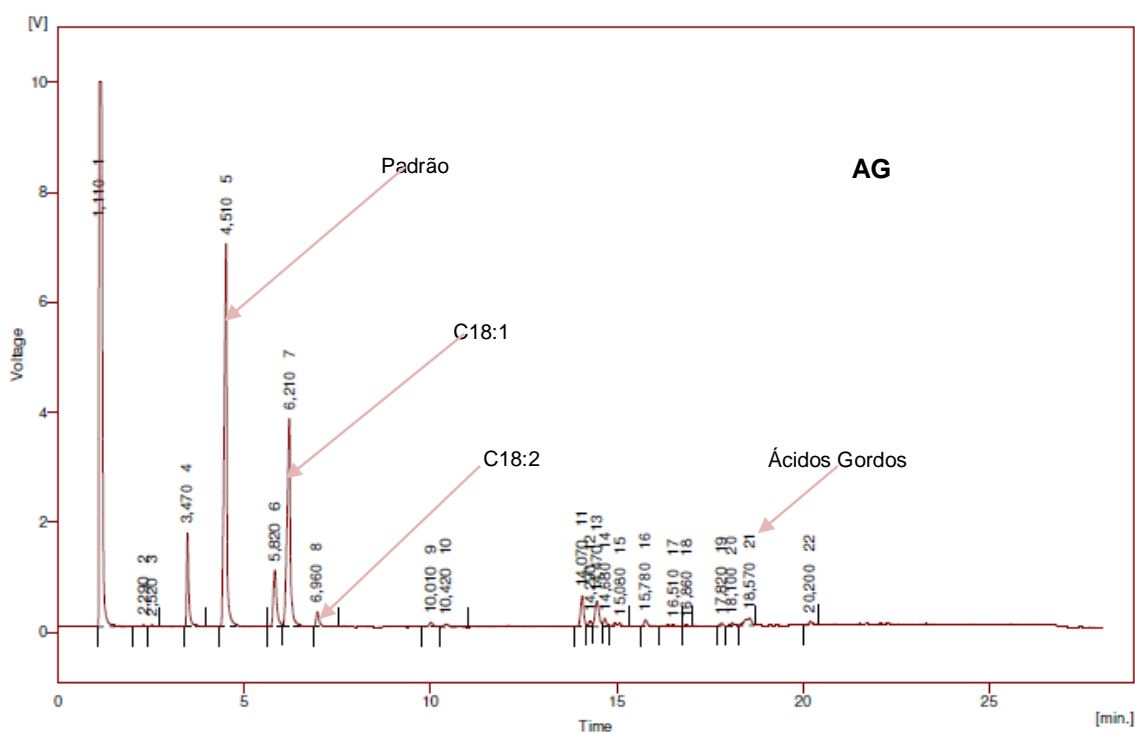


Figura 3.45- Cromatograma para o biodiesel estabilizado com AG a uma temperatura entre 95^o e 105^oC

Nos cromatogramas anteriores verifica-se a existência de picos de ácidos gordos, o que indica que o biodiesel não estabilizado e estabilizado se encontra degradado. Através dos cromatogramas é possível verificar que a quantidade de ésteres metílicos é mais significativa para a amostra estabilizada com PG. Na tabela 3.3 encontram-se indicadas as percentagens parciais para o oleico e linoleico nas diferentes amostras analisadas. O biodiesel já se encontrava muito degradado quando as análises foram efectuadas, deste modo não foi possível determinar a quantidade de linolênico uma vez que este não foi detectado.

Tabela 3.3- Caracterização da percentagem parcial de ésteres metílicos para o biodiesel não estabilizado e estabilizado envelhecido a uma temperatura entre 95° e 105°C ao final de 65 dias

	% Parcial de Ésteres Metílicos	
	C18:1	C18:2
Biodiesel não estabilizado	23,63	3,74
Biodiesel + PG	33,20	3,66
Biodiesel + EG	29,24	1,61
Biodiesel + AG	26,86	1,53

Após análise das percentagens parciais do oleico (C18:1) e do linoleico (C18:2) verifica-se que estas não diferem muito quando são comparadas as diferentes amostras de biodiesel. No entanto é possível através dos resultados obtidos verificar que o biodiesel estabilizado com PG tem maior percentagem de oleico quando comparado com as restantes amostras de biodiesel estabilizadas.

Na tabela seguinte encontra-se a percentagem de ésteres total determinada para as diferentes amostras.

Tabela 3.4- Caracterização da percentagem de ésteres metílicos total para o biodiesel não estabilizado para o biodiesel estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C ao final de 65 dias

	% Ésteres Total
Biodiesel não estabilizado	26,05
Biodiesel + PG	39,34
Biodiesel + AG	24,78
Biodiesel + EG	25,57

Relativamente ao estudo do antioxidante que melhor retarda o envelhecimento do biodiesel, verifica-se que o PG é o que melhor impede a diminuição da percentagem de ésteres (39,34%). De seguida encontra-se o biodiesel estabilizado com EG (25,57%) e por último o biodiesel estabilizado com AG (24,78%). A adição dos antioxidantes EG e AG não impediu a diminuição da percentagem de ésteres metílicos já que os valores observados são muito semelhantes à percentagem de ésteres metílicos na amostra de biodiesel não estabilizado. Assim verifica-se que para as condições testadas de temperatura e duração do ensaio o EG e AG não se mostraram eficazes na atenuação do envelhecimento do biodiesel.

A partir da análise cromatográfica confirmou-se que o PG é o antioxidante que melhor retarda a decomposição do biodiesel.

4 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

4.1 Conclusões

Ao longo do trabalho utilizou-se técnicas e métodos para avaliação da estabilidade do biodiesel ao longo do tempo.

O biodiesel foi exposto a temperaturas relativamente altas para o envelhecer mais rapidamente e deste modo retirar informação sobre o seu envelhecimento num intervalo de tempo menor. Este método mostrou-se apropriado para provocar rápidas alterações no biodiesel, uma vez que a temperatura desempenha um papel importante no envelhecimento do biodiesel. Ao longo do trabalho verificou-se que o mecanismo de autoxidação do biodiesel foi favorecido pelas temperaturas mais altas. O biodiesel a uma temperatura entre 95° e 105°C envelheceu mais rapidamente quando comparado com o biodiesel envelhecido a temperaturas mais baixas.

As três técnicas analíticas utilizadas (UV-VIS, FTIR e CG) revelaram-se úteis na avaliação e caracterização do biodiesel.

A autoxidação foi responsável pelo aparecimento de produtos oxidados, que resultou no aumento da absorvância do biocombustível como se pode verificar através das análises efectuadas no UV-VIS. Uma abordagem pouco convencional dos espectros de UV-VIS permitiram assim identificar um parâmetro expedito que permite caracterizar o biodiesel durante o seu envelhecimento.

A análise clássica por UV-VIS obriga a uma diluição das amostras, uma vez que o biodiesel desenvolve rapidamente valores de absorvância elevados. No entanto várias dificuldades foram encontradas na análise dos resultados, uma vez que foi complexa a interpretação da evolução ao longo do tempo das absorvâncias medidas por UV-VIS. Várias inconformidades foram encontradas tanto para as amostras de biodiesel não estabilizado como para o biodiesel estabilizado com antioxidantes. O comportamento não foi constante ao longo do tempo de exposição, e para além deste factor verificou-se que para as amostras de biodiesel estabilizado os antioxidantes afectam os espectros UV-VIS do biodiesel precisamente nos comprimentos de onda que são normalmente utilizados para avaliação do envelhecimento do biodiesel.

As análises efectuadas no FTIR em amostras de biodiesel envelhecido mostraram uma formação e aumento da banda dos hidroperóxidos (grupo ROOH) localizado entre 3000 e 3600 cm^{-1} nos espectros, e um alargamento da banda dos carbonilos (grupo C=O) entre 1500 e 1900 cm^{-1} . Estas alterações nos espectros resultam do processo oxidativo do biodiesel.

Apesar de o FTIR se ter revelado útil na avaliação e caracterização do envelhecimento do biodiesel, ao contrário do esperado este não revelou sensibilidade para detectar a variação no biodiesel durante o início do envelhecimento.

A cromatografia gasosa revelou grande potencialidade para análise da evolução química do biodiesel durante o envelhecimento mas para obter resultados mais concretos será necessária uma abordagem mais sistemática, com a realização de análises mais frequentes para seguir a evolução do biodiesel durante o envelhecimento.

Relativamente aos ensaios efectuados para análise e caracterização do envelhecimento do biodiesel estabilizado verificou-se que todos os antioxidantes testados atrasam o processo de oxidação do biodiesel. No entanto dos antioxidantes testados o galhato de propilo (PG) é o mais eficaz, uma vez que este quando comparado com os outros antioxidantes utilizados, o galhato de etilo (EG) e o ácido gálico (AG), foi o que demonstrou maior capacidade para retardar o processo de autoxidação do biodiesel a elevadas temperaturas.

4.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como já foi referido anteriormente, verificou-se que a velocidade de autoxidação do biodiesel foi favorecida pelas temperaturas mais elevadas. Para uma avaliação mais eficaz do efeito da temperatura na oxidação do biodiesel sugere-se a realização de testes no biodiesel a temperaturas próximas da temperatura ambiente (no entanto é de prever que sejam ensaios demorados). Com ensaios a diferentes temperaturas poderá ser possível a determinação de um valor de energia de activação da cinética do envelhecimento do biodiesel.

Uma vez que as características do biodiesel variam com diversos factores como por exemplo com a matéria prima usada na sua produção, seria importante avaliar até que ponto as suas características influenciam a estabilidade oxidativa através das diferentes técnicas analíticas utilizadas neste trabalho.

O método por reflectância no FTIR não se revelou uma técnica com a sensibilidade necessária para avaliação do envelhecimento do biodiesel principalmente em fases iniciais. Sugere-se o teste de outras técnicas de amostragem como por exemplo a análise do biodiesel no FTIR por filme líquido de modo a aumentar a sensibilidade da técnica para fases iniciais do envelhecimento do biodiesel.

A realização mais frequente de ensaios no CG seria de particular interesse, para determinar ao longo do tempo a diminuição da percentagem de ésteres metílicos no biodiesel. Com a realização de ensaios periódicos seria mais fácil a determinação da diminuição de ésteres metílicos ao longo do tempo em função das diferentes condições de envelhecimento e temperatura.

A influência da concentração dos antioxidantes também poderá ser avaliada. Este estudo poderá encaminhar à determinação da concentração óptima de antioxidantes na estabilização do biodiesel.

5 Referências Bibliográficas

Almeida, Antonio Américo Falcone; ***Avaliação da oxidação do Biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas***; Junho 2007; 6-25

Chen, Yi-Hung; Luo, Yu-Min; ***Oxidation stability of biodiesel from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants***; Fuel Processing Technology 92; March 2011; 1387- 1388

Dantas, M.B.; Albuquerque, A. R.; Barros, A.K.;Filho, M.G.Rodrigues; Filho, N.R. Antoniosi, 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 90; September; 2010; 773- 774

Dantas, M.B.; Silva, F.C., A. R.; Santos, I.M.G.; Souza, A.G.; ***Obtenção de Biodiesel através da Transesterificação do Óleo de Milho: Conversão em Ésteres Etilicos e Caracterização Físico- Química***; Biodiesel; 236-237

Dantas, Hérmesson Jales; ***Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico do Biodiesel Derivado do óleo de Algodão (Gossypium hisutum)***; 2006; 44-46

Denney; Ronald C., Sinclair Roy; ***Visible and ultraviolet spectroscopy***; London; John Wiley & Sons; 1993

Domingos, Anderson Kurunczi; ***Otimização da Etanolise de óleo de Raphanus Sativus L. e avaliação da sua estabilidade à oxidação***; 2005; 29-35

Dunn, Robert O.; ***Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel)***; Fuel Processing Technology 86; 2005; 1083

Felizardo, Pedro; Correia, M. Joana Neiva; Raposo, Idalina; Mendes; João F.; Berkemeier, Rui; Bordado, João Moura; ***Production of biodiesel from waste frying oils***; Waste Management 26; Junho 2005; 487- 491

Flemming, José Sidney; ***Antioxidantes: Importância dos óleos essenciais (OE) e compostos fenólicos***; Fevereiro 2011; 1-3

Ferreira, Leonardo Leandro; ***Flexibilidade na utilização de diesel ou biodiesel, uma abordagem utilizando a teoria das opções reais***; 2007; 13-14

Goes; Tarcizio; de Araújo, Marlene; Marra, Renner; ***Biodiesel e sua Sustentabilidade***; 2010

Gomes, Rui; ***Manual do Biodiesel***; Litexa Editora, Lda; 2006

Gonçalves, Maria de Lurdes Sadler Simões; ***Métodos Instrumentais para Análise de Soluções***; Fundação Calouste Gulbenkian; 3^o Edição; Lisboa; 1996

Jain, Siddharth; Sharma, M.P.; ***Stability of Biodiesel and its blends: A review***; Renewable and Sustainable Energy Reviews 14; October 2009; 667-671

George, Bill; McIntyre, Peter; ***Infrared Spectroscopy***; Wiley; London; 1987

Karavalakis, Georgios; Hilari, Despina; Givalou, Lida; Karonis, Dimitrios; Stournas, Stamos; ***Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants***; Energy 36; October 2010; 369- 370

Knothe, Gerhard; ***Analysing Biodiesel: Standards and Other Methods***; JAOCS Vol 83; 2006; 823-830

Knothe, Gerhard; ***Some aspects of biodiesel oxidative stability***; Fuel Processing Technology 88; Janeiro 2007; 669-672

Knothe, Gerhard; Gerpen, Jon Van; Krahl, Jurgen; ***The Biodiesel Handbook***; AOCS Press, 2005

Leão, Luana Silva; ***Estudo Empírico e Cinético da Esterificação de Ácidos Graxos Saturados sobre o Ácido Nióbico***; 2009; 20-29

Leung, D. Y. C.; Koo, B.C.P.; Guo, Y.; ***Degradation of biodiesel under different storage conditions***; Bioresource Technology 97; China; 2005; 250-252

Meher, L.C., Sagar, D. Vidya, Naik, S.N.; ***Technical aspects of Biodiesel production by transesterification- a review***; Renewable and Sustainable Energy Reviews 10; September 2004; 248- 252

Mittelbach, Martin; Schober, Sigurd; ***The Influence of Antioxidants on the Oxidation Stability of Biodiesel***; JAOCS Vol 80; 2003; 817-818

Monteiro, Marcos Roberto; Ambrozin, Alessandra Regina Pepe; Lião, Luciano Morais; Ferreira, Antonio Gilberto; ***Critical review on analytical methods for biodiesel characterization***; Talanta 77; Julho 2008; 593-597

National Renewable Energy Laboratory; ***Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products***, U.S. Department of Energy; Southwest Research Institute; August 2005

Reddy; Kunduru K.; Ravinder; Thumu; Prasad, Rachapudi B.N.; Kanjilal, Sanjit; ***Evaluation of the antioxidant activity of capsiate analogues in Polar, Nonpolar and Micellar Media***; Journal of Agricultural and Food Chemistry Article; 2010; 564-568

Rodrigues Filho, Manoel Gabriel; ***Cardanol e Eugenol Modificados- Uso como Antioxidantes no Controle do Processo Oxidativo do Biodiesel Etílico de Algodão***; 2010; 31- 40

Tiveron, Ana Paula; ***Atividade antioxidante e composição fenólica de legumas e verduras consumidos no Brasil***; 2010; 18- 22

Tang, Haiying; Wang, Anfeng; Salley, Steven O.; Ng, K.Y.Simon; ***The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel***; AOCS; 2008; 374-378

Silva, A.S.; Da Silva, F.L.H.; Carvalhor, M.W.N.C.; Conceição; M.M.; Souza, A.G.; Nascimento, J.D.S.S.; ***Comportamento térmico e estabilidade oxidativa do biodiesel de algodão aditivado com antioxidantes***; ABRATEC- VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2010; 112

Silva, Márcia; ***Biodiesel***; 04 de Agosto de 2006

Willard, [et al.], Hobard H.; ***Instrumental methods of analysis***; Belmont, CA: Wadsworth Publishing Company; 7^a edition; 1988

Xiaoxiang, Jiang; Ellis, Naoko; ***Fuel properties of bio-oil/ bio-diesel mixture characterized by TG, FTIR and H NMR***; Korean J Chem. Eng 28; 2010; 133-135

Anexos

Anexo A

Anexo A- Características do biodiesel utilizado

Na tabela A 1 encontram-se as condições operatórias na produção de biodiesel a partir de óleos usados.

Tabela A 1- Condições operatórias para a produção de biodiesel a partir de óleos usados

Temperatura	65°C
Agitação	80 rpm
Tempo	2h

Na tabela A 2 encontram-se os factores de caracterização do biodiesel produzido.

Tabela A 2- Factores de caracterização do biodiesel produzido

Índice de acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)	0,21
Densidade (kg/m^3)	891,2
Viscosidade (mm^2/s)	4,82
Número de iodo ($\text{g}_{\text{iodo}}/\text{g}_{\text{FAME}}$)	147,1
Teor de água (ppm)	781,6
Teor de ésteres (%)	82,3

Anexo B

Anexo B- Percentagem de ésteres metílicos para as diferentes amostras de biodiesel não estabilizado e estabilizado através da CG

Percentagem de ésteres metílicos

Na tabela seguinte encontram-se os resultados obtidos através da CG para as diferentes amostras de biodiesel analisadas.

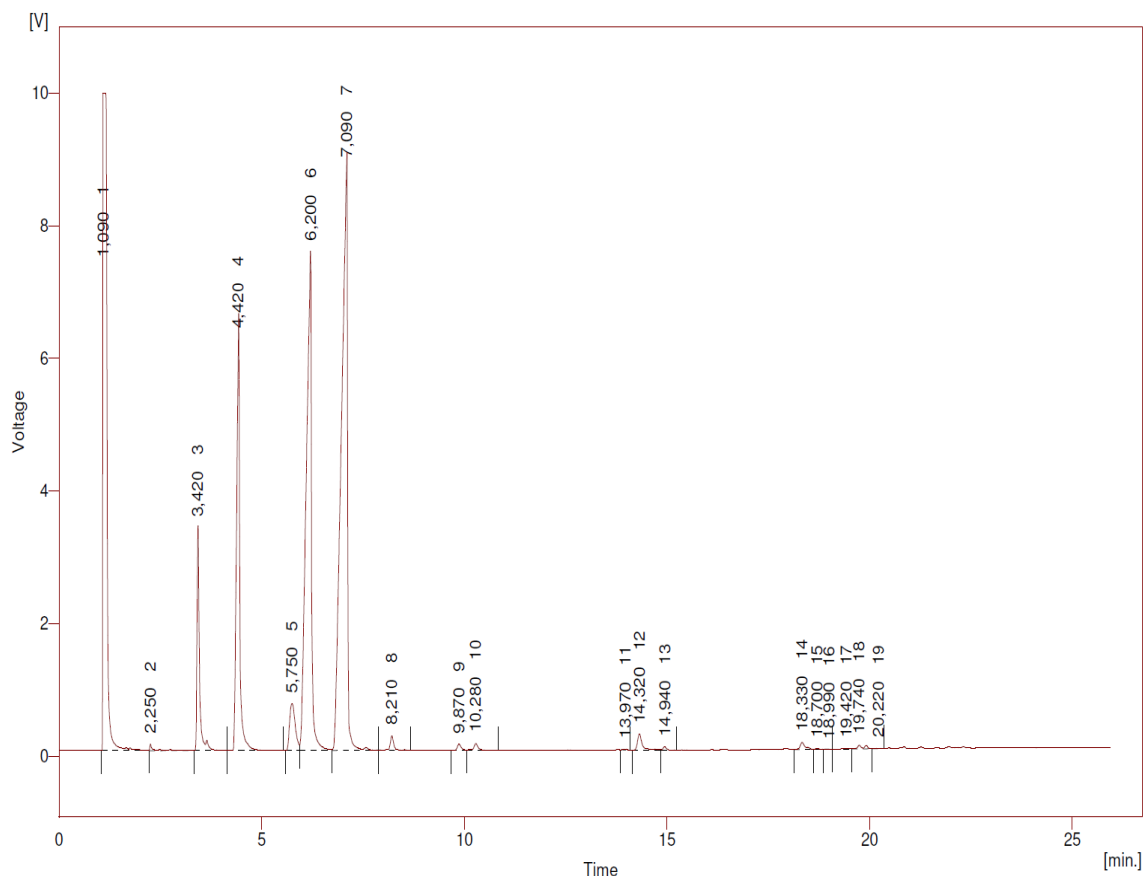
Tabela B 1- Valores obtidos para as diferentes amostras de biodiesel analisadas no CG a diferentes condições de temperatura e tempos de exposição

	C _{padrão} (mg/ml)	m _{amostra} (g)	% Ésteres Metílicos				Média
			1 ^o Injecção	2 ^o Injecção	3 ^o Injecção	4 ^o Injecção	
Biodiesel não degradado (4°C)	10,242	117,70	93,36	93,51	93,55	-	93,47
Biodiesel (40° a 50°C) - 168 dias	10,242	121,00	31,00	28,32	30,61	-	29,98
Biodiesel (95° a 105°C) - 111 dias	10,118	146,50	23,14	24,07	24,94	-	24,05
Biodiesel Não estabilizado (95° a 105°C) - 65 dias	10,118	101,90	25,53	26,35	26,27	-	26,05
Biodiesel + PG (95° a 105°C) - 65 dias	10,118	114,80	39,47	39,19	39,36	-	39,34
Biodiesel + EG (95° a 105°C) - 65 dias	10,118	120,70	25,90	26,03	24,77	-	25,57
Biodiesel + AG (95° a 105°C) - 65 dias	10,118	125,30	25,52	24,27	24,34	24,99	24,78

Anexo C

Anexo C- Cromatogramas obtidos para as diferentes amostras de biodiesel através da CG

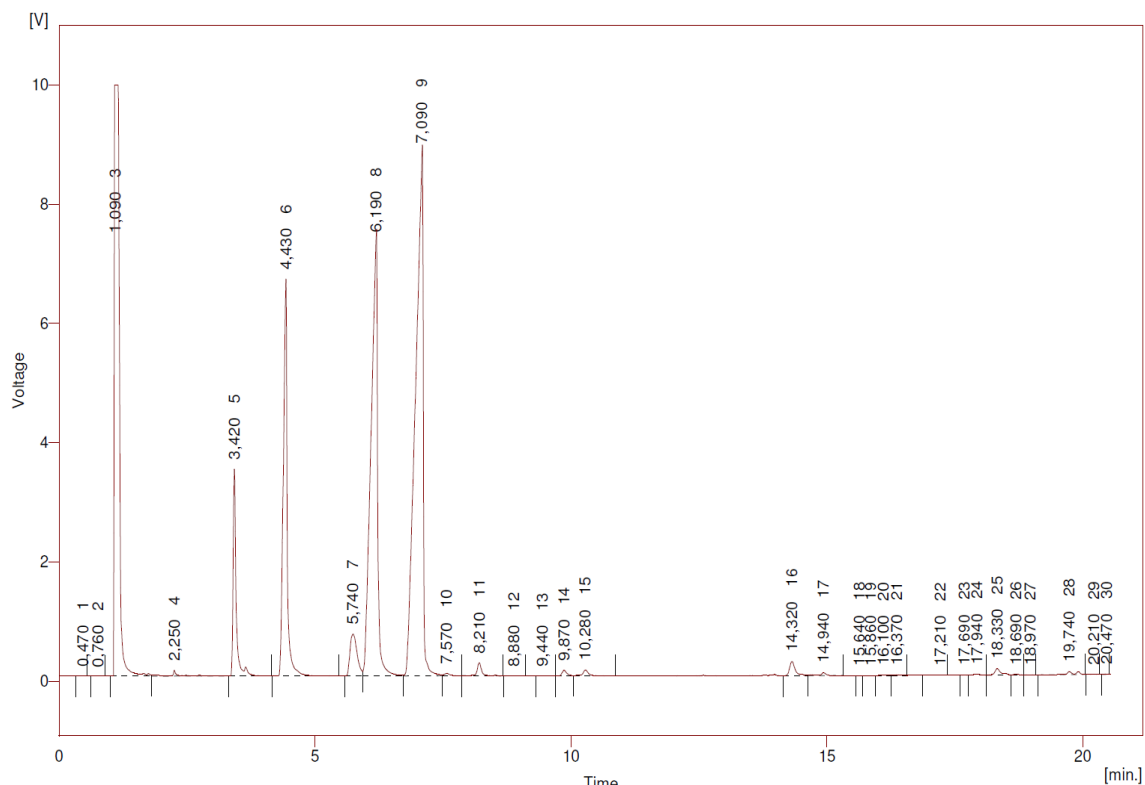
Nas figuras C 1, C 2 e C 3 encontram-se os cromatogramas obtidos para o biodiesel não degradado e armazenado a uma temperatura de 4°C.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,090	69159,130	9913,880	23,3	26,4	0,12
2,250	708,574	99,556	0,2	0,3	0,05
3,420	14413,076	3356,605	4,9	8,9	0,07
4,420	35644,833	6197,480	12,0	16,5	0,09
5,750	6845,150	707,536	2,3	1,9	0,16
6,200	68252,588	7527,804	23,0	20,1	0,15
7,090	94232,662	8780,483	31,8	23,4	0,18
8,210	1370,088	218,722	0,5	0,6	0,10
9,870	654,150	93,492	0,2	0,2	0,11
10,280	872,354	104,395	0,3	0,3	0,11
13,970	87,519	15,758	0,0	0,0	0,09
14,320	2000,423	243,460	0,7	0,6	0,12
14,940	295,328	50,831	0,1	0,1	0,10
18,330	926,964	106,024	0,3	0,3	0,12
18,700	87,776	13,181	0,0	0,0	0,11
18,990	15,868	1,974	0,0	0,0	0,13
19,420	128,696	9,544	0,0	0,0	0,23
19,740	638,174	55,158	0,2	0,1	0,09
20,220	67,948	8,652	0,0	0,0	0,12
Total	296401,302	37504,534	100,0	100,0	

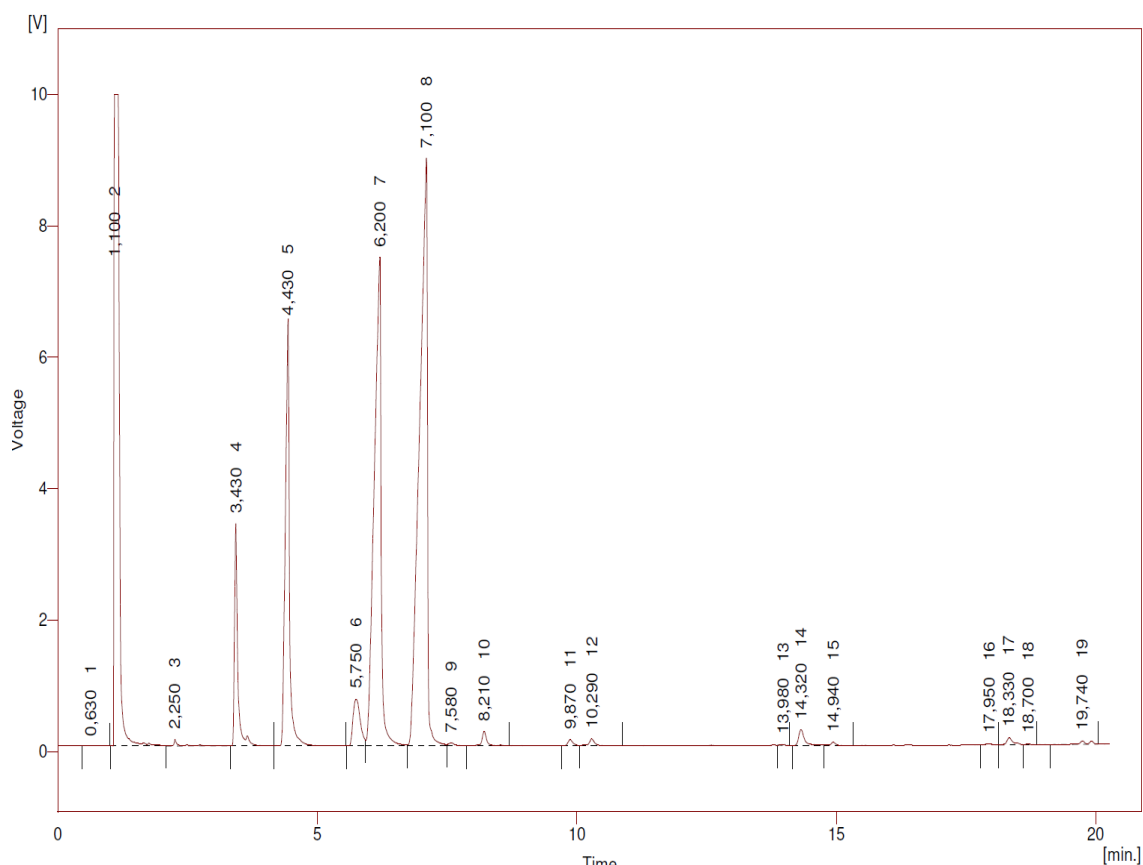
Figura C 1- Cromatograma da primeira injeção para o biodiesel não degradado armazenado a 4°C



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
0,470	2,084	0,277	0,0	0,0	0,14
0,760	4,019	0,437	0,0	0,0	0,10
1,090	68738,811	9914,057	23,6	26,2	0,11
2,250	923,595	99,717	0,3	0,3	0,05
3,420	14083,162	3470,914	4,8	9,2	0,06
4,430	34882,261	6656,595	12,0	17,6	0,09
5,740	6744,368	702,907	2,3	1,9	0,16
6,190	66783,609	7278,865	22,9	19,2	0,14
7,090	91966,623	8768,052	31,5	23,2	0,18
7,570	333,904	42,296	0,1	0,1	0,12
8,210	1337,996	218,086	0,5	0,6	0,09
8,880	61,138	5,706	0,0	0,0	0,19
9,440	15,184	1,906	0,0	0,0	0,14
9,870	643,365	93,730	0,2	0,2	0,10
10,280	862,027	102,017	0,3	0,3	0,11
14,320	1817,598	238,437	0,6	0,6	0,12
14,940	416,520	48,004	0,1	0,1	0,10
15,640	11,303	2,549	0,0	0,0	0,10
15,860	18,621	1,749	0,0	0,0	0,15
16,100	43,184	4,032	0,0	0,0	0,21
16,370	76,540	9,657	0,0	0,0	0,12
17,210	24,916	1,106	0,0	0,0	0,33
17,690	22,692	4,036	0,0	0,0	0,11
17,940	150,725	16,117	0,1	0,0	0,16
18,330	906,790	105,568	0,3	0,3	0,11
18,690	81,783	12,498	0,0	0,0	0,11
18,970	17,132	2,451	0,0	0,0	0,13
19,740	602,411	52,450	0,2	0,1	0,10
20,210	42,238	6,501	0,0	0,0	0,10
20,470	26,050	6,692	0,0	0,0	0,08
Total	291640,651	37867,410	100,0	100,0	

Figura C 2- Cromatograma da segunda injeção para o biodiesel não degradado armazenado a 4°C.

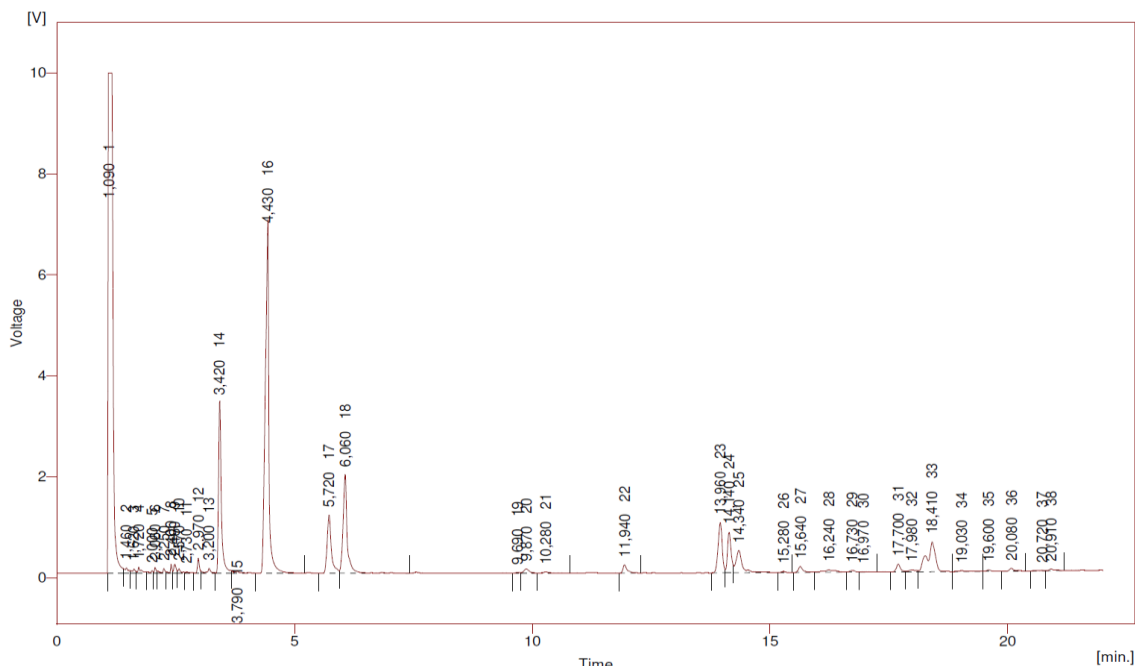


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
0,630	6,779	0,437	0,0	0,0	0,16
1,100	70757,127	9913,392	23,6	26,2	0,12
2,250	728,344	93,331	0,2	0,2	0,06
3,430	14422,672	3378,814	4,8	8,9	0,06
4,430	35790,167	6392,534	12,0	16,9	0,09
5,750	6875,990	710,481	2,3	1,9	0,17
6,200	68671,844	7427,060	22,9	19,6	0,15
7,100	94417,723	8937,871	31,6	23,6	0,18
7,580	408,228	46,895	0,1	0,1	0,13
8,210	1452,384	220,665	0,5	0,6	0,09
9,870	661,963	93,966	0,2	0,2	0,11
10,290	883,133	104,709	0,3	0,3	0,11
13,980	89,162	16,059	0,0	0,0	0,10
14,320	1962,214	243,774	0,7	0,6	0,11
14,940	351,707	50,411	0,1	0,1	0,09
17,950	139,824	15,949	0,0	0,0	0,15
18,330	935,394	106,533	0,3	0,3	0,12
18,700	81,778	12,372	0,0	0,0	0,11
19,740	617,549	53,918	0,2	0,1	0,09
Total	299253,982	37819,172	100,0	100,0	

Figura C 3- Cromatograma da terceira injeção para o biodiesel não degradado armazenado 4°C

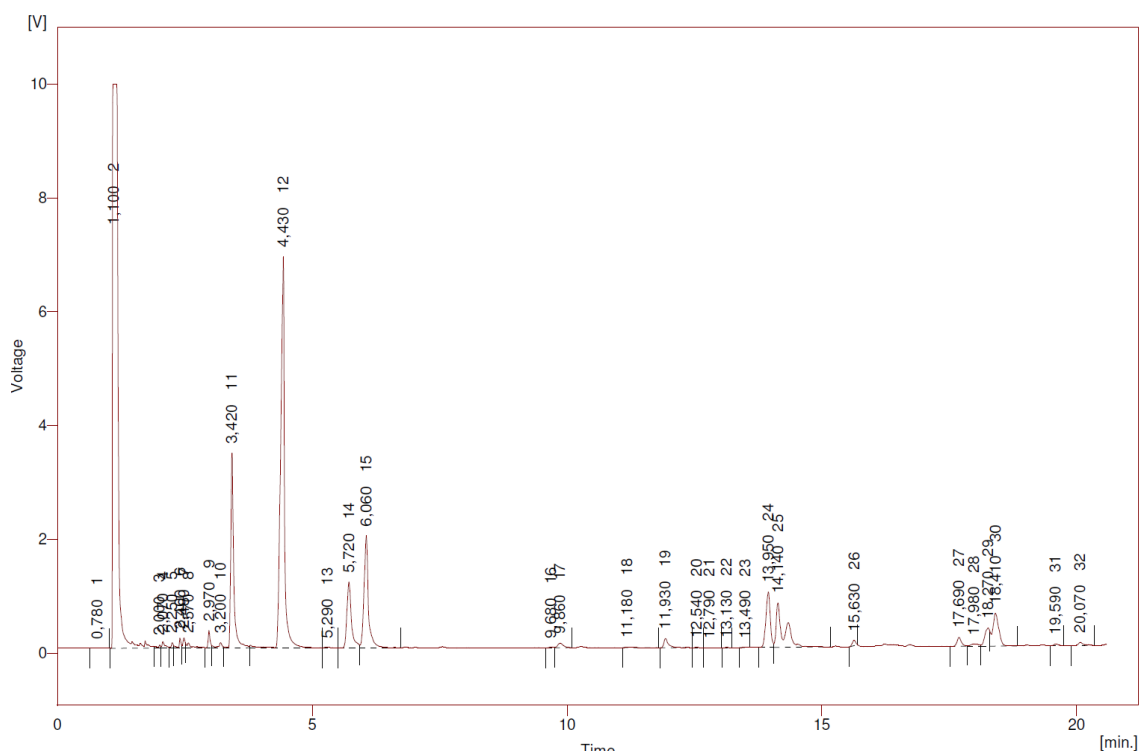
Nas figuras C 4, C 5, C 6 encontram-se os cromatogramas obtidos para as diferentes injeções efectuadas para o biodiesel envelhecido a uma temperatura entre 40° e 50°C durante 168 dias.



Time
Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,090	70615,835	9915,341	40,5	34,9	0,12
1,460	694,954	110,292	0,4	0,4	0,14
1,620	483,936	90,072	0,3	0,3	0,08
1,720	670,875	127,665	0,4	0,4	0,05
2,000	258,627	56,403	0,1	0,2	0,04
2,060	350,231	118,387	0,2	0,4	0,06
2,250	434,780	96,229	0,2	0,3	0,05
2,400	491,985	183,985	0,3	0,6	0,05
2,480	544,964	182,872	0,3	0,6	0,06
2,570	446,117	92,751	0,3	0,3	0,06
2,730	205,412	27,090	0,1	0,1	0,11
2,970	838,692	306,824	0,5	1,1	0,05
3,200	595,751	99,890	0,3	0,4	0,05
3,420	13583,096	3372,672	7,6	11,9	0,07
3,790	513,920	40,080	0,3	0,1	0,16
4,430	36230,864	6774,397	20,8	23,8	0,09
5,720	7172,263	1153,904	4,1	4,1	0,09
6,060	12205,242	1955,360	7,0	6,9	0,09
9,690	99,668	20,023	0,1	0,1	0,10
9,870	698,805	85,452	0,4	0,3	0,13
10,280	288,755	23,677	0,2	0,1	0,15
11,940	1001,569	166,575	0,6	0,6	0,09
13,960	5840,041	997,544	3,3	3,5	0,10
14,140	4111,909	804,699	2,4	2,8	0,09
14,340	4318,510	442,106	2,5	1,6	0,13
15,280	137,378	20,479	0,1	0,1	0,11
15,640	818,990	115,087	0,5	0,4	0,10
16,240	797,567	53,424	0,5	0,2	0,22
16,730	240,280	34,051	0,1	0,1	0,11
16,970	76,152	6,217	0,0	0,0	0,25
17,700	923,191	153,758	0,5	0,5	0,10
17,980	426,690	40,142	0,2	0,1	0,19
18,410	7076,376	589,877	4,1	2,1	0,14
19,030	187,571	18,014	0,1	0,1	0,10
19,600	230,864	36,720	0,1	0,1	0,09
20,080	465,061	58,805	0,3	0,2	0,10
20,720	107,279	13,731	0,1	0,0	0,09
20,910	356,043	36,981	0,2	0,1	0,20
Total	174540,241	28424,576	100,0	100,0	

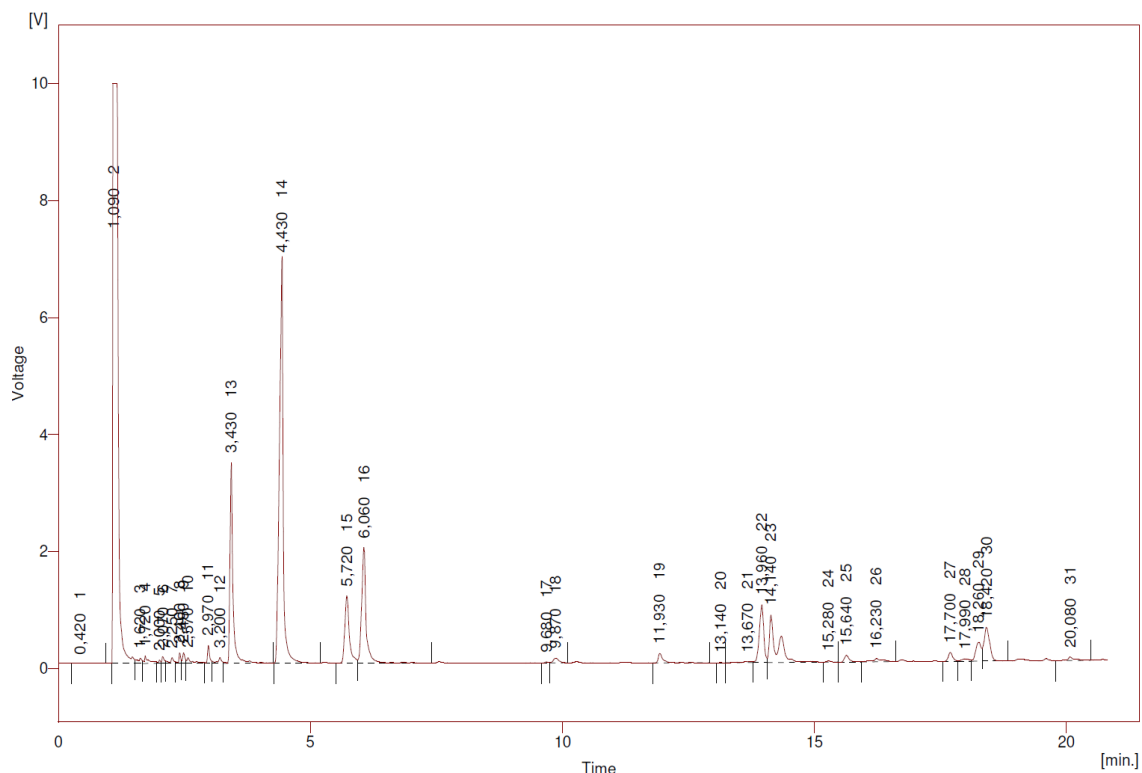
Figura C 4- Cromatograma da primeira injeção para o biodiesel a uma temperatura entre 40° e 50°C durante 168 dias



Time
Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
0,780	3,160	0,304	0,0	0,0	0,12
1,100	74106,440	9913,284	42,9	35,6	0,12
2,000	242,840	54,007	0,1	0,2	0,05
2,070	475,586	114,663	0,3	0,4	0,05
2,250	256,279	98,832	0,1	0,4	0,05
2,400	475,449	177,890	0,3	0,6	0,04
2,480	513,269	180,461	0,3	0,6	0,05
2,570	710,182	92,985	0,4	0,3	0,06
2,970	820,417	308,680	0,5	1,1	0,05
3,200	527,686	96,479	0,3	0,3	0,06
3,420	13857,024	3424,908	8,0	12,3	0,07
4,430	36530,773	6877,314	21,1	24,7	0,09
5,290	87,753	13,013	0,1	0,0	0,11
5,720	7094,721	1160,682	4,1	4,2	0,10
6,060	11791,396	1976,405	6,8	7,1	0,09
9,680	92,690	19,373	0,1	0,1	0,10
9,860	637,053	83,239	0,4	0,3	0,12
11,180	157,312	9,497	0,1	0,0	0,21
11,930	1038,949	161,103	0,6	0,6	0,09
12,540	24,656	4,392	0,0	0,0	0,10
12,790	9,958	1,116	0,0	0,0	0,11
13,130	15,106	3,228	0,0	0,0	0,09
13,490	18,192	3,105	0,0	0,0	0,12
13,950	5789,346	974,828	3,4	3,5	0,10
14,140	8163,580	779,309	4,7	2,8	0,09
15,630	413,006	92,832	0,2	0,3	0,09
17,690	945,194	155,219	0,5	0,6	0,10
17,980	442,196	41,376	0,3	0,1	0,19
18,270	1947,622	316,941	1,1	1,1	0,11
18,410	4986,744	581,353	2,9	2,1	0,13
19,590	187,722	35,101	0,1	0,1	0,09
20,070	448,078	57,853	0,3	0,2	0,10
Total	172810,381	27809,971	100,0	100,0	

Figura C 5- Cromatograma da segunda injeção para o biodiesel a uma temperatura entre 40° e 50°C durante 168 dias

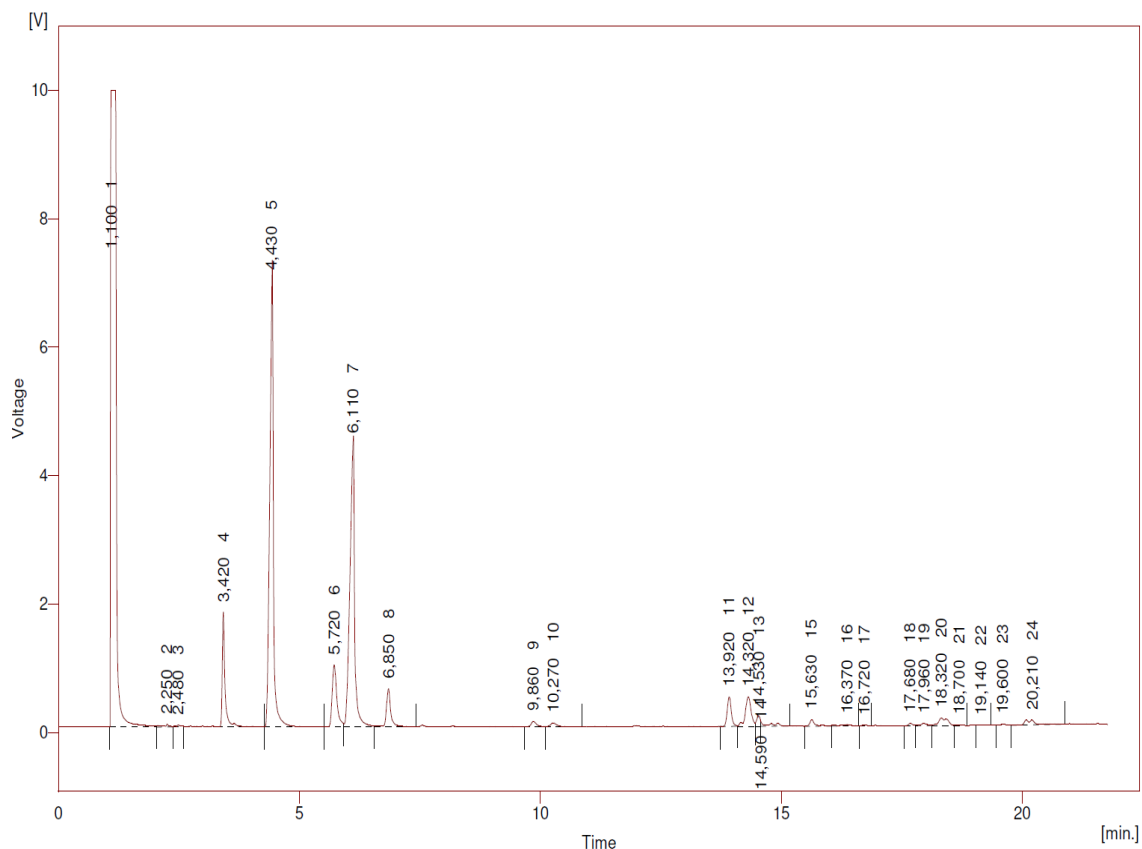


Time
Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
0,420	9,884	0,547	0,0	0,0	0,17
1,090	72474,813	9910,941	41,5	35,3	0,12
1,620	542,488	89,543	0,3	0,3	0,15
1,720	788,322	130,760	0,5	0,5	0,05
2,000	175,320	53,990	0,1	0,2	0,05
2,070	350,416	115,895	0,2	0,4	0,05
2,250	461,249	98,900	0,3	0,4	0,05
2,400	415,594	174,855	0,2	0,6	0,04
2,480	614,216	181,667	0,4	0,6	0,06
2,570	632,111	94,015	0,4	0,3	0,06
2,970	858,070	301,975	0,5	1,1	0,05
3,200	472,955	96,561	0,3	0,3	0,05
3,430	14029,463	3427,466	8,0	12,2	0,06
4,430	36056,545	6858,970	20,7	24,4	0,09
5,720	7143,557	1151,482	4,1	4,1	0,10
6,060	12226,831	1980,181	7,0	7,0	0,09
9,680	93,362	19,577	0,1	0,1	0,10
9,870	636,106	84,120	0,4	0,3	0,12
11,930	1168,754	161,671	0,7	0,6	0,10
13,140	14,130	3,084	0,0	0,0	0,09
13,670	280,107	16,316	0,2	0,1	0,32
13,960	5945,606	988,253	3,4	3,5	0,10
14,140	8550,126	809,291	4,9	2,9	0,09
15,280	137,020	19,549	0,1	0,1	0,11
15,640	792,201	113,853	0,5	0,4	0,10
16,230	745,482	53,873	0,4	0,2	0,11
17,700	921,291	150,367	0,5	0,5	0,10
17,990	426,579	39,950	0,2	0,1	0,19
18,260	2355,232	325,185	1,3	1,2	0,14
18,420	4675,879	576,767	2,7	2,1	0,14
20,080	543,571	59,496	0,3	0,2	0,11
Total	174537,283	28089,200	100,0	100,0	

Figura C 6- Cromatograma da terceira injeção para o biodiesel a uma temperatura entre 40° e 50°C durante 168 dias

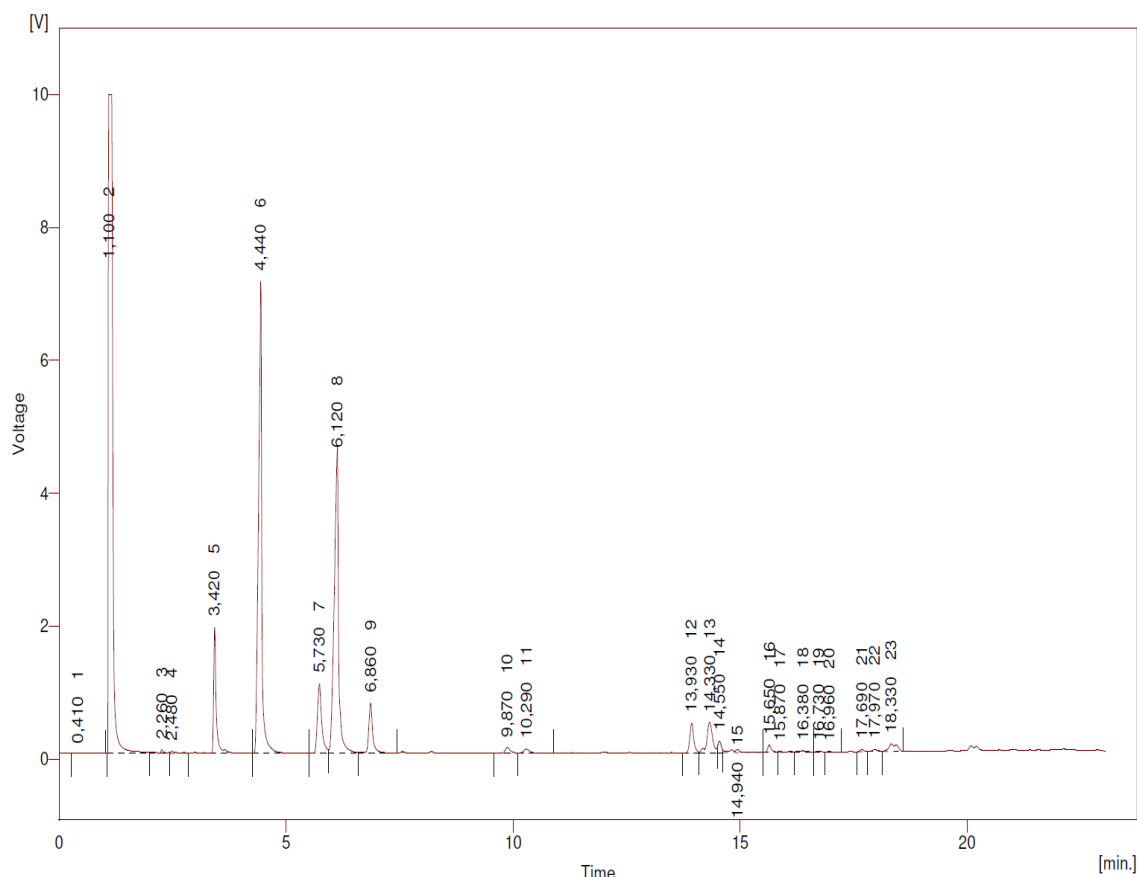
Nas figuras C 7, C 8 e C 9 encontra-se os cromatogramas obtidos para as diferentes injeções realizadas para o biodiesel envelhecido a uma temperatura entre 95° e 105°C durante 111 dias.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,100	80243,553	9913,053	44,6	37,5	0,14
2,250	371,742	41,413	0,2	0,2	0,06
2,480	227,360	32,962	0,1	0,1	0,09
3,420	7579,332	1786,479	4,2	6,8	0,06
4,430	37241,943	6936,344	20,7	26,3	0,09
5,720	6490,403	966,957	3,6	3,7	0,11
6,110	30108,702	4412,881	16,7	16,7	0,10
6,850	3751,580	594,590	2,1	2,3	0,09
9,860	679,094	86,411	0,4	0,3	0,12
10,270	614,862	62,343	0,3	0,2	0,13
13,920	2703,741	461,342	1,5	1,7	0,10
14,320	3854,643	458,145	2,1	1,7	0,13
14,530	774,078	166,018	0,4	0,6	0,09
14,590	818,059	55,690	0,5	0,2	0,06
15,630	772,625	101,451	0,4	0,4	0,10
16,370	343,206	21,063	0,2	0,1	0,21
16,720	78,492	11,381	0,0	0,0	0,12
17,680	215,649	37,850	0,1	0,1	0,09
17,960	328,338	35,629	0,2	0,1	0,14
18,320	1530,993	118,457	0,9	0,4	0,23
18,700	64,451	6,919	0,0	0,0	0,17
19,140	20,172	3,450	0,0	0,0	0,09
19,600	122,581	17,520	0,1	0,1	0,11
20,210	1111,053	72,602	0,6	0,3	0,22
Total	180046,654	26400,950	100,0	100,0	

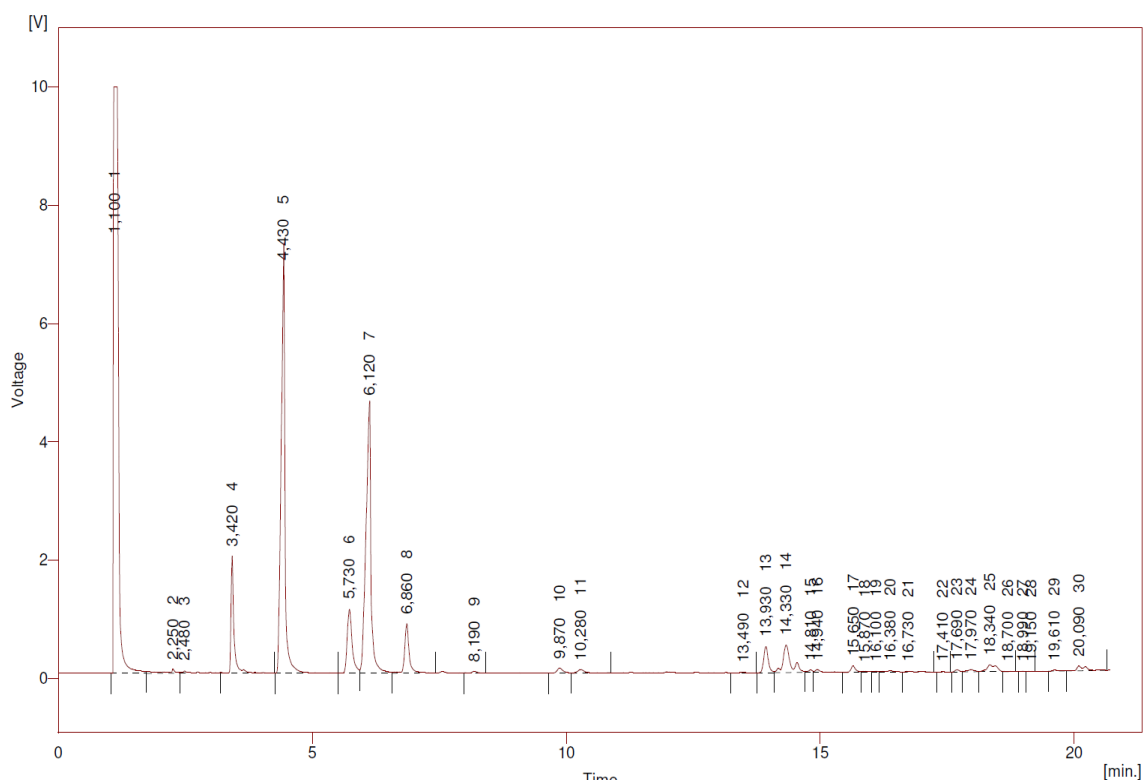
Figura C 7- Cromatograma da primeira injeção para o biodiesel a uma temperatura entre 95° e 105°C durante 111 dias



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
0,410	20,327	1,287	0,0	0,0	0,22
1,100	68977,998	9911,414	40,4	36,9	0,12
2,260	462,574	57,926	0,3	0,2	0,05
2,480	316,396	34,443	0,2	0,1	0,07
3,420	7933,291	1891,870	4,6	7,0	0,07
4,440	37594,019	7096,838	22,0	26,4	0,09
5,730	7039,045	1042,442	4,1	3,9	0,11
6,120	31064,296	4435,228	18,2	16,5	0,11
6,860	4605,619	755,193	2,7	2,8	0,08
9,870	697,174	85,643	0,4	0,3	0,12
10,290	646,179	64,396	0,4	0,2	0,13
13,930	2715,889	445,263	1,6	1,7	0,11
14,330	4039,804	459,122	2,4	1,7	0,13
14,550	772,104	170,647	0,5	0,6	0,08
14,940	833,236	48,174	0,5	0,2	0,10
15,650	645,594	103,936	0,4	0,4	0,10
15,870	199,203	15,022	0,1	0,1	0,10
16,380	259,827	20,954	0,2	0,1	0,22
16,730	85,136	11,543	0,0	0,0	0,13
16,960	63,482	8,440	0,0	0,0	0,10
17,690	200,878	36,271	0,1	0,1	0,10
17,970	281,366	33,673	0,2	0,1	0,13
18,330	1395,798	111,033	0,8	0,4	0,23
Total	170849,236	26840,758	100,0	100,0	

Figura C 8- Cromatograma da segunda injeção para o biodiesel a uma temperatura entre 95° e 105°C durante 111 dias

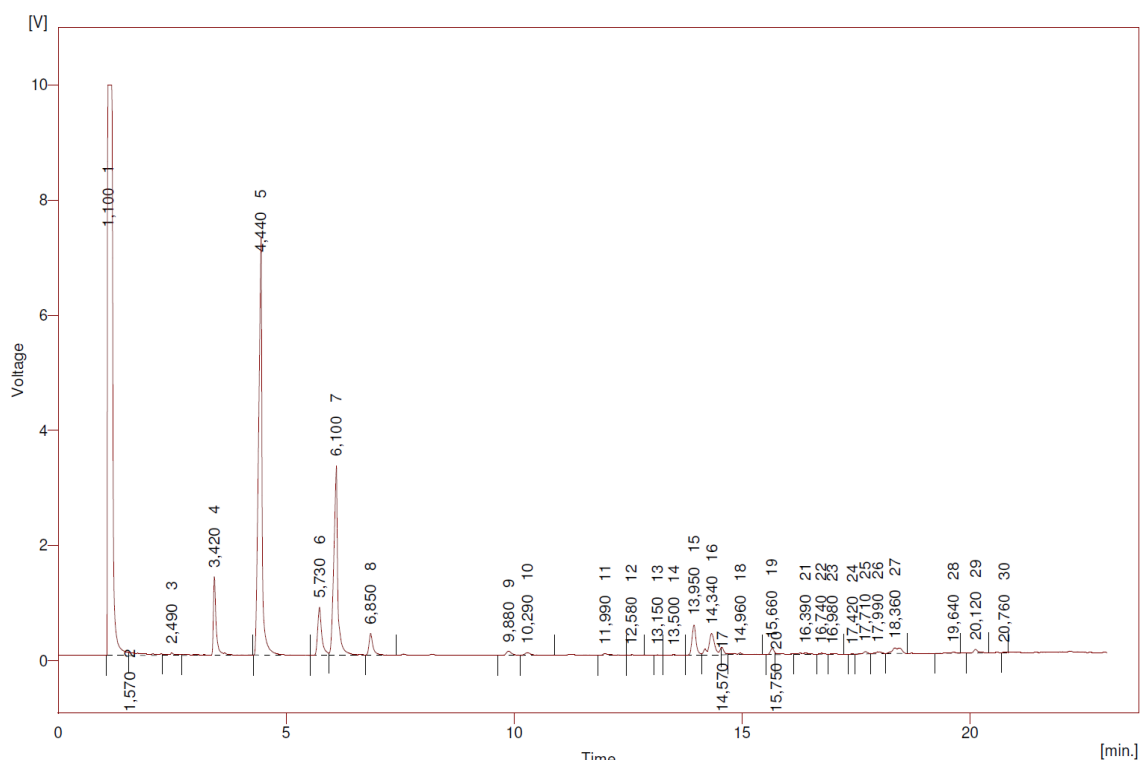


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,100	69236,641	9910,502	39,6	36,8	0,12
2,250	870,367	68,271	0,5	0,3	0,06
2,480	551,336	37,552	0,3	0,1	0,06
3,420	8066,370	1981,820	4,6	7,4	0,06
4,430	37582,098	6809,465	21,5	25,3	0,09
5,730	7316,761	1079,782	4,2	4,0	0,10
6,120	31333,836	4533,275	17,9	16,8	0,10
6,860	5119,011	835,017	2,9	3,1	0,09
8,190	210,978	32,445	0,1	0,1	0,11
9,870	690,961	85,951	0,4	0,3	0,13
10,280	623,739	62,490	0,4	0,2	0,14
13,490	48,479	4,363	0,0	0,0	0,14
13,930	2714,718	443,941	1,6	1,6	0,10
14,330	4963,518	466,683	2,8	1,7	0,13
14,810	264,187	42,016	0,2	0,2	0,10
14,940	443,911	49,138	0,3	0,2	0,11
15,650	700,671	105,836	0,4	0,4	0,10
15,870	151,930	18,574	0,1	0,1	0,20
16,100	113,251	16,317	0,1	0,1	0,15
16,380	341,385	23,370	0,2	0,1	0,23
16,730	199,933	14,674	0,1	0,1	0,15
17,410	24,466	3,143	0,0	0,0	0,16
17,690	219,474	37,118	0,1	0,1	0,10
17,970	378,723	39,095	0,2	0,1	0,15
18,340	1515,543	117,243	0,9	0,4	0,22
18,700	69,449	8,055	0,0	0,0	0,16
18,990	16,708	3,746	0,0	0,0	0,09
19,150	22,064	3,600	0,0	0,0	0,10
19,610	124,073	17,595	0,1	0,1	0,10
20,090	955,246	81,482	0,5	0,3	0,22
Total	174869,826	26932,561	100,0	100,0	

Figura C 9- Cromatograma da terceira injeção para o biodiesel a uma temperatura entre 95° e 105°C durante 111 dias

Nas figuras C 10, C 11 e C 12 encontram-se os cromatogramas obtidos para as diferentes injeções efectuadas para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C durante 65 dias.

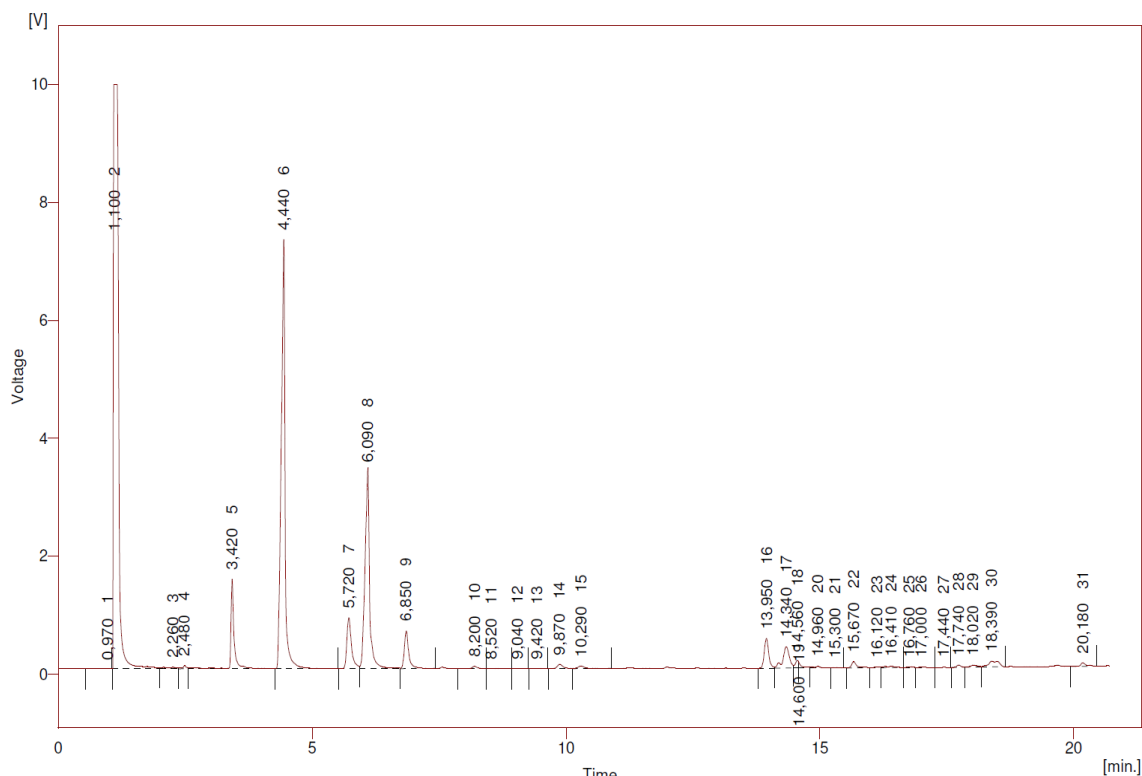


Time

Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,100	75906,777	9908,627	46,4	40,7	0,13
1,570	1306,399	47,680	0,8	0,2	0,56
2,490	479,460	44,452	0,3	0,2	0,07
3,420	6230,773	1366,274	3,6	5,6	0,07
4,440	38316,736	6842,707	23,4	28,1	0,09
5,730	5296,724	833,790	3,2	3,4	0,10
6,100	20590,126	3292,957	12,6	13,5	0,09
6,850	2430,075	380,248	1,5	1,6	0,09
9,880	605,344	74,419	0,4	0,3	0,12
10,290	459,190	44,100	0,3	0,2	0,14
11,990	201,706	22,473	0,1	0,1	0,12
12,580	39,198	4,878	0,0	0,0	0,13
13,150	20,567	4,005	0,0	0,0	0,09
13,500	40,058	4,372	0,0	0,0	0,11
13,950	3113,897	520,398	1,9	2,1	0,10
14,340	3608,036	368,181	2,2	1,5	0,12
14,570	524,574	120,038	0,3	0,5	0,06
14,960	427,080	25,564	0,3	0,1	0,11
15,660	567,823	108,586	0,3	0,4	0,09
15,750	256,850	20,266	0,2	0,1	0,08
16,390	363,045	23,147	0,2	0,1	0,24
16,740	126,520	17,262	0,1	0,1	0,12
16,980	70,274	8,850	0,0	0,0	0,11
17,420	9,156	2,104	0,0	0,0	0,08
17,710	242,123	41,042	0,1	0,2	0,10
17,990	362,728	38,222	0,2	0,2	0,15
18,360	1419,174	99,460	0,9	0,4	0,23
19,640	151,114	19,948	0,1	0,1	0,10
20,120	489,974	63,837	0,3	0,3	0,10
20,760	39,841	10,113	0,0	0,0	0,07
Total	163695,344	24358,100	100,0	100,0	

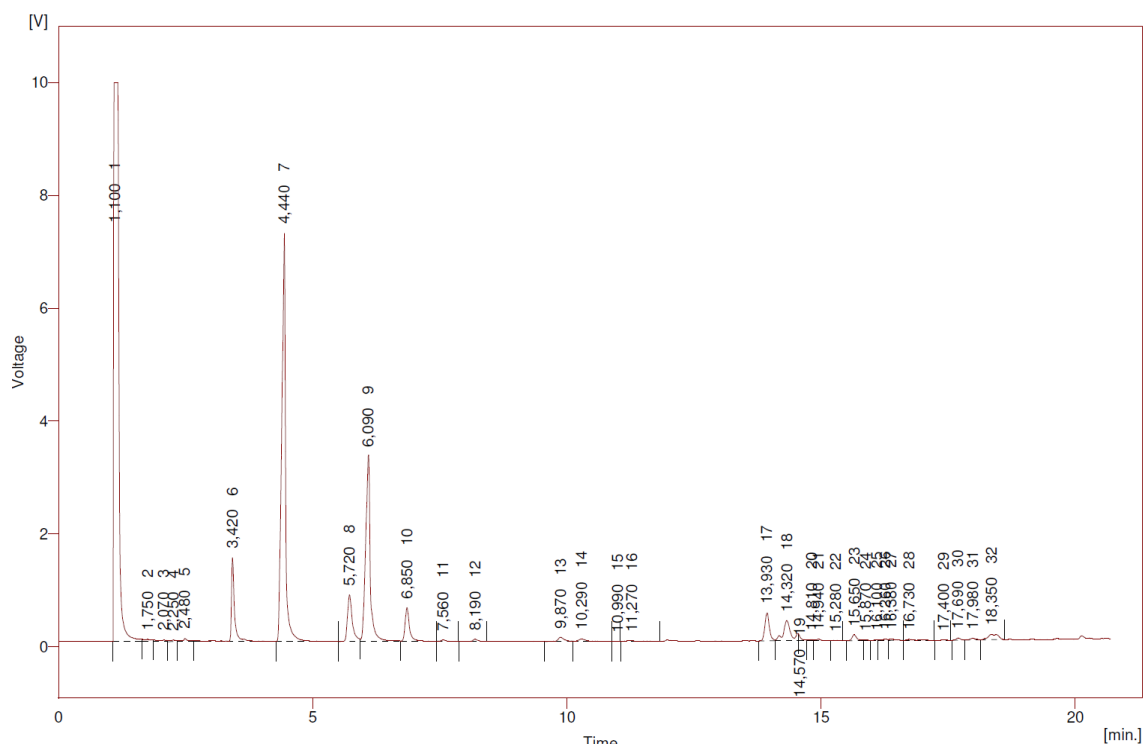
Figura C 10- Cromatogramas da primeira injeção para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
0,970	11,490	0,514	0,0	0,0	0,16
1,100	70725,805	9908,369	44,2	39,2	0,12
2,260	472,605	33,115	0,3	0,1	0,36
2,480	284,911	52,810	0,2	0,2	0,06
3,420	6887,568	1522,732	4,3	6,0	0,06
4,440	38239,124	7272,915	23,9	28,8	0,09
5,720	5472,717	864,326	3,4	3,4	0,10
6,090	21115,025	3334,029	13,2	13,2	0,10
6,850	3902,311	636,135	2,4	2,5	0,09
8,200	272,158	40,295	0,2	0,2	0,10
8,520	16,869	1,845	0,0	0,0	0,08
9,040	31,639	3,602	0,0	0,0	0,14
9,420	21,563	2,575	0,0	0,0	0,12
9,870	596,633	73,144	0,4	0,3	0,12
10,290	464,830	44,600	0,3	0,2	0,14
13,950	3043,770	505,582	1,9	2,0	0,10
14,340	3238,201	363,459	2,0	1,4	0,13
14,560	526,152	129,911	0,3	0,5	0,07
14,600	419,234	70,486	0,3	0,3	0,05
14,960	274,225	25,382	0,2	0,1	0,11
15,300	56,072	7,253	0,0	0,0	0,13
15,670	726,866	102,505	0,5	0,4	0,10
16,120	99,882	11,506	0,1	0,0	0,14
16,410	304,660	21,858	0,2	0,1	0,24
16,760	113,516	15,718	0,1	0,1	0,12
17,000	67,198	8,667	0,0	0,0	0,09
17,440	17,904	2,774	0,0	0,0	0,13
17,740	220,858	37,934	0,1	0,1	0,10
18,020	355,741	36,938	0,2	0,1	0,16
18,390	1435,507	100,422	0,9	0,4	0,24
20,180	502,583	61,280	0,3	0,2	0,11
Total	159917,615	25292,682	100,0	100,0	

Figura C 11- Cromatograma da segunda injeção para o biodiesel não estabilizado uma temperatura entre 95° e 105°C

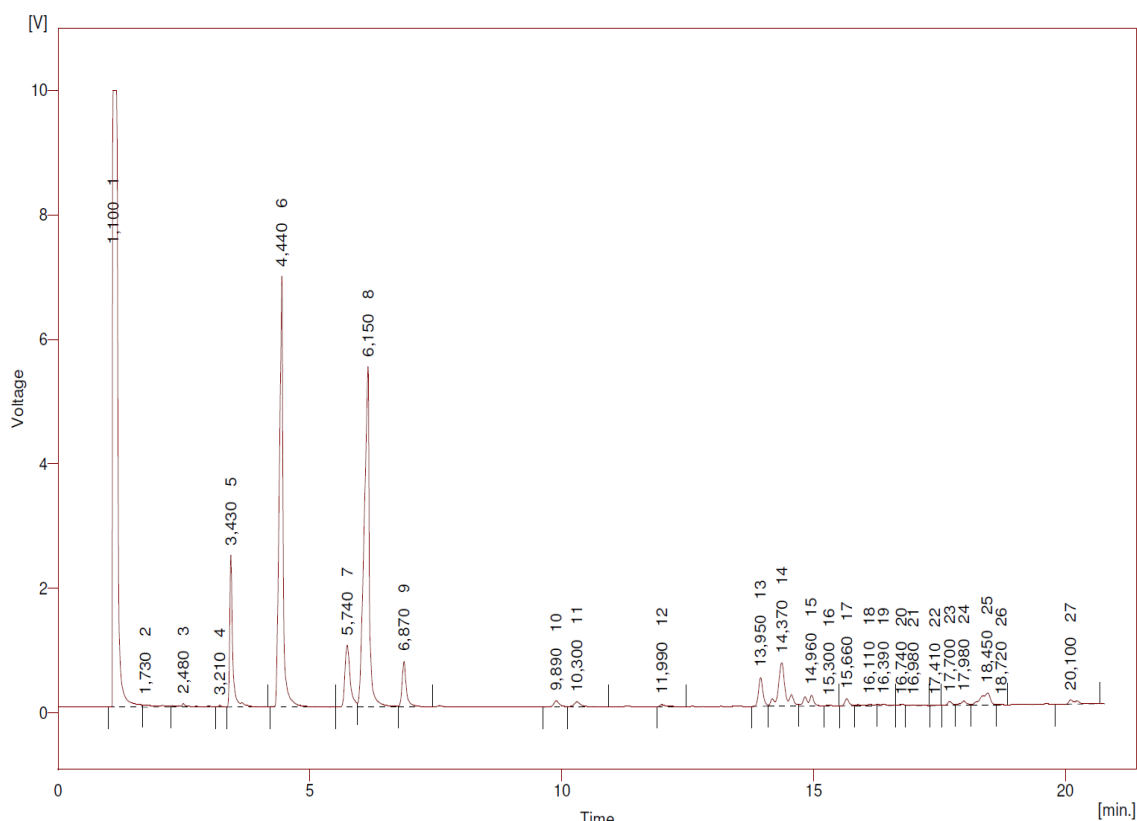


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,100	70166,244	9906,508	44,3	39,6	0,12
1,750	448,395	41,304	0,3	0,2	0,22
2,070	403,002	28,973	0,3	0,1	0,28
2,250	249,066	32,352	0,2	0,1	0,19
2,480	437,786	56,348	0,3	0,2	0,06
3,420	6658,516	1484,668	4,2	5,9	0,06
4,440	37931,795	7229,847	23,9	28,9	0,08
5,720	5404,727	827,324	3,4	3,3	0,10
6,090	20849,806	3283,978	13,2	13,1	0,10
6,850	3585,675	597,980	2,3	2,4	0,09
7,560	163,124	22,431	0,1	0,1	0,11
8,190	254,423	36,562	0,2	0,1	0,11
9,870	602,742	71,943	0,4	0,3	0,12
10,290	447,194	42,587	0,3	0,2	0,15
10,990	2,796	0,662	0,0	0,0	0,08
11,270	157,173	8,459	0,1	0,0	0,25
13,930	3032,585	492,773	1,9	2,0	0,11
14,320	3649,046	360,413	2,3	1,4	0,13
14,570	442,234	92,236	0,3	0,4	0,05
14,810	111,105	20,048	0,1	0,1	0,12
14,940	208,143	25,756	0,1	0,1	0,11
15,280	46,476	6,221	0,0	0,0	0,12
15,650	656,767	103,071	0,4	0,4	0,10
15,870	76,564	13,520	0,0	0,1	0,10
16,100	71,169	11,884	0,0	0,0	0,08
16,260	164,400	20,771	0,1	0,1	0,12
16,380	199,755	23,701	0,1	0,1	0,13
16,730	188,276	16,089	0,1	0,1	0,12
17,400	17,935	2,723	0,0	0,0	0,12
17,690	223,080	38,816	0,1	0,2	0,10
17,980	275,307	32,235	0,2	0,1	0,14
18,350	1374,451	97,832	0,9	0,4	0,23
Total	158499,757	25029,916	100,0	100,0	

Figura C 12- Cromatogramas da terceira injeção para o biodiesel não estabilizado a uma temperatura entre 95° e 105°C

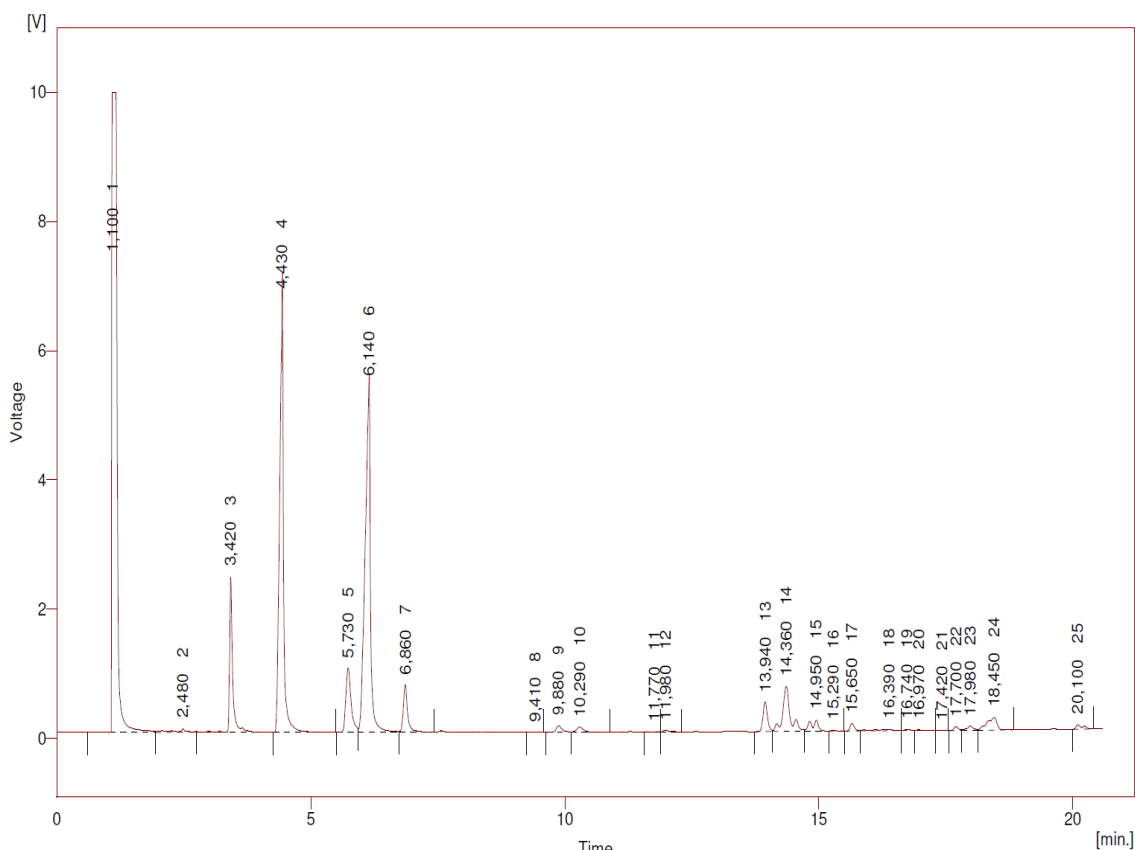
Nas figuras C 13, C 14 e C 15 encontra-se os cromatogramas obtidos para as diferentes injeções efectuadas para o biodiesel estabilizado com PG a uma temperatura entre 95° e 105°C durante 65 dias.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,100	70318,439	9906,720	37,2	34,5	0,12
1,730	795,157	35,901	0,4	0,1	0,48
2,480	776,027	58,728	0,4	0,2	0,06
3,210	121,379	24,217	0,1	0,1	0,06
3,430	9917,192	2441,021	5,2	8,5	0,06
4,440	36596,420	6917,383	19,4	24,1	0,09
5,740	7146,090	993,116	3,9	3,5	0,12
6,150	39330,620	5465,033	20,8	19,0	0,11
6,870	4365,492	730,178	2,9	2,5	0,09
9,890	774,884	95,311	0,4	0,3	0,13
10,300	771,862	78,435	0,4	0,3	0,14
11,990	241,997	29,597	0,1	0,1	0,12
13,950	2799,012	461,043	1,5	1,6	0,10
14,370	7156,237	696,892	3,8	2,4	0,13
14,960	1878,286	172,609	1,0	0,6	0,10
15,300	108,235	15,619	0,1	0,1	0,11
15,660	689,302	114,359	0,4	0,4	0,10
16,110	300,241	19,525	0,2	0,1	0,14
16,390	242,568	21,675	0,1	0,1	0,19
16,740	111,913	18,190	0,1	0,1	0,12
16,980	104,411	8,836	0,1	0,0	0,11
17,410	12,535	2,022	0,0	0,0	0,12
17,700	376,818	64,468	0,2	0,2	0,10
17,980	597,052	67,430	0,3	0,2	0,13
18,450	2580,799	194,049	1,4	0,7	0,22
18,720	87,955	10,559	0,0	0,0	0,15
20,100	858,521	72,192	0,5	0,3	0,22
Total	189059,444	28715,107	100,0	100,0	

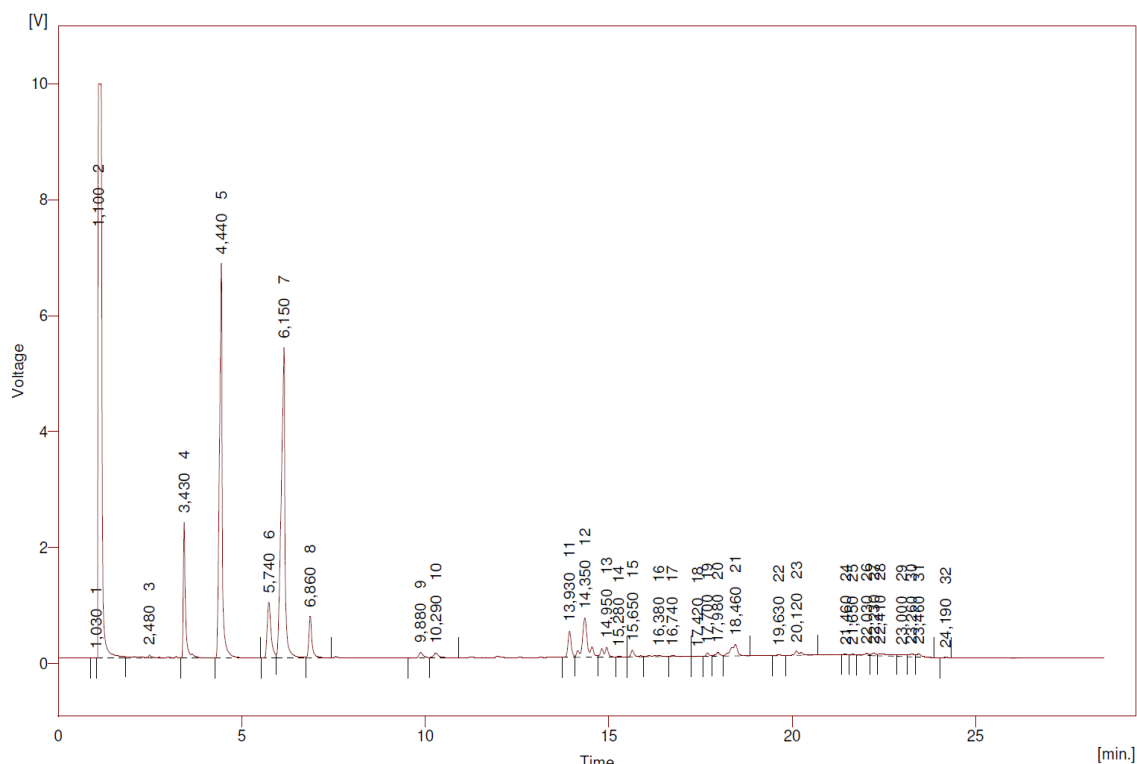
Figura C 13- Cromatogramas da primeira injeção para o biodiesel estabilizado com PG a uma temperatura entre 95° e 105°C



Time
Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,100	71251,528	9905,859	37,5	35,0	0,12
2,480	904,840	57,749	0,5	0,2	0,06
3,420	10430,380	2405,340	5,5	8,5	0,07
4,430	36847,923	6692,674	19,4	23,7	0,08
5,730	7187,008	992,480	3,8	3,5	0,11
6,140	39538,186	5349,744	20,8	18,9	0,11
6,860	4349,101	734,580	2,3	2,6	0,09
9,410	20,487	2,861	0,0	0,0	0,12
9,880	793,851	99,427	0,4	0,4	0,13
10,290	788,854	80,163	0,4	0,3	0,14
11,770	24,080	2,753	0,0	0,0	0,13
11,980	217,154	28,648	0,1	0,1	0,12
13,940	2804,684	456,648	1,5	1,6	0,11
14,360	7183,498	699,739	3,8	2,5	0,13
14,950	1841,772	171,609	1,0	0,6	0,10
15,290	91,764	14,681	0,0	0,1	0,11
15,650	699,894	116,620	0,4	0,4	0,10
16,390	572,306	23,146	0,3	0,1	0,23
16,740	150,970	19,076	0,1	0,1	0,13
16,970	168,715	13,463	0,1	0,0	0,23
17,420	11,769	1,735	0,0	0,0	0,18
17,700	371,229	63,386	0,2	0,2	0,10
17,980	606,951	69,122	0,3	0,2	0,12
18,450	2748,594	197,572	1,4	0,7	0,22
20,100	626,719	67,365	0,3	0,2	0,10
Total	190232,258	28266,238	100,0	100,0	

Figura C 14- Cromatograma da segunda injeção para o biodiesel estabilizado com PG a uma temperatura entre 95° e 105°C

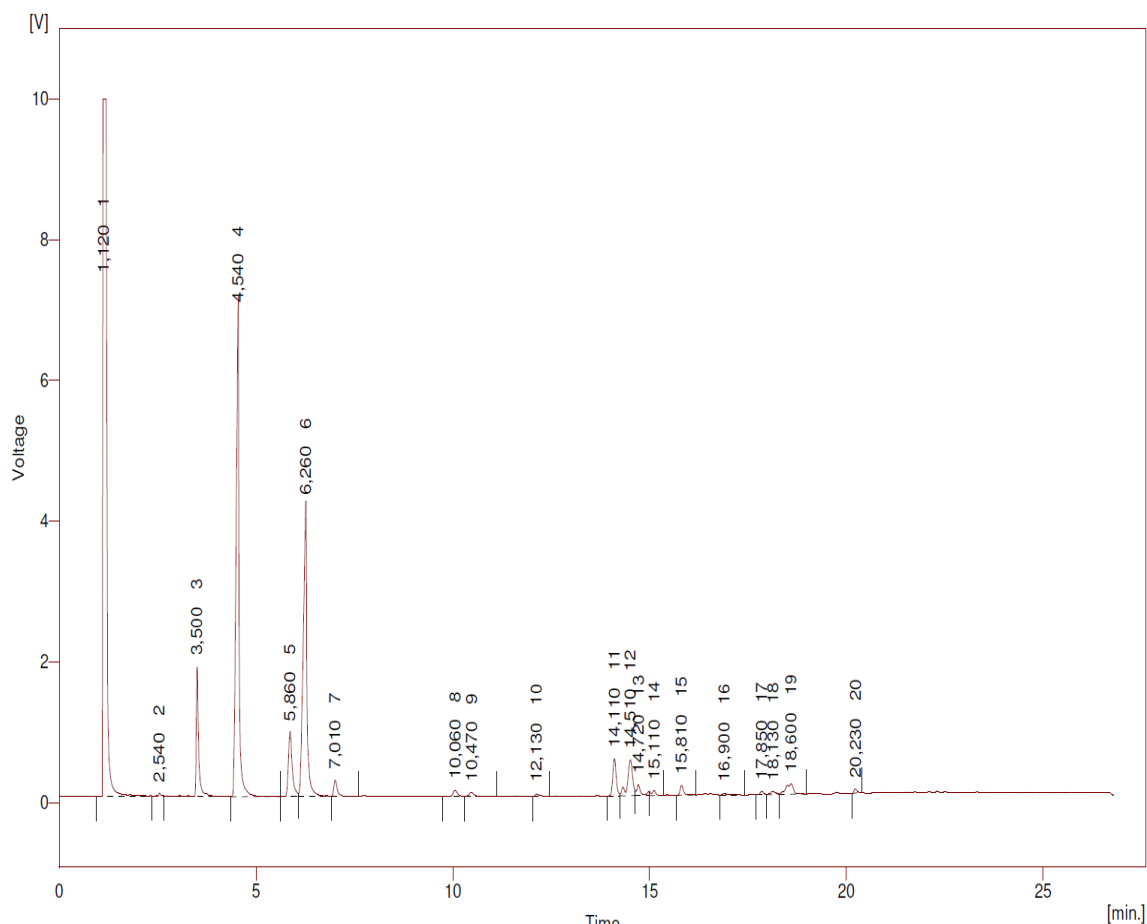


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,030	6,697	1,039	0,0	0,0	0,08
1,100	72335,993	9905,061	37,5	34,8	0,12
2,480	1439,851	55,769	0,7	0,2	0,06
3,430	9919,293	2341,779	5,1	8,2	0,06
4,440	36151,434	6809,451	18,7	23,9	0,09
5,740	7040,819	960,718	3,7	3,4	0,12
6,150	38708,358	5352,802	20,1	18,8	0,12
6,860	4262,050	715,780	2,2	2,5	0,09
9,880	789,345	95,876	0,4	0,3	0,12
10,290	832,855	78,741	0,4	0,3	0,15
13,930	2760,092	451,054	1,4	1,6	0,10
14,350	7024,148	674,303	3,6	2,4	0,13
14,950	1815,990	165,178	0,9	0,6	0,10
15,280	112,459	15,632	0,1	0,1	0,12
15,650	800,776	112,667	0,4	0,4	0,10
16,380	475,093	22,910	0,2	0,1	0,24
16,740	232,954	19,267	0,1	0,1	0,14
17,420	41,134	3,501	0,0	0,0	0,22
17,700	345,522	59,223	0,2	0,2	0,10
17,980	512,993	62,285	0,3	0,2	0,12
18,460	2623,809	194,904	1,4	0,7	0,21
19,630	157,925	19,127	0,1	0,1	0,12
20,120	864,303	71,639	0,4	0,3	0,12
21,460	62,423	11,820	0,0	0,0	0,09
21,650	86,414	14,131	0,0	0,0	0,10
22,030	349,603	33,922	0,2	0,1	0,17
22,230	364,500	46,218	0,2	0,2	0,17
22,410	975,234	37,246	0,5	0,1	0,53
23,000	553,993	34,557	0,3	0,1	0,28
23,260	579,964	47,202	0,3	0,2	0,23
23,460	589,925	50,736	0,3	0,2	0,17
24,190	82,781	12,539	0,0	0,0	0,10
Total	192696,728	28477,074	100,0	100,0	

Figura C 15- Cromatograma da terceira injeção para o biodiesel estabilizado com PG a uma temperatura entre 95° e 105°C

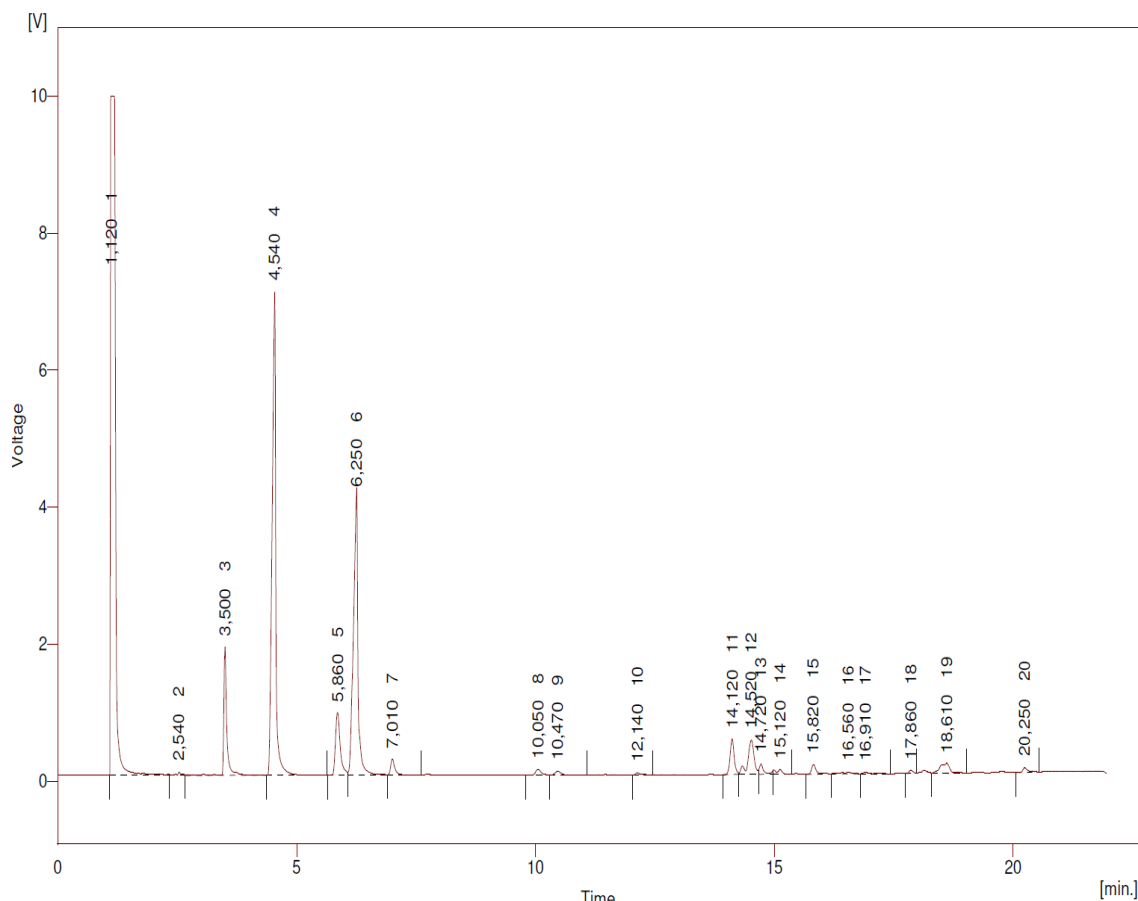
Nas figuras C 16, C 17 e C 18 encontra-se os cromatogramas obtidos para as diferentes injeções efectuadas para o biodiesel estabilizado com EG a uma temperatura entre 95° e 105°C durante 65 dias.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,120	70858,055	9912,987	42,3	38,3	0,11
2,540	334,389	54,612	0,2	0,2	0,06
3,500	8216,106	1839,319	4,9	7,1	0,07
4,540	37194,485	6858,031	22,2	26,5	0,09
5,860	6313,795	919,167	3,8	3,6	0,11
6,260	28072,977	4126,307	16,7	16,0	0,10
7,010	1514,836	236,270	0,9	0,9	0,09
10,060	718,447	88,600	0,4	0,3	0,12
10,470	565,307	58,498	0,3	0,2	0,13
12,130	238,451	32,217	0,1	0,1	0,10
14,110	3156,504	528,088	1,9	2,0	0,10
14,510	4491,632	511,886	2,7	2,0	0,13
14,720	1282,938	148,094	0,8	0,6	0,11
15,110	563,650	70,042	0,3	0,3	0,09
15,810	913,620	139,729	0,5	0,5	0,10
16,900	227,327	20,421	0,1	0,1	0,12
17,850	294,493	50,656	0,2	0,2	0,09
18,130	426,497	49,532	0,3	0,2	0,12
18,600	1988,956	149,954	1,2	0,6	0,22
20,230	318,151	58,757	0,2	0,2	0,09
Total	167690,615	25853,166	100,0	100,0	

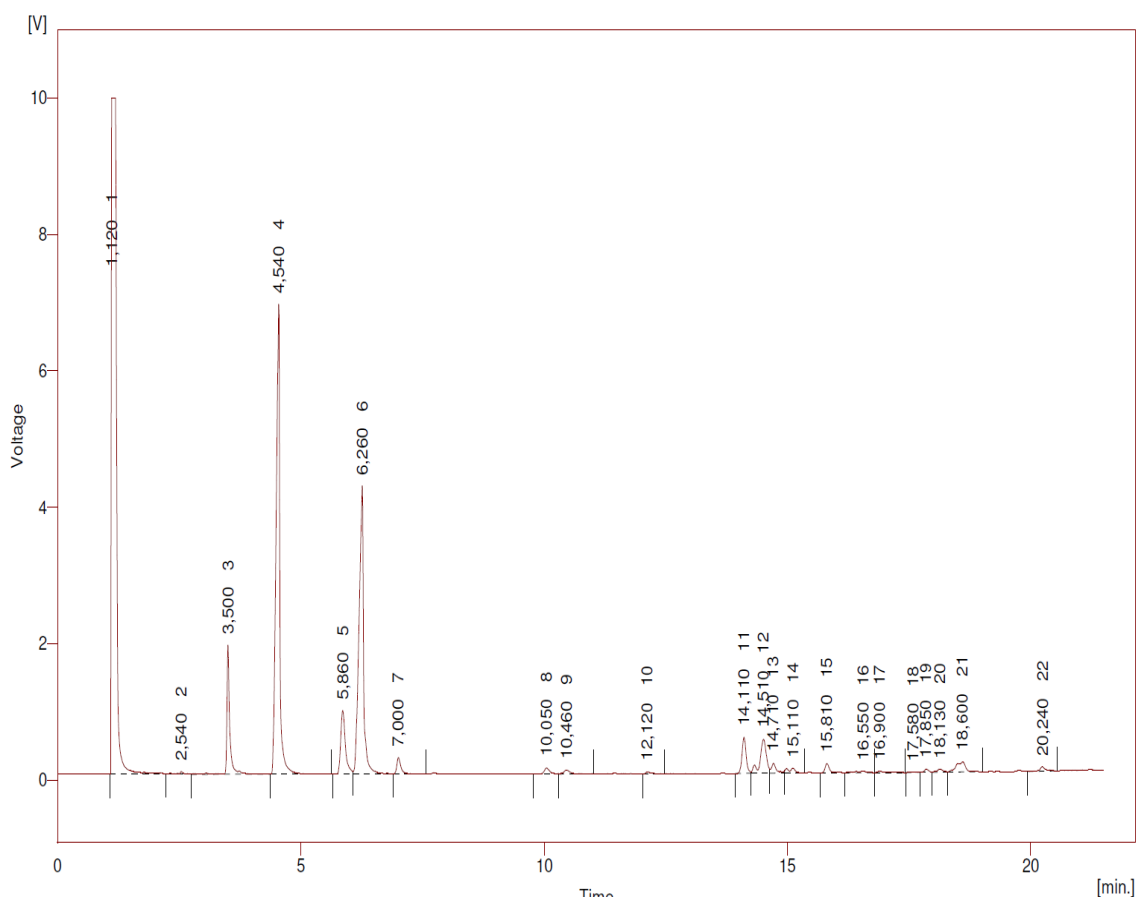
Figura C 16- Cromatograma da primeira injeção para o biodiesel estabilizado com EG a uma temperatura entre 95° e 105°C



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,120	70839,432	9913,080	42,4	38,2	0,12
2,540	341,343	48,112	0,2	0,2	0,06
3,500	8072,372	1877,026	4,8	7,2	0,06
4,540	36806,292	7048,774	22,0	27,2	0,08
5,860	6284,355	916,352	3,8	3,5	0,10
6,250	27825,073	4053,926	16,7	15,6	0,11
7,010	1568,256	240,651	0,9	0,9	0,10
10,050	719,208	86,623	0,4	0,3	0,12
10,470	552,071	56,310	0,3	0,2	0,13
12,140	231,842	30,947	0,1	0,1	0,11
14,120	3135,353	523,542	1,9	2,0	0,10
14,520	4605,142	503,581	2,8	1,9	0,13
14,720	1000,605	146,646	0,6	0,6	0,10
15,120	662,287	70,738	0,4	0,3	0,09
15,820	987,637	141,407	0,6	0,5	0,09
16,560	453,213	24,689	0,3	0,1	0,24
16,910	241,173	21,084	0,1	0,1	0,13
17,860	241,742	46,157	0,1	0,2	0,09
18,610	1898,230	139,198	1,1	0,5	0,22
20,250	512,209	65,312	0,3	0,3	0,11
Total	166977,833	25954,157	100,0	100,0	

Figura C 17- Cromatogramas da segunda injeção para o biodiesel estabilizado com EG a uma temperatura entre 95° e 105°C

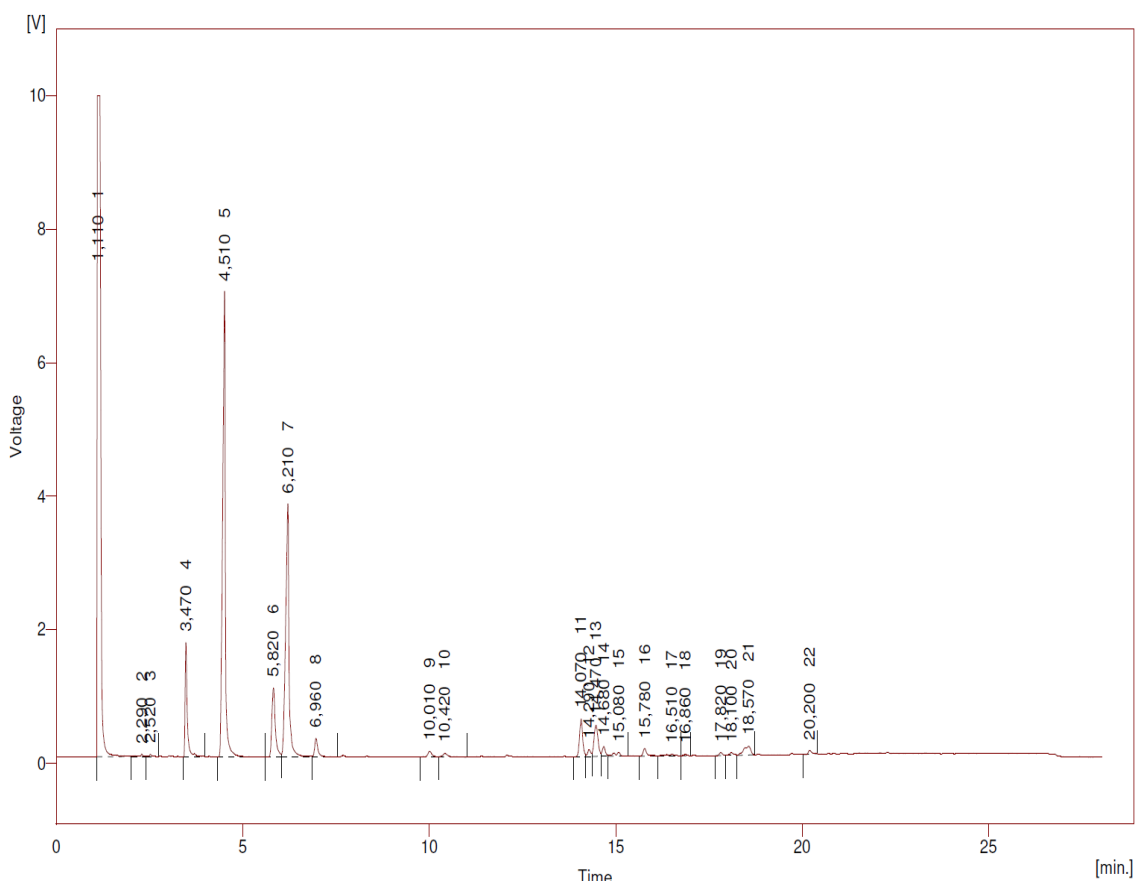


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,120	72506,748	9911,854	43,0	38,0	0,12
2,540	406,216	42,495	0,2	0,2	0,05
3,500	7886,858	1892,765	4,7	7,3	0,06
4,540	36622,849	6885,667	21,7	26,4	0,09
5,860	6259,043	935,378	3,7	3,6	0,10
6,260	27654,069	4224,526	16,4	16,2	0,10
7,000	1506,892	242,884	0,9	0,9	0,09
10,050	722,879	89,538	0,4	0,3	0,11
10,460	574,299	57,486	0,3	0,2	0,14
12,120	230,477	30,859	0,1	0,1	0,10
14,110	3096,199	528,550	1,8	2,0	0,10
14,510	4469,187	497,337	2,7	1,9	0,13
14,710	1012,163	143,334	0,6	0,6	0,10
15,110	736,008	70,835	0,4	0,3	0,10
15,810	947,004	139,634	0,6	0,5	0,09
16,550	414,038	23,946	0,2	0,1	0,13
16,900	215,792	19,422	0,1	0,1	0,12
17,580	42,545	4,971	0,0	0,0	0,17
17,850	290,420	48,674	0,2	0,2	0,10
18,130	417,704	49,947	0,2	0,2	0,12
18,600	2003,571	146,193	1,2	0,6	0,22
20,240	549,057	65,730	0,3	0,3	0,11
Total	168564,016	26052,023	100,0	100,0	

Figura C 18- Cromatograma da terceira injeção para o biodiesel estabilizado com EG a uma temperatura entre 95° e 105°C

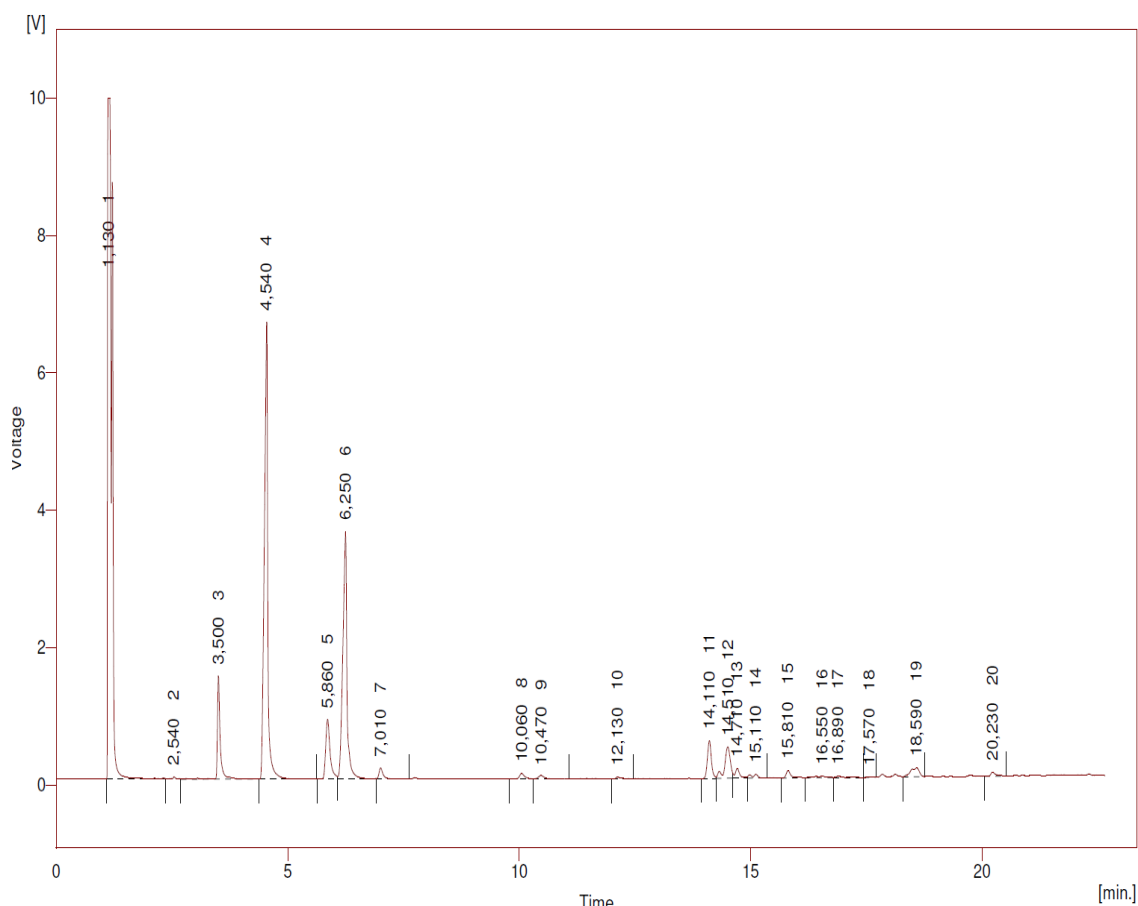
Nas figuras C 19, C 20, C 21 e C 22 encontra-se os cromatogramas obtidos para as diferentes injeções efectuadas para o biodiesel estabilizado com AG a uma temperatura entre 95° e 105°C durante 65 dias.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,110	64347,744	9901,343	41,9	38,6	0,11
2,290	215,126	37,002	0,1	0,1	0,05
2,520	152,641	32,475	0,1	0,1	0,05
3,470	6692,704	1707,198	4,4	6,7	0,06
4,510	35315,702	6970,055	23,0	27,2	0,08
5,820	6664,469	1034,499	4,3	4,0	0,10
6,210	24101,254	3790,305	15,7	14,8	0,10
6,960	1741,819	279,162	1,1	1,1	0,09
10,010	667,707	84,862	0,4	0,3	0,11
10,420	522,058	51,927	0,3	0,2	0,14
14,070	3242,540	560,418	2,1	2,2	0,10
14,290	632,376	103,985	0,4	0,4	0,10
14,470	3504,118	467,276	2,3	1,8	0,13
14,680	872,062	145,437	0,6	0,6	0,10
15,080	687,827	59,099	0,4	0,2	0,09
15,780	816,353	114,172	0,5	0,4	0,10
16,510	405,969	22,534	0,3	0,1	0,25
16,860	122,925	19,029	0,1	0,1	0,12
17,820	268,129	47,134	0,2	0,2	0,10
18,100	331,818	41,995	0,2	0,2	0,12
18,570	1727,276	130,410	1,1	0,5	0,23
20,200	381,481	58,970	0,2	0,2	0,10
Total	153414,099	25659,287	100,0	100,0	

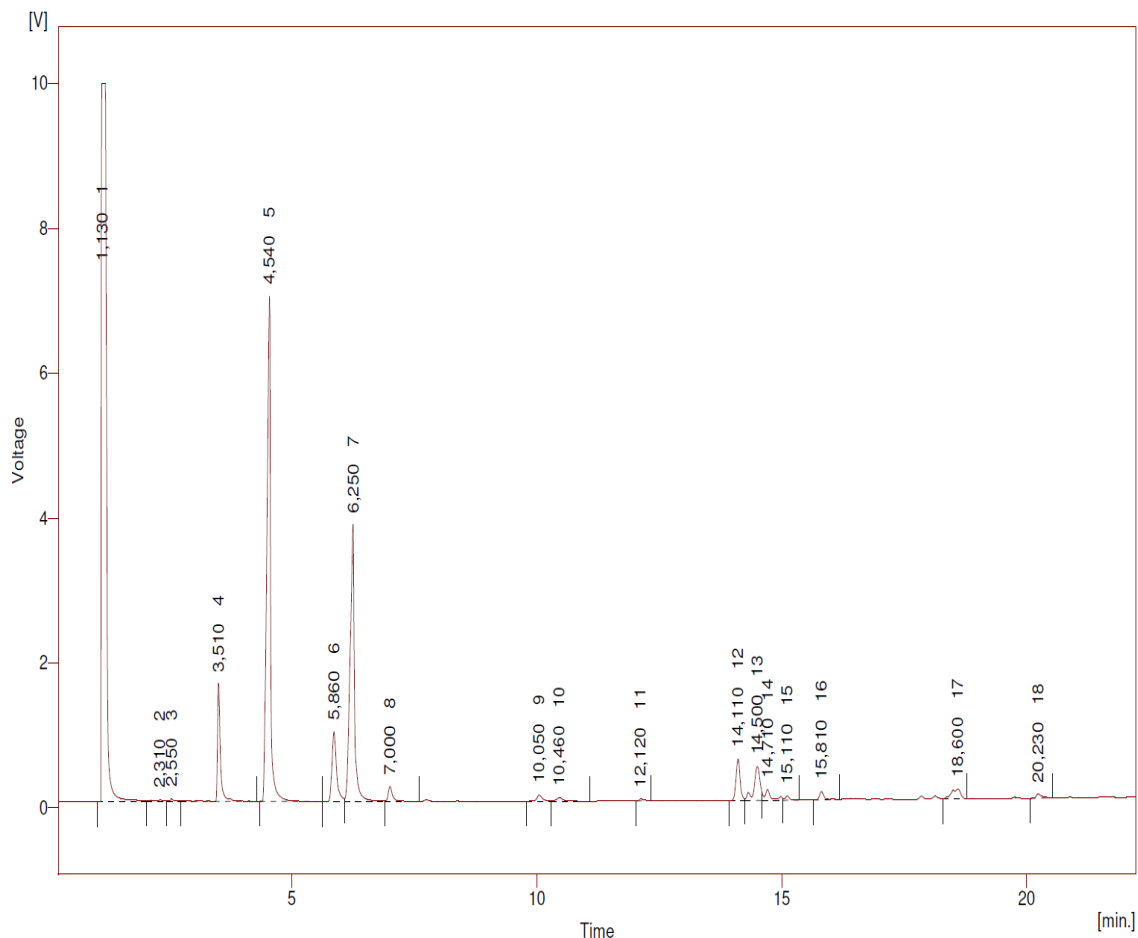
Figura C 19- Cromatograma da primeira injeção para o biodiesel estabilizado com AG a uma temperatura entre 95° e 105°C



Result Table - Calculation Method Uncai

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,130	66600,611	9915,521	44,1	40,5	0,09
2,540	229,458	34,743	0,2	0,1	0,06
3,500	6456,393	1503,611	4,3	6,1	0,06
4,540	34431,406	6656,170	22,8	27,2	0,09
5,860	5744,019	870,256	3,8	3,6	0,11
6,250	22555,487	3603,194	14,9	14,7	0,10
7,010	1052,961	162,771	0,7	0,7	0,09
10,060	646,628	79,372	0,4	0,3	0,12
10,470	481,764	49,122	0,3	0,2	0,13
12,130	196,022	25,575	0,1	0,1	0,10
14,110	3246,335	554,166	2,2	2,3	0,10
14,510	3949,799	456,326	2,6	1,9	0,13
14,710	1039,667	143,324	0,7	0,6	0,10
15,110	556,910	53,862	0,4	0,2	0,10
15,810	810,028	108,736	0,5	0,4	0,11
16,550	463,279	24,521	0,3	0,1	0,25
16,890	252,149	21,415	0,2	0,1	0,13
17,570	21,419	3,060	0,0	0,0	0,17
18,590	1682,263	127,160	1,1	0,5	0,22
20,230	464,413	60,663	0,3	0,2	0,10
Total	150881,009	24453,571	100,0	100,0	

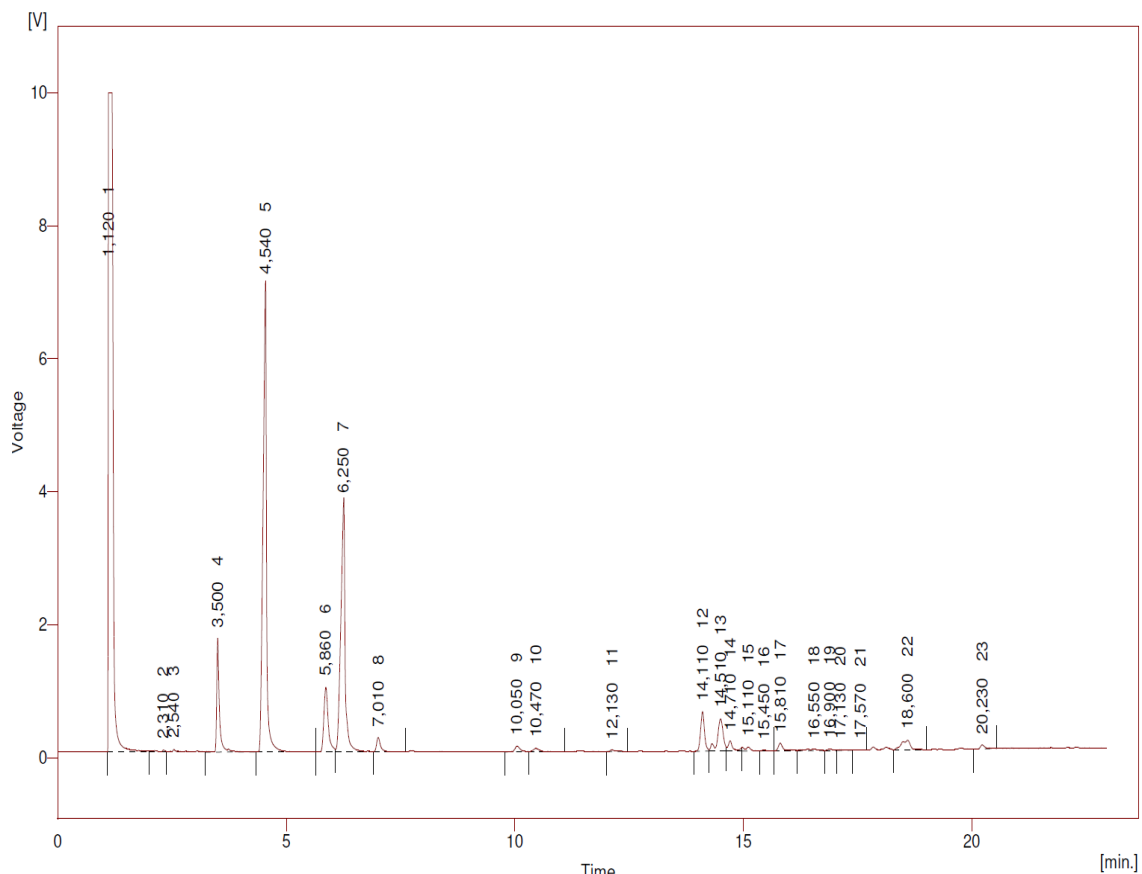
Figura C 20- Cromatograma da segunda injeção para o biodiesel estabilizado com AG a uma temperatura entre 95° e 105°C



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,130	70989,632	9915,876	44,5	39,2	0,12
2,310	316,418	28,353	0,2	0,1	0,06
2,550	231,651	37,055	0,1	0,1	0,06
3,510	6940,666	1620,563	4,3	6,4	0,06
4,540	36170,700	6975,252	22,7	27,6	0,09
5,860	6241,171	963,241	3,9	3,8	0,10
6,250	23960,408	3829,926	15,0	15,1	0,10
7,000	1291,004	208,533	0,8	0,8	0,09
10,050	677,553	85,436	0,4	0,3	0,12
10,460	504,942	51,189	0,3	0,2	0,14
12,120	156,887	25,491	0,1	0,1	0,09
14,110	3370,411	576,970	2,1	2,3	0,10
14,500	4019,641	472,051	2,5	1,9	0,13
14,710	1398,781	153,168	0,9	0,6	0,10
15,110	379,500	58,653	0,2	0,2	0,10
15,810	778,769	117,649	0,5	0,5	0,10
18,600	1738,943	134,233	1,1	0,5	0,22
20,230	504,791	61,704	0,3	0,2	0,12
Total	159665,868	25315,344	100,0	100,0	

Figura C 21- Cromatograma da terceira injeção para o biodiesel estabilizado com AG a uma temperatura entre 95° e 105°C



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,120	70429,775	9914,879	43,2	38,9	0,12
2,310	366,793	33,148	0,2	0,1	0,07
2,540	574,352	41,069	0,4	0,2	0,06
3,500	7065,207	1713,177	4,3	6,7	0,06
4,540	37128,359	7030,638	22,8	27,6	0,09
5,860	6470,156	969,865	4,0	3,8	0,11
6,250	24577,751	3724,403	15,1	14,6	0,11
7,010	1368,744	218,957	0,8	0,9	0,09
10,050	696,881	85,653	0,4	0,3	0,12
10,470	520,940	51,049	0,3	0,2	0,14
12,130	212,043	27,782	0,1	0,1	0,10
14,110	3448,948	597,479	2,1	2,3	0,10
14,510	4268,721	486,911	2,6	1,9	0,13
14,710	1173,122	153,430	0,7	0,6	0,10
15,110	592,721	62,871	0,4	0,2	0,10
15,450	84,567	11,493	0,1	0,0	0,11
15,810	835,776	115,924	0,5	0,5	0,10
16,550	433,239	23,677	0,3	0,1	0,25
16,900	156,137	20,788	0,1	0,1	0,13
17,130	82,190	9,951	0,1	0,0	0,10
17,570	20,759	2,712	0,0	0,0	0,11
18,600	1917,437	143,209	1,2	0,6	0,22
20,230	477,789	63,675	0,3	0,2	0,10
Total	162902,406	25502,740	100,0	100,0	

Figura C 22- Cromatograma da quarta injeção para o biodiesel estabilizado com AG a uma temperatura entre 95° e 105°C