



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
CENTRO INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E AMBIENTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E AMBIENTE**

LUIZ CARLOS SIMÕES SOARES JÚNIOR

**DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS,
GORDURAS E DO BIODIESEL BASEADA EM
PROPRIEDADES ÓTICAS E ATMOSFERA OXIDANTE**

Salvador
2016

LUIZ CARLOS SIMÕES SOARES JÚNIOR

**DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS,
GORDURAS E DO BIODIESEL BASEADA EM
PROPRIEDADES ÓTICAS E ATMOSFERA OXIDANTE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente, do Centro Interdisciplinar em Energia e Ambiente, da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Energia e Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres
Co-orientador: Prof. Dr. Iuri Muniz Pepe

Salvador
2016

Sistema de Bibliotecas - UFBA

Soares Júnior, L. C. S..

Determinação da estabilidade oxidativa de óleos, gorduras e do biodiesel baseada em propriedades óticas e atmosfera oxidante / Luiz Carlos Simões Soares Júnior – Salvador, 2016.

91p.: il.

Orientador: Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres.

Co-orientador: Prof. Dr. Iuri Muniz Pepe.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia, Centro Interdisciplinar em Energia e Ambiente, Salvador, 2016.

1. Estabilidade Oxidativa. 2. Biodiesel. 3. Oxidação. I. Torres, Ednildo Andrade. II. Pepe, Iuri Muniz. III. Universidade Federal da Bahia. Centro Interdisciplinar em Energia e Ambiente. IV. Título.

CDD – 665.54

TERMO DE APROVAÇÃO

LUIZ CARLOS SIMÕES SOARES JÚNIOR

“DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS, GORDURAS E DO BIODIESEL BASEADA EM PROPRIEDADES ÓTICAS E ATMOSFERA OXIDANTE”.

Tese aprovada como requisito para obtenção do grau de Doutor em Ciências, Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Iuri Muniz Pepe

Doutorado em Física Nuclear pelo Université Catholique de Louvain, Bélgica(1995).

Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres

Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade de Estadual de Campinas – UNICAMP. Brasil (1999).

Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa Neto

Doutorado em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil(2002).

Profa. Dra. Lilian Lefol Nani Guarieiro

Doutorado em Química pela Universidade Federal da Bahia, Brasil(2010).

Prof. Dr. Daniel Maurice Grosjean

Doutorado em Doctorat es-Sciences, Chimie Organique Physique pelo Université Paris Diderot, França(1972).

Profa. Dra. Carine Tondo Alves

Doutorado em Engenharia Industrial pela Universidade Federal da Bahia, Brasil(2012).

Salvador, 05 de agosto de 2016

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha família e amigos por sempre terem acreditado no meu sucesso, em especial a minha esposa Lorena, que sempre foi paciente comigo durante esse longo período de formação.

À UFRB, em especial aos meus amigos Gildeberto, Acbal e Vitor Pinheiro que me forneceram o apoio necessário para que eu pudesse conciliar as atividades de docência na instituição e o projeto de doutoramento.

Ao Laboratório de Propriedades Óticas, em especial ao prof. Iuri, por ter acreditado no meu projeto de tese e fornecido toda a infraestrutura necessária para realização do mesmo.

Ao programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente.

Ao CNPq pela bolsa de apoio.

Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa.

—ALBERT EINSTEIN

Soares Júnior, L. C. S.. Determinação da estabilidade oxidativa de óleos, gorduras e do biodiesel baseada em propriedades óticas e atmosfera oxidante. 91 pp. il. 2016. Tese (Doutorado)-Centro Interdisciplinar em Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016

RESUMO

O interesse pelo uso de biodiesel enquanto fonte energética tem crescido nos últimos anos, apesar deste ser utilizado como combustível há muitos anos. Um dos grandes desafios para utilização desse biocombustível é garantir que ele chegue ao mercado dentro das especificações. Dentre os parâmetros que são avaliados, um deles ainda representa um limitante, a estabilidade oxidativa. O biodiesel oxidado apresenta elevação da sua acidez, viscosidade, corrosividade e a formação de compostos indesejáveis, como polímeros e depósitos, que podem ocasionar problemas nos motores. A norma brasileira, assim como a européia, define que para um combustível estar apto à comercialização, quando submetido ao ensaio acelerado Rancimat, na temperatura de 110°C , sob a ação de um fluxo de ar de 10 L/h, deve apresentar uma estabilidade oxidativa mínima de 6 horas. Apesar de amplamente difundidos, os resultados deste método ainda suscitam vários questionamentos. Neste trabalho são propostas três novas metodologias para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel, dos óleos e das gorduras. A primeira delas se baseia na medida dos espectros de absorção no visível, estes espectros são coletados enquanto a amostra é submetida à oxidação forçada. A segunda técnica baseia-se no monitoramento da foto-oxidação por medidas de espectroscopia de transmissão. A última utiliza o ozônio como agente potencializador do processo oxidativo, o ozônio é administrado às amostras durante as medidas realizadas pelo método Rancimat. As técnicas desenvolvidas foram comparadas ao método Rancimat e demonstraram ser capazes de fornecer resultados confiáveis, utilizando-se de uma metodologia mais simples e barata de análise.

Palavras-chave: Estabilidade Oxidativa, Biodiesel, Oxidação, Rancidez, Ozonólise

Soares Júnior, L. C. S.. Determining the oxidative stability of oil, fats and biodiesel based in optical properties and oxidative atmosphere. 91 pp. il. 2016. thesis(PHD)- CIENAM (Interdisciplinary Center in Energy and Environment), Federal University of Bahia, Salvador, 2016

ABSTRACT

Interest in the use of biodiesel as an energy source has grown in recent years, despite this being used as fuel for many years. One of the great challenges for the use of biofuels is to ensure that it reaches the market within specifications. Among the evaluated parameters, one of them is still a limiting, oxidative stability. The biodiesel oxidation increases its acidity, viscosity, corrosiveness and formation of undesirable compounds, such as polymers and deposits, which may cause problems in the engines. The Brazilian standard, as well as the European, defines that a fuel is able for commercialization if, when subjected to the Rancimat accelerated test at a temperature of 110°C under the action of an air flow of 10 L/h, it provides a minimum oxidative stability of 6 hours. Although widespread, the results of this method still raises many questions. This paper proposes three new methodologies for determining the oxidative stability of biodiesel, oils and fats. The first relies on measurement of absorption spectra in the visible, these spectra are collected while the sample is subjected to forced oxidation. The second technique relies on the photooxidation by monitoring the transmission spectroscopy measurements. The latter uses ozone as potentiating agent of oxidative process, ozone is administered to samples during the measurements performed by the Rancimat method. The techniques developed were compared to the Rancimat method and they has shown to be able to provide reliable results, using a simpler and cheaper method of analysis.

Keywords: Oxidative Stability, Biodiesel, Oxidation, Rancidity, Ozonolysis

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	JUSTIFICATIVA	3
1.2	OBJETIVO	4
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1	OXIDAÇÃO DO BIODIESEL E PRODUTOS DE OXIDAÇÃO	7
2.2	FATORES QUE AFETAM A OXIDAÇÃO	10
2.3	PROBLEMAS ASSOCIADOS AO USO DE BIODIESEL OXIDADO	12
2.4	MÉTODOS PARA ANÁLISE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL	14
2.4.1	Método PetroOXY – ASTM D 7545	14
2.4.2	Método Rancimat - EN14112	15
2.4.3	Análise utilizando propriedades Óticas	17
2.4.4	Absorção de luz UV-Vis	17
2.4.5	Fluorescência	19
2.5	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO	20
2.5.1	Análise por RMN $1H^+$	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	PLANEJAMENTO FATORIAL APLICADO ÀS MEDIDAS PELO MÉTODO RANCIMAT	22
3.2	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS OXIDADAS	23
3.3	ANÁLISE PELO MÉTODO RANCIMAT	25
3.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO VISÍVEL	25
3.5	BANCADA DE OXIDAÇÃO COM MEDIDA DE ESPECTROSCOPIA NO VISÍVEL ...	25
3.5.1	Bancada simplificada de absorção baseada em LED e fotodiodo	27
3.6	OXIDAÇÃO FORÇADA POR RADIAÇÃO UV	30
3.6.1	Espectroscopia de transmissão por irradiação de ultravioleta do óleo de soja ..	34
3.7	ADIÇÃO DE OZÔNIO ÀS MEDIDAS RANCIMAT	35
3.7.1	Potencial oxidante do ozônio	36
3.7.2	Oxidação por ozônio no Rancimat	37
3.7.3	Uso de Ozônio durante as medidas no Rancimat	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1	ANÁLISE DO BIODIESEL NO RANCIMAT – PLANEJAMENTO FATORIAL	39

4.2	ANÁLISE DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS À OXIDAÇÃO TÉRMICA CONTROLADA	40
4.3	ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO	42
4.3.1	Bancada de espectroscopia no visível.....	45
4.3.2	Bancada utilizando um LED como fonte de Luz.....	49
4.3.3	Bancada simplificada de análise baseada em diodo emissor de luz.....	51
4.4	ANÁLISE UTILIZANDO RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA COMO AGENTE OXIDANTE.	52
4.4.1	Resultados da espectroscopia de transmissão por irradiação no ultravioleta ...	57
4.5	POTÊNCIAL OXIDANTE DO OZÔNIO	61
4.5.1	Oxidação por ozônio no Rancimat	62
4.5.2	Uso de Ozônio durante as medidas no Rancimat.....	63
5	CONCLUSÕES	71
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
A	ANEXO I	82
B	ANEXO II.....	87
C	ANEXO III.....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Modelo da reação de transesterificação.	6
Figura 2	Estrutura de uma cadeia do ácido linoléico e um isômero com arranjo conjugado de insaturações.	8
Figura 3	Exemplo do mecanismo radicalar da reação de oxidação que ocorre em óleos, gorduras e derivados.	9
Figura 4	Esquema da reação de ozonólise de alcenos.	11
Figura 5	Perfil de gráfico gerado durante a análise do biodiesel utilizando o método PetroOXY.	15
Figura 6	Esquema básico de funcionamento do Rancimat para o teste de oxidação acelerada.	16
Figura 7	Gráfico ilustrativo da predição do prazo de validade baseado em extrapolar da estabilidade à temperatura ambiente.	16
Figura 8	Diagrama dos orbitais atômicos do tipo σ e π	18
Figura 9	Processo de oxidação controlada do biodiesel em béquer submetido a agitação mecânica e fluxo de ar.	24
Figura 10	Bancada de oxidação forçada com medida online de espectroscopia de transmissão no visível.	27
Figura 11	Interface de aquisição de dados desenvolvida para controlar a potência do LED, condicionar e digitalizar os sinais dos fotodiodos e controlar a vazão de ar da bancada de medida de oxidação por transmitância.	28
Figura 12	Diagrama de oxidação por absorção. 1–Resistência de Aquecimento; 2–Fonte de Luz(LED); 3–Detector de Luz; 4–Bloco de aquecimento; 5–Tubo de reação; 6–Tubo de injeção de gases; 7–Sensor de pressão; 8–Distribuidor de gás; 9–Bomba; 10–Filtro molecular; 11–Filtro de partículas.	29
Figura 13	Bancada de oxidação forçada com medida online de transmissão utilizando um Led como fonte de luz e um fotodiodo como detector.	30
Figura 14	Bancada de oxidação forçada por radiação ultravioleta.	31
Figura 15	Distribuição espectral de irradiância da lâmpada OSRAM® modelo HNS® PURITEC® G23.	31
Figura 16	Irradiância da lâmpada OSRAM® modelo HNS® PURITEC® G23 em função da distância.	32
Figura 17	Potência da lâmpada OSRAM® modelo HNS® PURITEC® G23 em função da distância.	32

Figura 18	Bancada de oxidação forçada UV com medida online de transmissão no visível. 1-Fonte de luz UV, 2-Placa de Petri, 3-Fibra ótica, 4-Espectrômetro OceanOptics.	34
Figura 19	Diagrama experimental utilizado para avaliar o potencial oxidante do ozônio. 1-Circuito temporizador, 2-Gerador de ozônio, 3-Pulmão (kitassato), 4-Metrohm Rancimat.	36
Figura 20	Diagrama experimental utilizado para medida de oxidação por ozônio monitorada pelo equipamento Rancimat. 1-Circuito temporizador, 2-Gerador de ozônio, 3-Pulmão (kitassato), 4-Metrohm Rancimat.	37
Figura 21	Diagrama experimental utilizado para medida do efeito da adição de ozônio às medidas de rancidez pelo método rancimat. 1-Circuito temporizador, 2-Gerador de ozônio, 3-Pulmão (kitassato), 4-Metrohm Rancimat.	38
Figura 22	Índice de acidez e peróxido do óleo de soja oxidado.	41
Figura 23	Amostras de óleo de soja coletadas em diferentes estágios de oxidação.	42
Figura 24	Espectroscopia do biodiesel em função do tempo de oxidação.	43
Figura 25	Valores máximos de absorção para os espectros de oxidação do biodiesel de soja.	43
Figura 26	Espectros de absorção para o óleo de soja em função do tempo de oxidação forçada.	44
Figura 27	Valores máximos de absorção para os espectros de oxidação do óleo de soja.	44
Figura 28	Espectro de transmissão do óleo de soja em função do tempo.	45
Figura 29	Espectros de absorção em função do tempo, com relação à amostra com zero hora de oxidação forçada.	46
Figura 30	Máximo dos espectros de absorção em função do tempo, com relação à amostra com zero hora de oxidação forçada.	46
Figura 31	Espectro de transmissão óleos e sebo em função do tempo de oxidação forçada.	47
Figura 32	Transmissão de luz pelos óleos e sebo para o comprimento de onda de 483 nm em função do tempo de oxidação forçada.	48
Figura 33	Espectro transmissão de luz do biodiesel em função do tempo de oxidação forçada para uma fonte luz LED.	49
Figura 34	Espectro de absorção de luz do biodiesel em função do tempo de oxidação forçada para uma fonte luz LED.	50
Figura 35	Absorção do biodiesel de soja para 483 nm em função do tempo de oxidação forçada.	50
Figura 36	Medida de transmissão para o biodiesel de soja, realizada em duplicata, oxidado a 120°C.	51
Figura 37	Comparação entre os tempos de prateleira previstos pelo Rancimat (vermelho) e a bancada LED (azul), com suas respectivas incertezas em faixas tracejadas.	52
Figura 38	Espectro da lâmpada OSRAM® modelo HNS® PURITEC® G23 obtido com o espectrômetro OceanOptics.	53
Figura 39	Período de indução em função do tempo de oxidação forçada por UV.	53

Figura 40	PI da amostra de óleo de soja em função da quantidade de amostra exposta ao UV por 1 hora.	55
Figura 41	Redução percentual do PI da amostra de óleo de soja em função da massa quando comparado à amostra não exposta ao UV.	55
Figura 42	PI da amostra de óleo de soja em função da distância à fonte de luz de amostras expostas ao UV por 1 hora.	56
Figura 43	Espectro de transmissão para amostras de óleo de soja na região entre 480 e 510 nm irradiada por radiação UV.	57
Figura 44	Espectro de transmissão para amostras de Canola na região entre 345 e 380 nm irradiada por radiação UV.	58
Figura 45	Máximos de transmissão em 495nm para o óleo de soja.	58
Figura 46	Máximos de transmissão em 370 nm para canola.	59
Figura 47	Variação na transmitância do óleo de milho e canola em 495nm.	60
Figura 48	Relação entre o mínimo de transmissão e a quantidade de amostra para o óleo de soja.	60
Figura 49	Relação entre o tempo de exposição ao ozônio e o IP para o óleo de soja.	61
Figura 50	Redução percentual do PI da amostra de óleo de soja em função da exposição da amostra ao ozônio.	62
Figura 51	Medida da condutividade da água durante a oxidação por ozônio da amostra de óleo de soja mantida à temperatura ambiente.	63
Figura 52	Dependência entre a redução do PI em função da concentração de ozônio para o óleo de soja.	64
Figura 53	Tempo de prateleira para as concentrações de ozônio de 0%, 6,7%, 12,5%, 25%, 37,5% e 50% para o óleo de soja.	66
Figura 54	Projeção do período de indução a 25°C para diferentes concentrações de ozônio durante a análise.	67
Figura 55	Redução percentual do PI em função da temperatura e concentração de ozônio para o óleo de soja.	68
Figura 56	Redução percentual do PI em função da concentração de ozônio na amostra de óleo de soja.	68
Figura 57	Coeficientes a e b em função da temperatura de medida para a redução percentual do PI em função da concentração de ozônio na amostra de óleo de soja.	69
Figura 58	Circuito temporizador.	82
Figura 59	Projeto - Bloco de aquecimento.	87
Figura 60	Projeto - Bloco de alumínio.	88
Figura 61	Projeto - Placa isolante - base.	88
Figura 62	Projeto - Placa isolante - lateral.	89
Figura 63	Projeto - Placa isolante - topo.	89
Figura 64	Projeto - Sistema de Condicionamento de Sinal.	90
Figura 65	Projeto - Sistema de aquisição de dados.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 2	Média de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel de diferentes matérias-primas (%).	7
Tabela 3	Propriedades do biodiesel e biodiesel oxidado por ozônio.	12
Tabela 4	Limites de temperatura, vazão e massa de amostra utilizados no planejamento de dois níveis.	23
Tabela 5	Planejamento do conjunto de testes realizados utilizando radiação UV.	33
Tabela 6	Planejamento das amostras preparadas por irradiação UV com o objetivo de avaliar o seu potencial.	33
Tabela 7	Conjunto de medidas realizadas utilizando radiação UV.	34
Tabela 8	Planejamento de medidas realizadas para avaliar o efeito da adição de ozônio às medidas realizadas no Rancimat.	38
Tabela 9	Matriz com os resultados obtidos para cada condição do planejamento fatorial.	39
Tabela 10	Estimativa dos efeitos de cada um dos fatores, bem como suas intercessões, no modelo de planejamento fatorial e sua significância.	40
Tabela 11	Varição das propriedades do biodiesel em função do tempo de oxidação forçada.	41
Tabela 12	Período de indução determinados pelo método rancimat em duplicata para os óleos e sebo.	48
Tabela 13	Mínimo de transmissão para óleos e sebo, comparado ao PI obtido no Rancimat.	49
Tabela 14	Tabela com os valores medidos de PI e os coeficientes do ajuste linear para as amostras submetidas à oxidação forçada por UV.	54
Tabela 15	Redução percentual do período de indução para a amostra de óleo de soja pela exposição ao UV.	54
Tabela 16	Parâmetros do ajuste exponencial aos dados da redução percentual do PI da amostra de óleo de soja em função da massa quando comparado à amostra não exposta ao UV.	56
Tabela 17	Coefficientes do ajuste da equação 5 aos pontos.	62
Tabela 18	PI da amostra de óleo de soja em função da temperatura e concentração de ozônio.	64
Tabela 19	Coefficientes do ajuste da dependência entre a redução do PI em função da concentração de ozônio.	65
Tabela 20	Coefficientes do ajuste linear para o tempo de prateleira.	66

Tabela 21	Redução percentual do PI do óleo de soja em função da temperatura e concentração de ozônio.....	67
Tabela 22	Coefficientes a e b do ajuste da função sigmóide e seus respectivos desvios absolutos.	69
Tabela 23	Comparativo entre PI medido e calculado para uma concentração de ozônio de 20%.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS

Al	Alumínio
ANP	Agencia Nacional do Petróleo
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B20	Diesel com 20% de biodiesel
C	Carbono
Cu	Cobre
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
DG	Diglicerídeos
Fe	Ferro
FT-IR	Infravermelho por transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared</i>)
H	Hidrogênio
HC	Hidrocarboneto
KOH	Hidróxido de Potássio
LED	Diodo emissor de luz (<i>Light emitting diode</i>)
LPH	Litros por hora
ME	Ésteres metílicos
MG	Monoglicerídeos
Mg	Magnésio
MLR	Regressão Linear Múltipla (<i>inglês Multiple Linear Regression</i>)
N	Nitrogênio
Ni	Níquel
NO _x	Monóxido e Dióxido de nitrogênio
O	Oxigênio
OSI	Índice de Estabilidade Oxidativa (<i>Oxidative Stabilit Index</i>)
PCA	análise de componentes principais (<i>principal component analysis</i>)
PCR	(<i>Principal component regression</i>)
PI	Período de Indução
PLS	Regressão em mínimos quadrados parciais
ppm	Parte por milhão
RMN	Ressonância magnética nuclear
Sn	Estanho
SN	Material Particulado (<i>Smokenumber</i>)
SPA	Algoritmo das projeções sucessivas
SW	Escalonado (<i>Stepwise</i>)

TG	Triglicerídeos
USB	Barramento serial universal (<i>Universal Serial Bus</i>)
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta e Visível
t_{on}	Tempo que o gerador de ozônio permanece ligado
t_{off}	Tempo que o gerador de ozônio permanece desligado

LISTA DE SÍMBOLOS

m	Metros
π	Orbital atômico π
σ	Orbital atômico σ
h	Horas
g	Gramas
kJ	KiloJoule
mm	Milimetro
mg	Miligramma
Pa	Pascal
L	Litro
λ	Comprimento de onda
nm	Nanometro
mL	Mililitro
cm	Centimetro
W	Watts
μm	Micrometro
μS	Microsiemens

1 INTRODUÇÃO

A crise do petróleo de 1973 fez o mundo perceber que o petróleo era um bem esgotável, dando partida a diversas iniciativas em busca de outras fontes de energia, dentre elas os biocombustíveis.

Os óleos vegetais aparecem como uma alternativa de substituição ao diesel mineral em motores de ignição por compressão, sendo o seu uso testado inicialmente pelo próprio Rudolf Diesel no final do século XIX. Essa possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa, tendo em vista o aspecto ambiental, a proximidade da produção, por ser renovável e permitir a redução da dependência de importação de petróleo e contribuir com a redução dos gases de efeito estufa. Apesar das vantagens elencadas, dificuldades operacionais para a injeção direta deste combustível no motor são um entrave à sua utilização sem a modificação do mesmo.

O Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais que, mediados pela presença de um catalisador, reagem quimicamente com um álcool, normalmente etílico ou metílico. Desse processo químico resulta um combustível de alta qualidade que substitui o óleo diesel fóssil sem necessidade de modificação do motor e glicerina.

No Brasil, o estudo dos biocombustíveis teve seu início com o programa proálcool em 1975. Durante esse programa o governo chegou a cobrir cerca de 80% dos investimentos fixos de destilarias a base de cana-de-açúcar e até 90% de destilarias à base de outras matérias-primas como a mandioca, sorgo sacarino, babaçu, dentre outros (TAVORA, 2011). Quanto à parte agrícola, os financiamentos chegaram até 100% do valor do orçamento. Esse esforço fez com que o uso de biocombustível chegasse a abastecer 85% da frota de veículos leves novos do Brasil em meados dos anos 80 (NUNES, 2007).

Enquanto o governo brasileiro investia esforços no programa proálcool, que incentivava o uso de álcool etílico como combustível, a Comunidade Econômica Européia investia, com sucesso, na pesquisa de outros biocombustíveis como o biodiesel de canola, matéria-prima abundante na Europa. Já na Malásia e nos Estados Unidos as pesquisas concentravam-se em combustíveis a base de óleo de palma e milho, respectivamente.

As primeiras investidas de produção de biodiesel no Brasil datam dos anos 40, mas, somente nos anos 70 foi proposto um programa nacional para desenvolvimento desses biocombustíveis, que, no entanto, não se tornaram economicamente viáveis (RAMOS; WILHELM, 2005). No Laboratório da Escola Politécnica da UFBA, em 1983 foram realizados os primeiros testes com óleo de dendê in natura em um motor monocilíndrico, coordenado pelo professor Ednildo A. Torres, e posteriormente, várias publicações foram realizadas com esse tipo de matéria-prima. Segundo relatos no Programa Nacional de Óleos Vegetais (INDUSTRIAL, 1985), em meados dos anos 80 foram realizados testes em caminhões e tratores abastecidos com mistura de biodiesel em diesel na proporção 30% e também puro. E, no dia 30 de outubro de 2002 o Ministério da Ciência e Tecnologia criou o programa brasileiro de biodiesel. A Lei n 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira definindo este como: “biocombustível: combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil” (CAMARA, 2005).

O biodiesel é uma fonte de energia renovável produzida a partir de óleo de origem vegetal ou animal que polui menos que o diesel, pois não apresenta em sua composição enxofre, um dos causadores da chuva ácida (SOUZA et al., 2005). Apesar do grande potencial agrícola, a implantação e consolidação de um grande programa de uso do biodiesel, ainda esbarra em limitantes tecnológicos, agronômicos e de infraestrutura (PINTO et al., 2005).

A principal diferença entre o diesel e o biodiesel deve-se à estrutura das moléculas. O diesel é constituído por hidrocarbonetos com cadeias variando entre 8 e 21 átomos de carbono (COLLINS, 2007), enquanto o biodiesel é constituído por ésteres com cadeias que variam de doze a vinte e quatro átomos de carbonos (NETO et al., 2000), que apresentam ligações saturadas e insaturadas, dependendo do tipo de óleo ou gordura utilizado (STAMATELOS, 1997). As ligações insaturadas presentes no biodiesel são susceptíveis a auto-oxidação, ou rancificação. A rancificação oxidativa normalmente não ocorre com ésteres saturados, pois a formação de radicais livres é energeticamente desfavorável, já na presença de ligações duplas diminui a energia necessária para ruptura das ligações C-H viabilizando sua oxidação (KNOTHE, 2006). Como relatado por Kapilan, Babu e Reddy (2009) e Tang et al. (2008) a oxidação é causada pela reação do oxigênio atmosférico com os ésteres insaturados do biodiesel, sendo acelerada por fatores como: alta temperatura de operação, exposição à radiação e contato com metais. Além da presença de umidade que favorece reações de hidrólise e conseqüentemente a oxidação.

Como relatado por Bondioli et al. (2003), são observadas alterações de qualidade do biodiesel e misturas ao longo da estocagem, este combustível pode sofrer elevação da sua acidez,

viscosidade, corrosividade e a formação de produtos indesejáveis, como polímeros e depósitos. São comuns relatos dos inconvenientes gerados aos sistemas de injeção de combustível pela utilização de biodiesel oxidado.

Os métodos espectroscópicos têm se mostrado adequados e precisos para a análise da qualidade do biodiesel. FT-IR (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier) é empregada como uma técnica de análise moderna para detectar a conversão do biodiesel, pois é um método de detecção rápida e fácil (O'DONNELL et al., 2013). Espectroscopia na região UV-Vis (ultravioleta e visível) está se tornando rapidamente uma técnica comum para fornecer dados analíticos sobre a degradação do biodiesel.

Da experiência fica claro a dificuldade técnica e o tempo investido quando do uso do método Rancimat para determinar a estabilidade oxidativa de óleos, gorduras e biodiesel. Para solucionar este problema este trabalho se propõe a avaliar o potencial de três novas metodologias visando o aumento da eficiência na determinação do período de indução:

i) Avaliação por espectroscopia de transmissão de luz durante a oxidação termicamente acelerada. Para tanto baseou-se na hipótese de que as amostras sofrem variações nos seus índices de absorção de luz visível durante a oxidação.

ii) Avaliação por espectroscopia de transmissão de luz durante a foto-oxidação, tendo como base a mesma hipótese do item anterior.

iii) Uso de uma atmosfera rica em ozônio durante a termo-oxidação, baseado na hipótese de que é possível acelerar as medidas realizadas pelo método Rancimat utilizando uma atmosfera oxidante.

1.1 JUSTIFICATIVA

Há relatos principalmente de Institutos de Pesquisas, como o TECPAR, Instituto de Tecnologia do Paraná, (divulgados em comunicação privada) que as medidas de estabilidade oxidativa realizadas pelo método Rancimat têm apresentado grande disparidade nos resultados entre diferentes laboratórios para a mesma amostra e modelo de equipamento. Outro problema apresentado por este método é que para óleos com grande estabilidade oxidativa, como é o caso do óleo de dendê, a medida do tempo de indução pode levar mais de 17 horas (SANTOS, 2010).

Além destes fatores a ANP, Agencia Nacional do Petróleo, estabelece a medida de rancidez como um dos testes padrão para a determinação da qualidade do biodiesel comercializado no país, utilizando o método de ensaio EN14112, presente na resolução ANP n°42/2004. No entanto, atualmente o mercado dispõe de apenas um fabricante de equipamentos para realizar

tal medida segundo a norma, a Metrohm.

A determinação da resistência à oxidação ou estabilidade oxidativa é de fundamental importância para a determinação da qualidade do biocombustível. Apesar de existirem diversos equipamentos e técnicas difundidas no mercado, obter uma medição precisa que permita a previsão e o controle da estabilidade oxidativa do biodiesel, a partir de diferentes matérias-primas, continua a ser um problema desafiador em pesquisa de rancidez (PULLEN; SAEED, 2014). Neste contexto, trabalhos que venham trazer melhorias para este tipo de análise passam a ter relevância. Possibilitando o aumento da confiabilidade dos resultados e redução do tempo de medida, tornando possível o desenvolvimento de novos equipamentos, eventualmente de menor custo.

1.2 OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo propor três novas metodologias para análise da estabilidade oxidativa de óleos, gorduras e biobiesel, baseadas em propriedades ópticas e no uso de ozônio como agente potencializador da oxidação, que tenham menor custo, maior precisão e menor tempo de medida, quando comparadas com o método Racimat.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os efeitos do fluxo de ar, temperatura de medida e massa de amostra na determinação da estabilidade oxidativa de óleos, gorduras e biodiesel de diferentes matrizes;
- Propor uma metodologia para medida de estabilidade oxidativa, mais barata e de mais fácil operação que os disponíveis no mercado baseado na oxidação térmica e monitoramento por espectroscopia de transmissão no visível.
 - Desenvolver uma bancada que possibilite:
 - * aquecer a amostra a uma temperatura controlada;
 - * borbulhar ar na amostra a uma vazão controlada;
 - * realizar medidas de espectroscopia de transmissão.
 - Realizar medidas com diferentes compostos.
 - Comparar os resultados obtidos nesta bancada a aqueles obtidos pelo método Racimat.

- Propor uma metodologia para medida de estabilidade oxidativa baseado na foto-oxidação e monitoramento por espectroscopia de transmissão no visível.
 - Desenvolver uma bancada que permita a foto-oxidação da amostra.
 - Selecionar lâmpada UV mais adequada a esta medida.
 - Realizar medidas para diferentes compostos.
 - Encontrar um fator de correlação entre as medidas de termo-oxidação realizadas pelo método Rancimat e as realizadas por foto-oxidação.
- Propor uma metodologia baseada no uso de ozônio como agente facilitador da termo-oxidação pelo método rancimat afim de reduzir o tempo de medida característico deste método.
 - Avaliar o efeito da concentração de ozônio e da temperatura de medida
 - Correlacionar o ozônio adicionado na medida e o percentual de redução do PI.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os óleos vegetais e as gorduras animais são tipos de lipídios compostos majoritariamente por triacilgliceróis. A unidade fundamental da maioria dos lipídeos são os ácidos graxos que são compostos orgânicos que possuem entre 4 e 24 átomos de carbono. Os glicerídeos do tipo triacilgliceróis provêm da reação entre ácido graxo e o glicerol.

O triacilglicerol é normalmente convertido em biodiesel, éster monoalquílico de cadeia longa, através da reação de transesterificação. Para que esta reação ocorra são necessários: usar óleo vegetal ou gordura animal, um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) e um catalisador (ácido, básico ou enzimático). Um exemplo de reação utilizando o metanol é apresentado na Figura 1.

Figura 1 Modelo da reação de transesterificação.



Fonte: Oliveira et al. (2013)

Durante o processo de transesterificação obtém-se um éster metílico de ácido graxo e glicerina como coproduto, que é removida por decantação. Esta reação reduz a viscosidade do triacilglicerol utilizado como matéria-prima. Os monoésteres adquirem características equivalentes ao óleo diesel podendo ser utilizados em motores ciclo diesel, puros ou em misturas sem nenhuma transformação.

Os ácidos graxos podem ser classificados dependendo do número de duplas ligações na sua cadeia de carbonos como saturado, monoinsaturado e poli-insaturado. Os ácidos saturados não possuem duplas ligações entre átomos de carbono em sua estrutura. Os ácidos monoinsaturados

possuem apenas uma ligação dupla entre átomos de carbono, como exemplo o ácido oléico, enquanto os poli-insaturados possuem mais de uma ligação dupla.

A Tabela 2 apresenta o teor médio de ésteres de ácidos graxos no biodiesel de diferentes matrizes, onde a sigla C18:2 indica que o ácido possui 18 átomos de carbono e duas insaturações. Merece destaque o biodiesel de óleo de soja, que correspondeu a 75% das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil no mês março de 2016 (ANP, 2016). O óleo de soja possui em média em sua composição 24,9% de ácido oléico (C18:1), 53,4% de ácidos linoléico (C18:2) e 4,6% de ácido linolênico (C18:3) com uma, duas e três insaturações respectivamente.

Tabela 2 Média de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel de diferentes matérias-primas (%)

Biodiesel	C14:0	C16:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Outros
Soja	0,1	10,5	0,1	0,0	2,0	24,9	53,4	4,6	4,6
Canola	0,1	4,8	0,2	0,0	1,3	64,5	20,9	5,2	3,0
Milho	0,0	11,9	0,1	0,0	1,2	35,9	49,3	0,0	1,6
Girassol	0,1	6,6	0,1	0,0	2,9	33,8	55,0	0,2	1,4
Palma	0,9	41,6	0,1	0,1	3,2	41,5	12,0	0,2	0,5
Sebo	3,2	25,2	3,6	1,2	15,7	42,0	0,8	0,6	7,6

Fonte: Oliveira et al. (2013)

O alto grau de insaturações no biodiesel de soja determina a pequena estabilidade oxidativa apresentada por este biocombustível. A baixa estabilidade oxidativa do biodiesel de soja faz com seja necessário o uso de anti-oxidantes, agregando custos ao produto, ou a sua mistura com biodiesel de matrizes com maior estabilidade oxidativa para comercialização. Segundo Relatório Final do Balanço Energético Nacional (ENERGÉTICA, 2014) em 2013 foram utilizados $2.625.558m^3$ de óleo de soja para produção de biodiesel, correspondendo a 69,2% de todo o biodiesel produzido no Brasil, destacando a importância do monitoramento da estabilidade oxidativa deste combustível.

2.1 OXIDAÇÃO DO BODIESEL E PRODUTOS DE OXIDAÇÃO

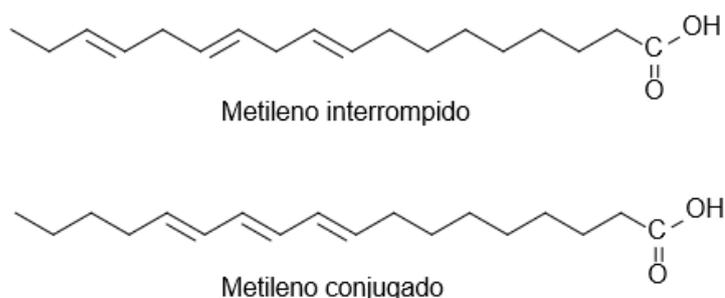
Os caminhos da reação de degradação de ésteres metílicos derivados de óleos de gorduras naturais são determinados pela insaturação oleofínica na cadeia de ácidos graxos (SHAHIDI, 2005). Como a cadeia de ácidos graxos não é alterada durante o processo de transesterificação (SMITH; MARCH, 2007), a degradação química do biodiesel será a mesma que a do óleo ou

gordura do qual ele deriva.

A reatividade química de óleos e ésteres pode ser dividida em instabilidade oxidativa e instabilidade térmica. As duas instabilidades são caracterizadas pela quantidade e configuração das insaturações alceno e sua posição na cadeia de ácidos graxos (WAYNICK, 2005).

As gorduras e óleos vegetais são os ésteres mais comumente encontrados na natureza, que são ésteres de glicerol e de ácidos graxos. Na maioria dos óleos e gorduras naturais, múltiplas insaturações olefínicas ocorrem em uma configuração interrompida de metileno (SHAHIDI, 2005). Essa estrutura é apresentada na Figura 2 em uma estrutura de ácido linoléico comparada a um isômero tendo um arranjo conjugado para a insaturação.

Figura 2 Estrutura de uma cadeia do ácido linoléico e um isômero com arranjo conjugado de insaturações.

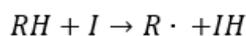


Pode ser destacado que um arranjo conjugado de múltiplas insaturações olefínicas é o arranjo termodinâmico mais estável devido à estabilização parcial transmitida pelo deslocamento do elétron π (CAREY; GIULIANO, 2000).

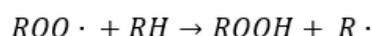
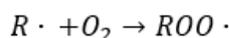
Em meados de 1950 a teoria a respeito da reação de peroxidação foi estabelecida. A peroxidação ocorre através de um conjunto de reações caracterizadas como iniciação, propagação e terminação (SHAHIDI, 2005), fases estas genericamente representadas na Figura 3.

Figura 3 Exemplo do mecanismo radicalar da reação de oxidação que ocorre em óleos, gorduras e derivados.

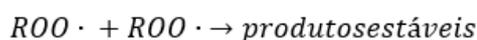
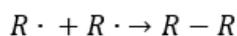
Inicialização:



Propagação:



Terminação



A etapa de inicialização do mecanismo radicalar consiste em remover um átomo de hidrogênio de um átomo de carbono, formando um radical livre de carbono. Se uma molécula de oxigênio estiver presente, a etapa de propagação se inicia, essa molécula reage com o radical livre de carbono formando um radical peróxido, isso ocorre tão rapidamente que não permite que outras reações ocorram com o radical livre de carbono (COSGROVE; CHURCH; PRYOR, 1987). O radical livre de peróxido não é tão reativo quanto o radical livre de carbono, mas ainda assim é suficientemente reativo para rapidamente subtrair outro átomo de hidrogênio de um átomo de carbono formando outro radical de carbono livre e um hidroperóxido. Este novo radical livre pode reagir com uma nova molécula de oxigênio e continuar este ciclo. Esta cadeia termina quando dois radicais de carbono reagem na etapa de finalização.

Durante um período inicial da oxidação, a concentração de ROOH permanece muito baixa até que certo intervalo de tempo se esgote. Este período de tempo é chamado de período de indução e é determinado pela estabilidade oxidativa de óleos de gordura ou do biodiesel e das condições às quais a amostra foi submetida. Quando esse período de indução é atingido, a concentração de ROOH cresce rapidamente, indicando o início do começo do processo global de oxidação.

No diagrama de oxidação descrito na Figura 3, o hidrogênio mais fácil de ser retirado é o que normalmente está envolvido na reação. Átomos de hidrogênio ligados ao carbono na posição alílica, com instauração olefina, são mais facilmente removidos do que o hidrogênio ligado ao carbono não-alílicos ou ao carbono envolvido na instauração olefínica (SHAHIDI, 2005). Este fenômeno está ligado à estabilidade de ressonância transmitida pelo sistema de elétrons π

no grupo olefina adjacente. Carbonos alílicos simultaneamente a dois grupos olefínicos serão extremamente susceptíveis à perda do hidrogênio (WAYNICK, 2005).

À medida que hidroperóxidos são formados, estes se decompõem para formar aldeídos, em estudo de Loury (1972) já chegou a identificar 25 aldeídos durante o processo de oxidação de óleos vegetais. Também já foram identificados álcoois alifáticos, ácido fórmico e formação de ésteres (DEMAN; TIE; DEMAN, 1987). Um aumento na acidez é sempre observado como resultado da oxidação de óleos, gordura e biodiesel, este aumento ocorre pela formação de cadeias de ácidos graxos mais curtas (LOURY, 1972).

À medida que os hidroperóxidos se decompõem, ligações entre cadeias de ácidos graxos podem ocorrer formando elementos com maior peso molecular, polimerização, tendo como resultado o aumento da viscosidade do óleo (KORUS; MOUSETIS; LLOYD, 1982).

2.2 FATORES QUE AFETAM A OXIDAÇÃO

A presença das insaturações, ou seja, ligações duplas na estrutura química predispõem o biodiesel à auto-oxidação, além disso, alguns fatores externos podem colaborar acelerando o processo oxidativo (YANG et al., 2013). Há mais de 70 anos é conhecido o efeito catalizador de certos metais como Fe, Ni, Sn e Cu sobre a oxidação dos óleos (KING; ROSCHEN; IRWIN, 1933). Dentre os metais o cobre é conhecido por gerar o pior efeito, um trabalho de Knothe e Dunn (2003) mostrou que mesmo uma concentração de 70 ppm deste metal foi capaz de aumentar a oxidação. Este efeito foi verificado através do monitoramento da concentração de oxigênio na parte superior do recipiente contendo o óleo misturado aos íons metálicos.

Aquino et al. (2012) avaliaram o efeito dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel após 5 dias de exposição, sob três condições: luz ambiente à temperatura ambiente, escuro à temperatura ambiente e escuro à temperatura de $55^{\circ}C$; foi observado que para as três condições a estabilidade oxidativa caiu de 7 para 0,05 h.

Óleos e ésteres de ácidos graxos apresentam, invariavelmente, a presença de alguns ácidos graxos livres, decorrentes de reações de hidrólise ocorridas durante o processo de extração, estes ácidos têm um efeito oxidante sobre o óleo. Miyashita e Takagi (1986) compararam a oxidação dos ácidos oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3) com os seus ésteres metílicos correspondentes, o estudo mostrou que os ácidos livres se apresentaram muito mais instáveis que seus ésteres correspondentes.

O tamanho do grupo alcoólico utilizado para produzir o biodiesel de um dado óleo pode afetar a estabilidade oxidativa do monoéster resultante. Como apresentado por Stamatelos

(1997), o éster etílico de soja apresentou valores menores de produtos de oxidação quando comparado ao éster metílico de soja. O éster etílico também apresentou um período de indução maior que o éster metílico quando submetido ao teste ASTM D525. À medida em que o grupamento alcoólico passa de metil para butil, também aumenta sua estabilidade oxidativa.

Óleos vegetais crus normalmente apresentam antioxidantes, como tocoferol (KAMAL-ELDIN; APPELQVIST, 1996). Dependendo do processo de refino estes antioxidantes podem ou não estar presentes no óleo final, foi verificado em (SHERWIN, 1978) a presença de 500-1000 ppm de tocoferol após o refino.

O processo oxidativo de óleos e ésteres pode ser acelerado pela exposição à luz ultravioleta, a chamada de foto-oxidação. Na foto-oxidação o oxigênio ataca diretamente o carbono olefínico (SHAHIDI, 2005).

A foto-oxidação é um mecanismo que ocorre naturalmente em sistemas lipídicos devido à presença de foto-sensibilizadores ou cromóforos, que tem a capacidade de capturar e concentrar energia luminosa (SILVA, 2014). Oxidação de óleos é iniciada e progride na presença da clorofila, os cloróforos atuam como foto-sensibilizadores para iniciar a oxidação de oxigênio singleto (JUNG et al., 2015), que absorve luz muito rapidamente, em picossegundos, e retornam ao estado fundamental liberando energia na forma de luz (fluorescência) e calor (CHOE; MIN, 2006). Essa reação resulta na formação de compostos hidroperóxidos diferentes dos observados na ausência de luz, e que por degradação posterior origina aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos.

A reação de oxidação dos alcenos na presença de ozônio é chamada de ozonólise. Durante a reação as ligações múltiplas do tipo C=C são substituídas por ligações duplas com o oxigênio (oxidação). Os alcenos podem oxidar formando álcoois, aldeídos ou cetonas, ou ácidos carboxílicos. Um diagrama desta reação é apresentado na Figura 4. Na presença de água ocorre a hidrólise dos anidridos gerando ácidos carboxílicos, como no diagrama da Figura 4. A reação de ozonólise promove um aumento da acidez, índice de peróxido e da viscosidade de óleos (SADOWSKA et al., 2008).

Figura 4 Esquema da reação de ozonólise de alcenos.



Como relatado por Xu et al. (2011), que utilizaram um gerador de ozônio para oxidar o biodiesel, foi borbulhado 5 gh^{-1} de ozônio durante 10h. Após este período realizaram a análise das amostras obtendo os resultados apresentados na Tabela 3. Foi observado um aumento na

densidade, poder calorífico, viscosidade dinâmica e índice de acidez do óleo. Também foi relatado pelos autores uma alteração na coloração das amostras durante o processo oxidativo passando de um preto para um amarelo avermelhado.

Tabela 3 Propriedades do biodiesel e biodiesel oxidado por ozônio.

Parâmetro	Biodiesel	Biodiesel oxidado
Densidade (g/cm^3)	1,13	1,17
Poder calorífico (kJ/g)	9,5	9,9
Viscosidade dinâmica (mm^2/s)	12,4	14,4
Índice de acidez (mgKOH/g)	45,4	118,4
Teor de água (%)	44,75	43,59
Análise de C (%)	29,1	28,2
Análise de H (%)	7,5	8,0
Análise de O (%)	61,9	62,1
Análise de N (%)	0,5	0,7

Fonte: Xu et al. (2011)

2.3 PROBLEMAS ASSOCIADOS AO USO DE BIODIESEL OXIDADO

À medida que o biodiesel oxida ocorre um incremento na sua acidez e também de sua viscosidade cinética (CANAKCI; MONYEM; GERPEN, 1999). Quando comparado ao diesel o biodiesel tende a ser mais corrosivo, isso se deve à presença de água residual própria ao processo de produção deste biocombustível (SORATE; BHALE, 2013), ou ainda, absorvida ao longo do tempo de armazenamento. Outro coadjuvante do processo de oxidação é o oxigênio presente nas cadeias de ésteres (LIAQUAT et al., 2014). Além disso, durante o processo oxidativo são formados produtos como ácidos fórmico, acético, propiônico e capríco aumentando sua corrosividade (ZULETA et al., 2012).

Fazal, Haseeb e Masjuki (2011) avaliaram o efeito da temperatura na corrosão do aço carbono imerso de maneira estática em biodiesel de palma. Foi observado que a corrosividade aumenta com o aumento da temperatura e a exposição do biodiesel ao aço-carbono acelera seu processo oxidativo. À medida que o biodiesel oxida sua corrosividade ao aço-carbono aumenta, o que também foi observado para o cobre (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2013).

O uso de metais mais leves na fabricação de peças para motores diesel vem crescendo, em

especial Al e Mg, a corrosividade do biodiesel ao alumínio e ao magnésio foi avaliada por Chew et al. (2013), onde o magnésio apresentou uma taxa de corrosividade muito maior que o alumínio, o que inviabiliza a utilização deste metal para componentes que entraram em contato com este combustível.

Em Aquino et al. (2012) foi utilizada a norma ASTM G1-03 para avaliar a corrosividade ao cobre e ao bronze de uma amostra de biodiesel de soja sob três condições de medida: luz ambiente, escuro e escuro a uma temperatura de 55°C. Ao contrário do esperado à temperatura elevada reduziu o processo oxidativo do metal. Além dos componentes que compõem os motores, o revestimento em liga de chumbo, das chapas de aço utilizadas para fabricação de alguns tanques de combustível, é severamente afetado pelo biodiesel (SORATE; BHALE, 2013).

Além da ação corrosiva sobre os metais, devido às suas excelentes propriedades de solventes, o biodiesel pode dissolver elastômeros, dissolvendo os compostos aromáticos, assim como os aditivos destinados a impedir o endurecimento e rachaduras em motores (ZULETA et al., 2012). Foi observado que, após imersão em biodiesel, a resistência à tração, ao alongamento e à dureza da borracha nitrílica e do neoprene foram diminuídos significativamente (ZULETA et al., 2012). Porém, os oligômeros produzidos durante a oxidação do biodiesel podem causar problemas graves, tais como o entupimento de linhas de combustível e incrustações em superfícies em contato com o combustível (FANG; MCCORMICK, 2006).

A formação de depósitos insolúveis depende da temperatura, como observado por Singer e Rühle (2014), estes autores avaliaram a formação desses depósitos durante o processo oxidativo do diesel mineral e da mistura diesel/biodiesel, B20. Neste trabalho as amostras foram inicialmente oxigenadas (oxidadas), posteriormente foram depositadas sobre uma superfície metálica e feita a variação da temperatura. Foi observado que para temperaturas abaixo de 200°C os depósitos formados são completamente solúveis, para temperaturas entre 200 e 300°C a fração de depósitos insolúveis é dependente do tempo de aquecimento e para temperaturas acima de 300°C todos os depósitos formados são completamente insolúveis.

Outro fator crítico com relação ao uso de biodiesel oxidado são as emissões geradas por sua combustão. O perfil de emissões devido ao envelhecimento e a oxidação do biodiesel de soja foi avaliado por Monyem, Gerpen e Canakci (2001), onde as emissões de um motor submetido a cargas de 20% e 100% foram monitoradas. Foi constatado que o biodiesel oxidado gera menor emissão de material particulado (SN), CO e HC, no entanto, apresenta maiores emissões de CO_2 e NO_x .

Em trabalho de Bakeas, Karavalakis e Stournas (2011) foram avaliados os perfis de emissão de diferentes composições de biodiesel. Neste trabalho foi observado maiores índices de material particulado e NO_x para os combustíveis produzidos de óleo residual em perímetro urbano,

o que foi atribuído às altas concentrações de ésteres metílicos oxigenados.

O NO_x é um dos principais causadores de poluição atmosférica, ozônio troposférico e chuva ácida, muitos estudos sugerem prováveis causas para o aumento na produção de ozônio durante a queima de biodiesel oxidado, mas a causa real ainda se encontra sob investigação (İLERI; KOÇAR, 2014).

Mas, não somente problemas estão associados ao biodiesel oxidado, em trabalho recente este combustível foi utilizado como aditivo a misturas ternárias de diesel, biodiesel e etanol. A adição de etanol ao biodiesel tem como grande limitante seu baixo número de cetano, reduzindo assim o número de cetano do combustível final. O biodiesel oxidado, por ser mais oxigenado e possuir número de cetano maior que o biodiesel não oxidado, neste trabalho o número de cetano aumentou em 9,1% após a completa oxidação do combustível (FERREIRA, 2013).

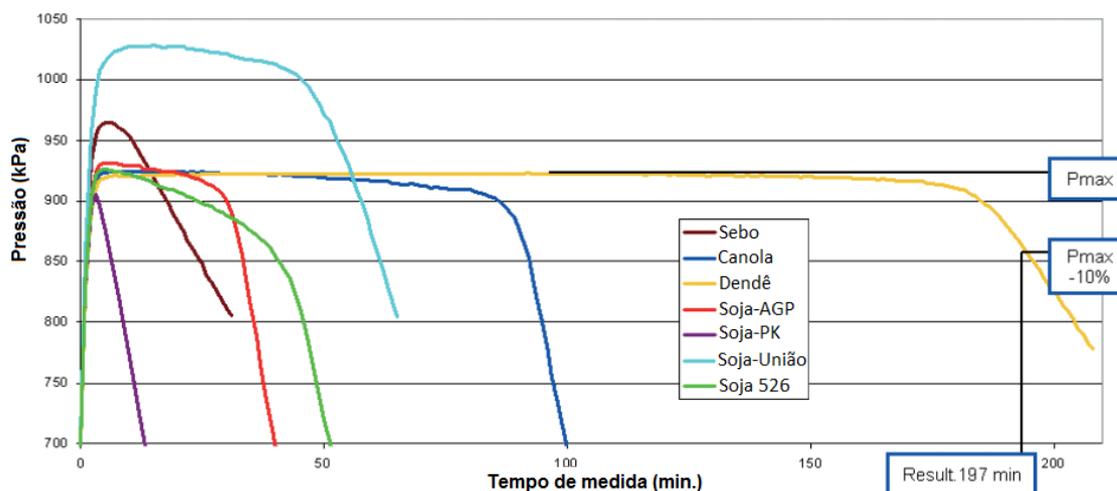
2.4 MÉTODOS PARA ANÁLISE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL

Diversas técnicas vêm sendo utilizadas para determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel, dentre estas, dois métodos merecem destaque o PetroOXY e o Rancimat.

2.4.1 Método PetroOXY – ASTM D 7545

No método PetroOXY, em câmara de ensaio hermeticamente fechada, uma amostra de 5 ml é pressurizada a 700 kPa em uma atmosfera de oxigênio e aquecida a uma temperatura de 140°C. Nestas condições de ensaio inicia-se um processo de envelhecimento artificial muito rápido da amostra, que é medido pelo monitoramento da pressão no interior da câmara. Como observado na Figura 5 durante o aquecimento a pressão na câmara de ensaio sofre um aumento abrupto. Durante a etapa de inicialização o oxigênio presente na câmara é capturado, caracterizado por um gradativo decréscimo na pressão interna. Quando se inicia a fase de propagação da reação de oxidação do biodiesel, observa-se um rápido aumento no consumo de oxigênio, o que proporciona uma queda abrupta na pressão interna da câmara. O tempo necessário para que a queda de pressão ocorra é associado com o período de indução do combustível.

Figura 5 Perfil de gráfico gerado durante a análise do biodiesel utilizando o método PetroOXY.

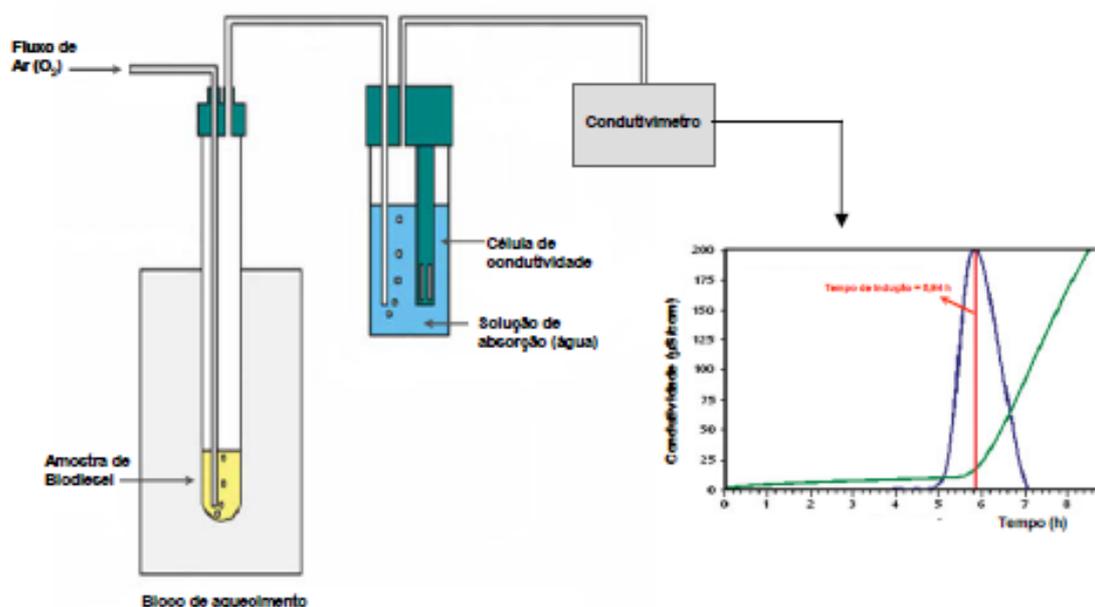


Diferente do método Rancimat os resultados do método PetroOXY incluem todos os produtos de oxidação voláteis e não-voláteis, proporcionando, assim, uma análise completa de estabilidade à oxidação da amostra.

2.4.2 Método Rancimat - EN14112

Hadorn e Zurcher (1974) propuseram um método e equipamento de ensaio acelerado para a determinação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, a este método foi dado o nome Rancimat. Este método consiste em aquecer uma amostra de óleo, à temperatura controlada e borbulhar ar ambiente nesta amostra. Nessas condições haverá uma intensificação na formação dos compostos de oxidação, principalmente do ácido fórmico (ANTONIASSI, 2001). Os compostos voláteis dessa reação são então carregados pelo fluxo de ar borbuhlado na amostra e dissolvidos em uma solução de água deionizada, onde a condutividade da água é monitorada, como apresentado no diagrama da Figura 6. Quando tem início o processo de propagação da reação de oxidação é observado um súbito incremento na taxa de condutividade, este ponto determina o período de indução ou PI, destacado em vermelho no gráfico da Figura 6. Após este tempo é constatado um rápido aumento na taxa de oxidação, na absorção de oxigênio e na formação de voláteis. O PI pode ser obtido do gráfico por método de tratamento de dados automático e por método geométrico manual. No método automático é calculada a segunda derivada da curva de condutividade, o ponto de máximo desta curva indica o PI. A análise geométrica da curva é feita aproximando o trecho inicial e o flanco de subida da reta de condutividade por duas retas, o ponto de interseção destas retas determina o PI.

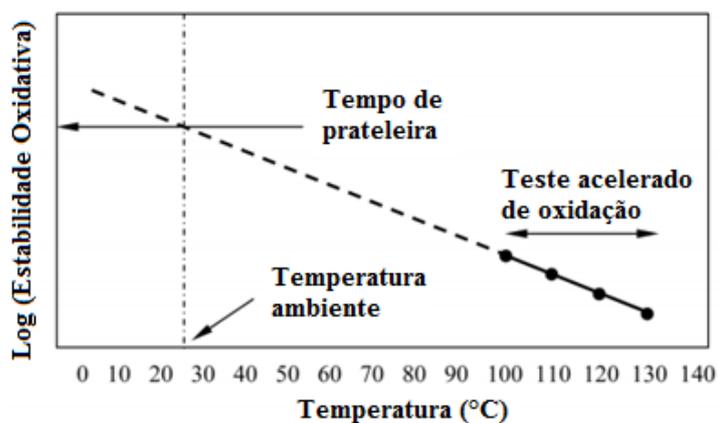
Figura 6 Esquema básico de funcionamento do Rancimat para o teste de oxidação acelerada.



Fonte: Santos (2008)

Este método pode ser também utilizado para determinar o tempo de prateleira de uma amostra, ou seja, o tempo necessário para que ela oxide estando à temperatura ambiente (25°C). Isto é feito realizando a medida do período de indução a temperaturas elevadas e calculando sua extrapolação para a temperatura ambiente, como apresentado na Figura 7.

Figura 7 Gráfico ilustrativo da predição do prazo de validade baseado em extrapolar da estabilidade à temperatura ambiente.



Fonte: Farhoosh (2007)

A equação resultante da regressão linear será do tipo apresentado na Equação 1.

$$\log PI = B_0 + B_1 * T \quad (1)$$

Onde os coeficientes B_0 e B_1 são dados pelas equações 2 e 3.

$$B_1 = \frac{\sum(T_i - \bar{T})(\log PI_i - \overline{\log PI})}{\sum(T_i - \bar{T})^2} \quad (2)$$

$$B_0 = \overline{\log PI} - B_1 \bar{T} \quad (3)$$

E a incerteza na determinação do tempo de prateleira a $25^\circ C$ é dada por:

$$\Delta PI(25) = t \left(\sqrt{\frac{\sum(\widehat{\log PI} - \log PI_i)^2}{n-2}} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(25 - \bar{T})^2}{\sum(T_i - \bar{T})^2}} \right) \quad (4)$$

Onde t é o coeficiente da distribuição de t-Student¹ para um intervalo de confiança de 95%.

Em 2004, o teste de medida de rancidez passou a fazer parte do Regulamento Técnico da ANP, Portaria ANP 042/2004, segundo a norma EN14112. A EN14112 define as condições para a medida de estabilidade oxidativa do biodiesel. Segundo esta norma uma massa de 3 g de amostra deve ser submetida a um fluxo de ar de 10 L/h e aquecida a uma temperatura de 110 °C, sob tais condições deve apresentar período de indução superior a 6 h para que esteja dentro das especificações técnicas.

2.4.3 Análise utilizando propriedades Óticas

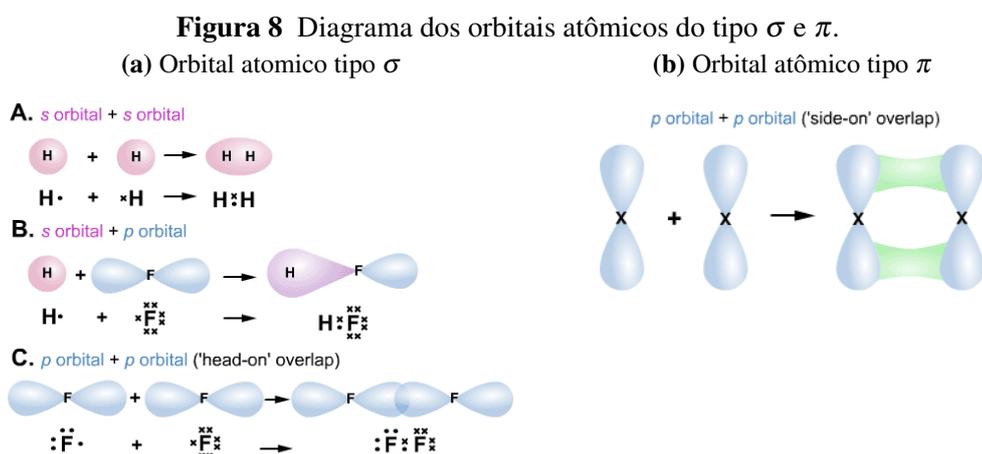
O uso de análises óticas como espectroscopia de emissão no infravermelho, espectroscopia de absorção no UV-Vis e Espectroscopia de fluorescência vem sendo uma estratégia muito utilizada para análise de qualidade do biodiesel. Alguns resultados obtidos para estes métodos são apresentados nos tópicos seguintes.

2.4.4 Absorção de luz UV-Vis

Quando o elétron absorve um quantum de energia ele pode realizar uma transição do seu orbital molecular fundamental, para um orbital não ocupado de mais alta energia. A molécula passa assim para um estado excitado.

¹Em probabilidade e estatísticas, distribuição t de Student é todo o membro de uma família de distribuições de probabilidades contínuas que surge quando se estima a média de uma população normalmente distribuída em situações em que o tamanho da amostra é pequeno e desvio padrão da população é desconhecido.

Vários tipos de orbitais moleculares podem ser formados. Um orbital σ pode ser formado por dois orbitais atômicos s, por um orbital atômico s e um p e por dois orbitais atômicos p de eixos colineares, Figura 8a. Um orbital molecular π é formado por dois orbitais atômicos p sobrepostos lateralmente, Figura 8b.



A absorção da energia de um fóton apropriada pode promover um elétron de um orbital π a um orbital anti-ligante π^* , esta transi o   chamada $\pi \rightarrow \pi^*$. A molécula também pode possuir átomos não-ligados a outros átomos como oxigênio ou nitrogênio, esses orbitais são chamados n. A energia associada a essas transi es eletrônicas geralmente seguem a seguinte ordem:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^* \quad (5)$$

  importante lembrar que quanto menor a diferença de energia entre as transi es $\pi \rightarrow \pi^*$ maior será o comprimento de onda da banda de absor o correspondente. A absor o de luz por um determinado material para um dado comprimento de onda   caracterizado pela sua absorv ncia $A(\lambda)$ ou sua transmitância $T(\lambda)$ onde:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = -\log T(\lambda) \quad (6)$$

$$T(\lambda) = \frac{I_\lambda}{I_\lambda^0} \quad (7)$$

Onde I_λ^0   a intensidade do feixe de luz que incide sobre a amostra, e I_λ   a intensidade do feixe que atravessa a amostra, para um dado comprimento de onda λ . Em muitos casos a absorv ncia obedece a Lei de Beer-Lambert.

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = \varepsilon(\lambda)lc \quad (8)$$

Onde $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de absorção molar (dados em $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c é a concentração e l o caminho ótico. O coeficiente de absorção é então definido como:

$$a(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{l} \rightarrow I_{\lambda} = I_{\lambda}^0 e^{-a(\lambda)l} \quad (9)$$

Técnicas de espectroscopia de absorção no visível, entre 400 e 780nm, foram utilizadas para classificar amostras de biodiesel de algodão, soja e girassol associadas a modelos de PCA e SIMCA (VÉRAS et al., 2012). Souza et al. (2011) utilizaram um espectrofotômetro UV-Visível na faixa de 200 a 400 nm para analisar o efeito da oxidação nos espectros de absorção de misturas diesel/biodiesel de pinhão manso, evidenciando um deslocamento do pico de absorção de 225 nm para 270 nm.

Espectros de absorção na região do ultravioleta foram utilizados por (FERNANDES et al., 2011) para determinar o teor de biodiesel em misturas diesel/biodiesel, neste trabalho foi analisada a faixa espectral entre 410 e 800 nm utilizando modelos de regressão PLS, SPA-MLR e SW-MLR.

Como relatado por Svilans, Blūms e Kampare (2013), à medida que o biodiesel oxida seus espectros de absorção na região entre 380-540 nm diminuem de intensidade. Esta banda de absorção no visível está relacionada a transições eletrônicas de baixa energia, $n \rightarrow \pi^*$, normalmente associada aos elétrons não ligantes.

2.4.5 Fluorescência

Quando um fóton com energia adequada atinge uma molécula no estado fundamental a energia pode ser absorvida e a molécula é excitada, o que pode promover uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Para que esta molécula retorne para o estado fundamental uma parte da energia absorvida é emitida espontaneamente na forma de luz.

Em (MEIRA et al., 2011) e Svilans, Blūms e Kampare (2013) análises de espectros de fluorescência associada às técnicas de PLS foram utilizados para identificar amostras de biodiesel oxidado, foi observado que à medida que o biodiesel oxida sua fluorescência aumenta para excitação em 440 nm e diminui para 320 nm. Svilans, Blūms e Kampare (2013) ainda indica esta análise para o desenvolvimento de equipamento simples para monitoramento do envelhecimento do biodiesel.

A técnica de espectroscopia de fluorescência também vem sendo utilizada para análise de

outros parâmetros de qualidade do biodiesel, como apresentado por Insausti et al. (2013) que utilizou esta técnica associada à análise multivariada para determinar o teor de biodiesel em diesel (PRAKASH; MISHRA, 2013), número de cetano, calor de combustão e cor, com boa concordância com os resultados obtidos pelas normas ASTM.

2.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas. À medida que uma amostra de óleo é submetida a uma oxidação térmica forçada, a banda de emissão na região do infravermelho em 2900 nm aumenta consideravelmente. Essa banda de emissão pode ser atribuída a hidroperóxidos formados durante a etapa de propagação (VIEIRA; PASQUINI, 2014).

Essa técnica é a tecnologia de medida mais largamente utilizada para avaliar a quantidade de diesel em biodiesel padronizada nas normas EN14078 e ASTM D7371 (INSAUSTI et al., 2013). As duas normas baseiam-se no fato do grupamento carbonil do biodiesel apresentar uma banda de absorção em 5400 nm para determinar a concentração de biodiesel.

Espectros de infravermelho associados à análises de PLS e MLR foram utilizados por (LIMA et al., 2014) para monitoramento in-line da reação de transesterificação do óleo de soja. Neste trabalho foram avaliadas as concentrações dos ésteres metílicos (ME), monoglicérides (MG), diglicéridios (DG) e triglicéridios (TG), comparada aos valores obtidos segundo as normas EN14103 para os ésteres metílicos e ASTM D6584-10 para monoglicérides, diglicérides e triglicérides.

2.5.1 Análise por RMN $1H^+$

Espectroscopia de RMN é uma técnica que explora as propriedades magnéticas de certos núcleos atômicos, ela é capaz de determinar as propriedades físicas e químicas dos átomos ou moléculas em que estão contidos. Utilizando espectros de RMN é possível a determinação direta, rápida e automatizada e do grau de insaturação e índice de iodo em óleos vegetais e misturas de biodiesel (OROMÍ-FARRÚS et al., 2010).

Em estudo realizado, a técnica de RMN foi utilizada para monitorar o processo de degradação oxidativa do biodiesel de canola através da identificação dos compostos formados durante esse processo (CHUCK et al., 2012). Neste trabalho foi possível analisar alguns dos produtos de decomposição. A ressonância dos prótons de ligações conjugadas apareceram em $\sigma = 6,0 - 6,4ppm$, aldeídos tiveram picos característicos em $\sigma = 9,4 - 10,0ppm$, enquanto

que o ácido fórmico e outras espécies formadas possuem ressonância característica em torno de $\sigma = 8ppm$.

A técnica de RMN também vem sendo utilizada para determinação da concentração de biodiesel em diesel, sendo associada a métodos estatísticos de PCA (*principal component analysis*) e PCR (*Principal component regression*) (MONTEIRO et al., 2009) (KNOTHE, 2001). Esta medida também foi utilizada na discriminação de biodiesel de diferentes fontes associadas ao PCA (FLORES et al., 2012). Sendo uma técnica muito poderosa para identificação de compostos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira hipótese proposta neste trabalho foi o uso de espectroscopia de transmissão no visível para avaliar a termo-oxidação. Para verificar esta hipótese, inicialmente buscou-se avaliar o efeito de fatores como temperatura, massa e vazão na determinação do PI durante a termo-oxidação. Para tanto foi utilizada a metodologia de planejamento fatorial de experimentos aplicado às medidas do Rancimat. Baseado nestes resultados iniciou-se o desenvolvimento de uma bancada de análise de estabilidade oxidativa do biodiesel por espectroscopia de absorção no visível. Inicialmente as amostras foram oxidadas em um béquer para posterior análise em um espectrômetro. Confirmado o potencial da técnica, foi desenvolvido uma bancada que permitisse a captura automática dos espectros durante a oxidação.

Para confirmar a segunda hipótese, de que é possível, por foto-oxidação associada a medidas de espectroscopia de transmissão no visível, determinar o PI, foi desenvolvida uma bancada capaz de irradiar a amostra com radiação UV e simultaneamente coletar espectros de transmissão.

A terceira hipótese trata da utilização de uma atmosfera rica em ozônio para acelerar as medidas do PI. Para confirmar essa abordagem, foi desenvolvida uma bancada capaz de fornecer uma atmosfera de ozônio às amostras durante as medidas realizadas pelo método Rancimat.

3.1 PLANEJAMENTO FATORIAL APLICADO ÀS MEDIDAS PELO MÉTODO RANCIMAT

A técnica de planejamento experimental baseado em princípios estatísticos permite extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005). No planejamento fatorial 2^k cada fator é avaliado em dois níveis e o número de experimentos será 2^k , onde k é o número de fatores a serem avaliados, um número maior de experimentos será necessário para avaliar o erro experimental. Esta técnica foi utilizada com o objetivo de avaliar o nível de influência dos fatores que afetam a medida de oxidação pelo método Rancimat, quantidade de amostra, temperatura de análise e fluxo de ar. Tendo em vista que um dos objetivos deste trabalho é o desenvolvimento de um equipamento para medida de estabilidade oxidativa baseado em termo-oxidação, fez-

se necessário avaliar o grau de influência de cada uma destes fatores. Estes resultados foram de fundamental importância no desenvolvimento de um novo equipamento definindo qual das grandezas necessitam de maior cautela, pois uma pequena variação neste pode gerar grandes perturbações na qualidade dos resultados.

Os limites superiores e inferiores de análise foram selecionados de modo que o ponto central correspondesse ao padrão estabelecido pela norma EN14112 para análise do biodiesel. A Tabela 4 apresenta os fatores avaliados e seus respectivos valores quantitativos e qualitativos (normalizados entre -1 e 1) do planejamento fatorial.

Tabela 4 Limites de temperatura, vazão e massa de amostra utilizados no planejamento de dois níveis.

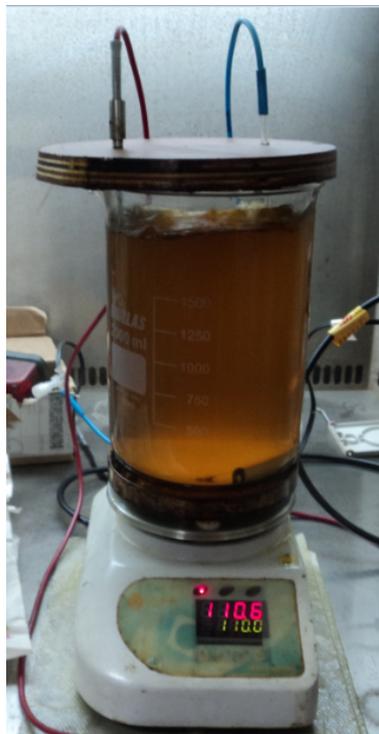
Fatores	Limite Inferior	Limite Superior	Ponto médio
	(-)	(+)	(0)
Temperatura (°C)	90 (-1)	130 (+1)	110 (0)
Vazão (LPH)	5 (-1)	15 (+1)	10 (0)
Massa de amostra (g)	1,5 (-1)	4,5 (+1)	3 (0)

Uma amostra de biodiesel de soja foi submetida ao ensaio acelerado de rancidez segundo as condições previstas no planejamento apresentado na Tabela 4. A determinação de quais fatores são significativos dentro do intervalo avaliado foram muito importantes para o desenvolvimento de uma bancada baseada em termo-oxidação.

3.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS OXIDADAS

Para avaliar as técnicas propostas neste trabalho amostras foram preparadas em diferentes estágios de oxidação. As amostras em diferentes estados de oxidação térmica foram preparadas em um béquer onde uma porção de 250 mL de óleo ou biodiesel foi submetida a estresse térmico. Para tanto elas foram aquecidas a 110 °C enquanto ar era borbulhado, tentando reproduzir as condições de oxidação forçada obtidas no método Rancimat, como ilustrado na Figura 9. Para aquecer a amostras foi utilizado um aquecedor e agitador magnético da Quimis modelo Q221M. Uma bomba de aquário e uma válvula foram utilizadas para controlar a vazão de ar na amostra, que foi ajustada para aproximadamente 750 LPH, vazão suficiente para saturar a amostra em oxigênio. Este valor de vazão foi adotado baseando-se no método rancimat onde são bombeados 10 LPH para 3 g de amostra, então, para aproximadamente 230 g de amostra são necessários aproximadamente 750 LPH.

Figura 9 Processo de oxidação controlada do biodiesel em béquer submetido a agitação mecânica e fluxo de ar.



Amostras de óleo e biodiesel de soja foram previamente analisadas no Rancimat para que seu PI fosse determinando. E em seguida foram submetidas a esta rotina de oxidação forçada, a intervalos de tempo definidos foram coletadas alicotas destes compostos em diferentes estados de oxidação para posterior análise. Este intervalo entre coletas foi definido de modo que fossem coletadas amostras antes e após o PI.

Em parceria com o pesquisador FERREIRA (2013) foram realizados testes de teor de água, densidade, viscosidade, ponto de fulgor, número de cetano, poder calorífico inferior, período de indução, índice de iodo e acidez. O índice de acidez é um importante parâmetro de avaliação do estado de conservação de óleos e gorduras. O processo de decomposição destas matérias-primas ocorre por reações de hidrólise, oxidação e polimerização e a extensão dessas alterações dependerá das condições da termo-oxidação, principalmente temperatura, período de aquecimento e exposição do óleo ao ar.

Um calorímetro automático modelo C-2000 da IkaWorks® foi utilizado para determinar o poder calorífico das amostras baseado na norma ASTM-D240-87. O teor de água foi determinado utilizando um equipamento tipo Karl Fischer, modelo 831-KF da Metrohm® e a densidade do combustível foi determinada utilizando um densímetro, modelo DMA-5000 da Anton Paar®. A viscosidade das amostras foi avaliada por um viscosímetro de capilaridade,

modelo P, fabricado pela Techmeter®.

3.3 ANÁLISE PELO MÉTODO RANCIMAT

O PI das amostras avaliadas foi obtido utilizando um aparelho Rancimat 873 da Metrohm, as amostras foram analisadas segundo a norma EN14112, que define temperatura de medida de 110°C, quantidade de amostra de 3 g e vazão de 10 LPH.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO VISÍVEL

As análises das amostras de óleo e biodiesel de soja por espectroscopia de absorção no visível nos diferentes estados de oxidação, foram realizadas utilizando um espectrofluorímetro Quimis UV-Vis modelo Q798FIL. Todas as medidas utilizaram, como fonte de luz, uma lâmpada incandescente de halogênio. Durante a medida as amostras foram acondicionadas em um cubeta de plástico com 4,5 mL e caminho ótico de 1 cm.

Amostras de óleo de soja e biodiesel de soja foram submetidas a esta metodologia de análise. Inicialmente as amostras foram analisadas pelo método rancimat, como descrito na Sessão 3.3 para determinar os seus períodos de indução. Uma vez determinado o PI as amostras foram submetidas a um processo de oxidação forçada como descrito na Sessão 3.2, foram então coletadas alíquotas de óleo e biodiesel de soja em diversos estágios de oxidação para posterior análise no espectrometro. Foram coletadas alíquotas antes e após o PI, para o óleo de soja foram utilizados os tempos de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 horas e para o biodiesel de soja foram utilizados os tempos de 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas.

3.5 BANCADA DE OXIDAÇÃO COM MEDIDA DE ESPECTROSCOPIA NO VISÍVEL

Com o objetivo de acelerar o processo de medida da oxidação e, ao mesmo tempo, permitir uma medida *on-line* da absorção de luz visível da amostra, foi desenvolvida uma bancada de ensaios. Esta bancada permite que os espectros de absorção sejam adquiridos enquanto a amostra oxida, sem necessidade de interferência do operador para recolher as alíquotas a serem analisadas. A bancada desenvolvida aquece a amostra de maneira controlada e fornece ar para a reação, viabilizando a termo-oxidação, e ao mesmo tempo, coleta espectros de absorção.

Para aquecer a amostra foi construído um forno utilizando um bloco cilíndrico de alumínio,

com 10 cm de diâmetro e 5 cm de altura, onde foram usinados dois poços para acomodar duas resistências de cartucho de 150 W, um terceiro poço para acomodar o recipiente de acondicionamento da amostra e um quarto para o sensor de temperatura. A temperatura deste forno foi controlada utilizando um controlador universal da Novus modelo N120.

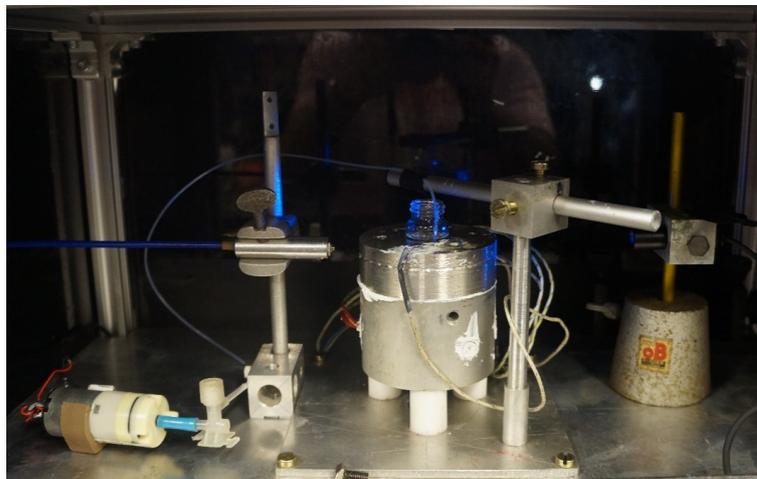
O fornecimento de ar à amostra foi realizado utilizando-se uma bomba de ar da OkenSeiko modelo P05C06R com vazão máxima de 126 LPH, uma válvula foi utilizada para limitar a vazão em 10 LPH. Antes de cada ciclo de medidas foi utilizado um fluxímetro da Dwyer, modelo GFM – 1116 que serviu para o ajuste da vazão do ar fornecido. Foram seguidas as recomendações do fabricante: (i) aguardar 30 minutos com o equipamento ligado antes de iniciar as medidas e (ii) que as medidas fossem realizadas mantendo entrada e saída de gás do equipamento na mesma altura.

Os espectros foram adquiridos utilizando um espectrômetro de fabricação da OceanOptics, modelo USB2000+UV-VIS. Trata-se de um espectrômetro de propósito geral, compacto, que pode ser utilizado para medidas de absorção, transmissão, reflectância, emissão dentre outras. Este equipamento utiliza um sensor do tipo CCD (*charge-coupled device*) em linha com 2048 elementos, possibilitando cobrir a faixa entre 200 e 850 nm, dotado de uma grade de difração de 600 linhas/mm o que garante uma resolução de 1,5 nm FWHM. A entrada de luz é feita via fibra ótica, o conector adotado pelo fabricante é o SMA 905. A fibra ótica utilizada, também fornecida pela OceanOptics, é do modelo P600-1-UV-VIS. Esta fibra ótica possui um diâmetro de 600 μm , comprimento de 1 metro e faixa de transmissão entre 300 e 1100 nm. Uma imagem da bancada desenvolvida é apresentada na Figura 10.

A fonte de luz utilizada pode ser substituída com facilidade, os experimentos foram realizados utilizando duas fontes de luz uma lâmpada incandescente de halogênio e um diodo emissor de luz.

As amostras foram acondicionadas em um frasco de vidro transparente de 5 mL, 18 mm de diâmetro e 30 mm de altura. O eixo focal foi estabelecido a uma altura de 10 mm da base, com a finalidade de evitar a curvatura do frasco. As dimensões do frasco e a altura do eixo focal restringiram a quantidade mínima de amostra utilizada. Em todas as análises realizadas nesta bancada foram utilizados 4 g de amostra.

Figura 10 Bancada de oxidação forçada com medida online de espectroscopia de transmissão no visível.



A automação do sistema foi realizada por um aplicativo desenvolvido em Microsoft Visual Basic 6.0, especialmente desenvolvido para esta finalidade. Este software é capaz de ligar a fonte de luz, acionar a bomba e efetuar a comunicação com o espectrômetro para leitura dos espectros. Este aplicativo permite também ao usuário configurar o intervalo entre as leituras, a sensibilidade do espectrômetro, a largura do filtro de sinal e o tipo de medida: espectros independentes, absorção ou transmissão.

Não foi incluída neste aplicativo uma ferramenta de processamento de dados, os espectros foram coletados e armazenados em um arquivo de texto para posterior tratamento utilizando a plataforma Matlab.

3.5.1 Bancada simplificada de absorção baseada em LED e fotodiodo

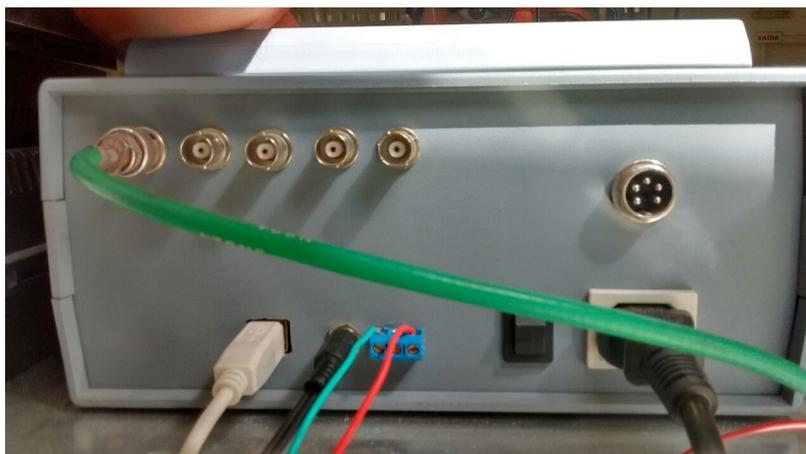
Uma vez definido o comprimento de onda de interesse, a partir dos resultados obtidos com a bancada de testes discutida no item 3.5, foi desenvolvida uma nova configuração de bancada baseada na anterior. Nesta nova configuração foi utilizado um LED azul como fonte de luz e um fotodiodo como detector. Foi desenvolvida uma interface de controle e aquisição de dados, com capacidade de medida simultânea de 5 canais, apresentada na Figura 11, o projeto do sistema é apresentado no ANEXO III. Este sistema é capaz de fornecer corrente constante ao LED, controlar a vazão de ar, controlar a temperatura de medida, realizar a medida dos sinais do fotodiodo e comunicar com o computador.

Figura 11 Interface de aquisição de dados desenvolvida para controlar a potência do LED, condicionar e digitalizar os sinais dos fotodiodos e controlar a vazão de ar da bancada de medida de oxidação por transmitância.

(a) vista frontal



(b) vista posterior

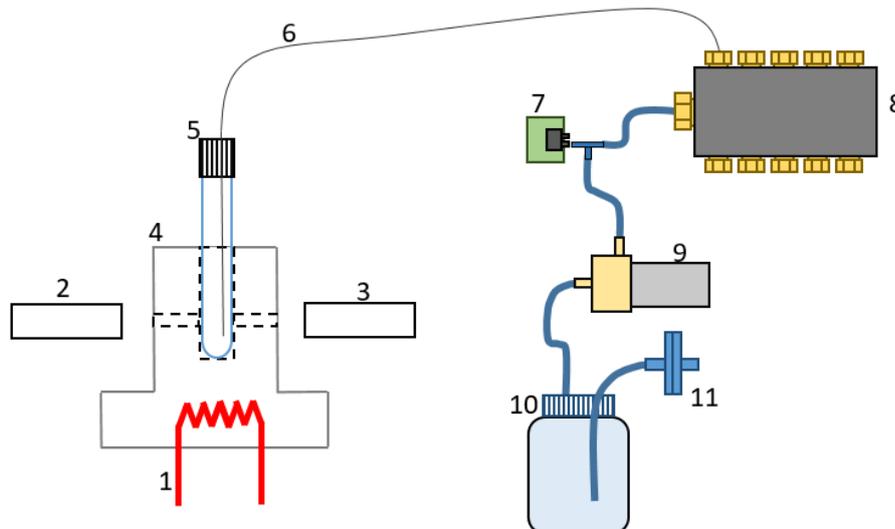


Um novo bloco de aquecimento foi desenvolvido em alumínio e contando com 5 poços para aquecimento da amostra, suporte para 5 fontes de luz e 5 detectores, apresentado no Anexo C. Um distribuidor de ar permite o fornecimento de gás às 5 amostras. Neste novo bloco o eixo focal foi definido a 15mm da base do tubo de reação.

Para o controle da vazão de gás foi utilizado um sensor de pressão, as medições feitas com este dispositivo são associados à uma curva pré-adquirida que relaciona a pressão com a vazão da bomba, dessa associação foi possível controlar a vazão do sistema de ar mandado. O pré-tratamento do ar foi realizado utilizando-se duas etapas de filtragem. A primeira etapa de filtragem foi realizada por um filtro de partículas com poros de 0,3 μm . A segunda etapa de filtragem foi realizada por uma peneira molecular, tendo como objetivo remover água do gás de

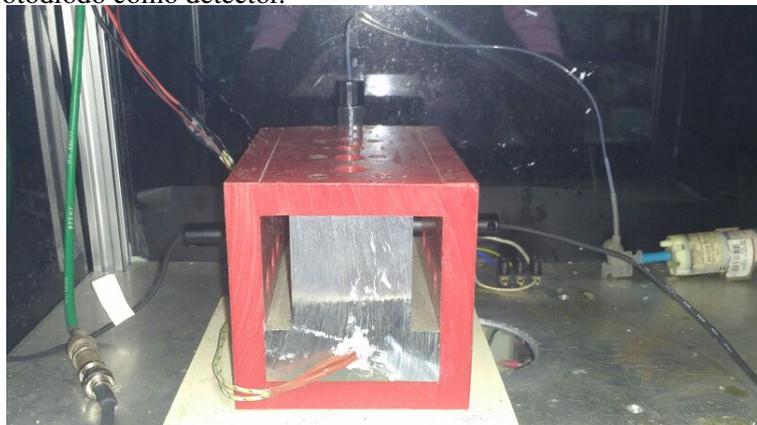
medida. Para garantir uma vazão uniforme entre os canais foram utilizadas mangueiras de 0,8 mm de diâmetro interno e mesmo comprimento, que representaram uma carga igual nas saídas do sistema de ar. Um diagrama deste novo sistema é apresentado na Figura 12. A amostra foi acondicionada em um tubo de ensaio com 10 mm de diâmetro e 120 mm de altura, escolhida para permitir a análise de quantidades menores de amostra, como 3 g, quantidade utilizada nas análises pelo método Racimat. Outros fatores determinantes na escolha deste frasco foram sua altura e custo. Por ter 120 mm de altura e apenas 50 mm estarem imersos no bloco de aquecimento, a sua parte superior permanece à temperatura ambiente, permitindo que parte dos compostos voláteis condensem.

Figura 12 Diagrama de oxidação por absorção. 1–Resistência de Aquecimento; 2–Fonte de Luz(LED); 3–Detector de Luz; 4–Bloco de aquecimento; 5–Tubo de reação; 6–Tubo de injeção de gases; 7–Sensor de pressão; 8–Distribuidor de gás; 9–Bomba; 10–Filtro molecular; 11–Filtro de partículas.



Para a medida da corrente do fotodiodo foi desenvolvido um circuito pré-amplificador do tipo conversor corrente-tensão responsável pelo condicionamento do sinal do sensor, a saída deste circuito foi conectada a uma das entradas analógicas de um microcontrolador PIC18F4550. Os valores de tensão foram digitalizados pelo conversor analógico para digital interno ao microcontrolador, que tem resolução de 10 bits. Os sinais digitais são transmitidos a um computador via USB, para em seguida serem tratados por aplicativo desenvolvido especialmente para dar suporte à instrumentação deste sistema de medição.

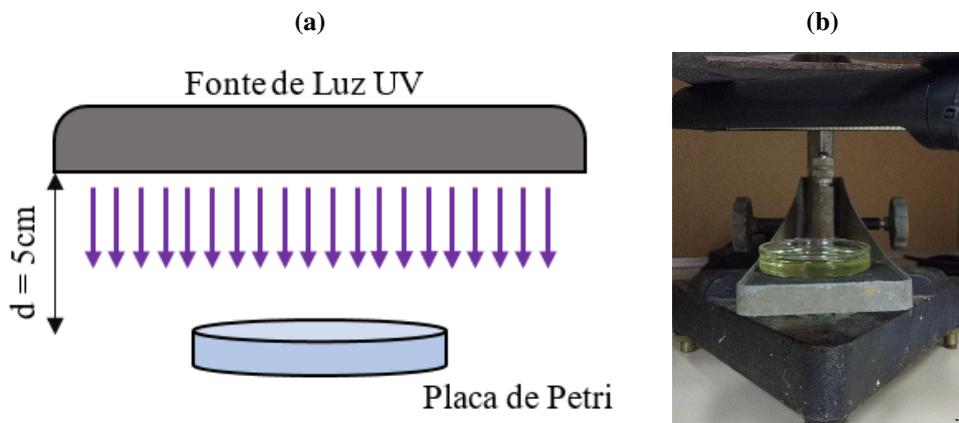
Figura 13 Bancada de oxidação forçada com medida online de transmissão utilizando um Led como fonte de luz e um fotodiodo como detector.



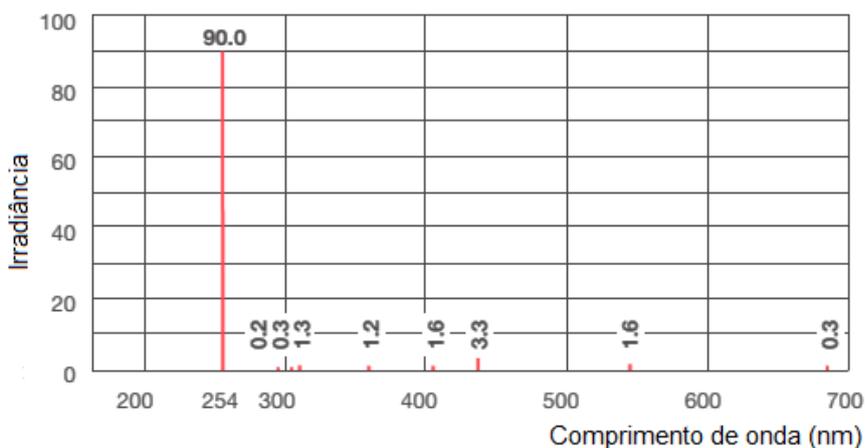
O aplicativo desenvolvido tomou por base aquele utilizado na bancada de oxidação com medida de transmissão no visível. Este novo aplicativo realiza a leitura dos sinais de tensão medidos pelo microcontrolador e os salva em um arquivo de texto para posterior análise.

3.6 OXIDAÇÃO FORÇADA POR RADIAÇÃO UV

Com o objetivo de avaliar o potencial da radiação ultravioleta como agente oxidante, foi montada uma bancada como apresentada na Figura 14. A amostra foi acondicionada em uma placa de Petri com 5 cm de diâmetro, a parte superior deste recipiente foi mantida aberta, permitindo a incidência direta da radiação UV na amostra, assim como o contato com o ar. Uma lâmpada de descarga de gás mercúrio foi utilizada como fonte de radiação UV, para facilitar as medições, esta lâmpada foi fixada em um suporte que permite o ajuste da sua distância com relação à amostra.

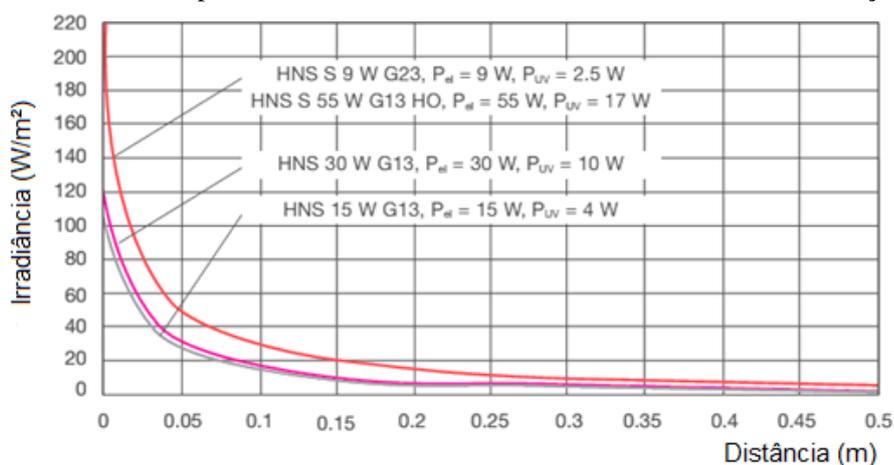
Figura 14 Bancada de oxidação forçada por radiação ultravioleta.

A lâmpada utilizada foi do tipo mercúrio de baixa pressão, UV-C 9 W fabricada pela OSRAM® modelo HNS® PURITEC® G23 livre de Ozônio. Esta lâmpada foi escolhida em função de sua alta eficiência, baixo custo e facilidade de reposição. Apesar dela não possuir um espectro de emissão contínuo no UV como apresentado na Figura 15, sendo que o comprimento de onda de maior intensidade é de 254 nm.

Figura 15 Distribuição espectral de irradiância da lâmpada OSRAM® modelo HNS® PURITEC® G23.

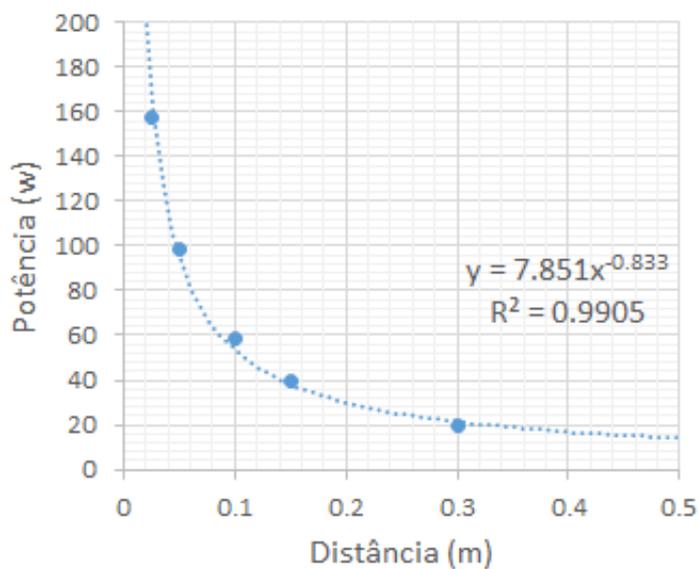
Segundo dados do fabricante a irradiância a 0,05 m é de aproximadamente 50 W/m^2 como apresentado no gráfico em vermelho na Figura 16.

Figura 16 Irradiância da lâmpada OSRAM® modelo HNS® PURITEC® G23 em função da distância.



Utilizando os dados de irradiância apresentados neste gráfico da Figura 16, sabendo que a área superficial da placa de Petri é de $1,9 \times 10^{-3} m^2$, foi possível determinar a potência sobre a placa de Petri em função da distância, como apresentado no gráfico da Figura 17.

Figura 17 Potência da lâmpada OSRAM® modelo HNS® PURITEC® G23 em função da distância.



Utilizando a bancada desenvolvida foram avaliados o potencial oxidante do UV, o efeito da distância à fonte de radiação e o efeito da massa. A tabela 5, apresenta planejamento do conjunto de testes realizados.

Tabela 5 Planejamento do conjunto de testes realizados utilizando radiação UV.

Testes	Amostra	Distância (cm)	Massa (g)	Exposição (h)
Potencial oxidante	Variado	5	10	variado
Efeito da distância	óleo de soja	variado	10	1
Efeito da massa	óleo de soja	5	variado	1

No intuito de avaliar o potencial oxidante da irradiação por UV de óleos e gorduras, amostras de óleo de soja, óleo de milho e canola, que são eventuais precursores do biodiesel, foram expostas à radiação UV por intervalos de tempo variados como apresentados na Tabela 6. Neste teste foi utilizada uma quantidade de 10 g de amostra e mantida a uma distância de 5cm da fonte de luz. Após a exposição à radiação as amostras foram analisadas no Rancimat segundo a norma EN14112 afim de comparar o seu período de indução com o PI de uma amostra que não foi exposta à radiação UV, possibilitando quantificar o efeito da exposição à radiação ultravioleta.

Tabela 6 Planejamento das amostras preparadas por irradiação UV com o objetivo de avaliar o seu potencial.

Amostra	Tempo de exposição (h)					
	0	0,5	1	2	3	4
Óleo de soja	S_0h	-	S_1h	S_2h	S_3h	-
Óleo de milho	M_0h	-	M_1h	M_2h	M_3h	M_4h
Canola	C_0h	C_05h	C_1h	C_2h	C_3h	-

Foi avaliada também a dependência entre a quantidade de amostra utilizada e a redução obtida no PI por exposição ao UV, utilizando o óleo de soja como amostra. Para tanto foi utilizado o mesmo arranjo experimental da Figura 14, onde foram utilizadas as quantidades de amostra de 4, 6, 8, 10 e 12 g mantendo-se a distância entre a fonte de radiação e a amostra fixa em 5cm e o tempo de exposição de uma hora.

Também foi analisada a dependência entre a distância à fonte de luz e a redução obtida no PI por exposição ao UV. Para tanto novamente foi utilizado o arranjo montado na Figura 14 e foram utilizadas amostras de 10 g de canola e submetidas a uma hora de exposição ao UV. Foram preparadas amostras com 5, 6, 8 e 10 cm de distância. Após a exposição as amostras foram analisadas no Rancimat segundo a EN14112.

A Tabela 7 apresenta a compilação dos três conjuntos de testes realizados: potencial oxidante, efeito da distância e efeito da massa, assim como as condições em que eles ocorreram. Todas as amostras preparadas foram posteriormente analisadas no Rancimat.

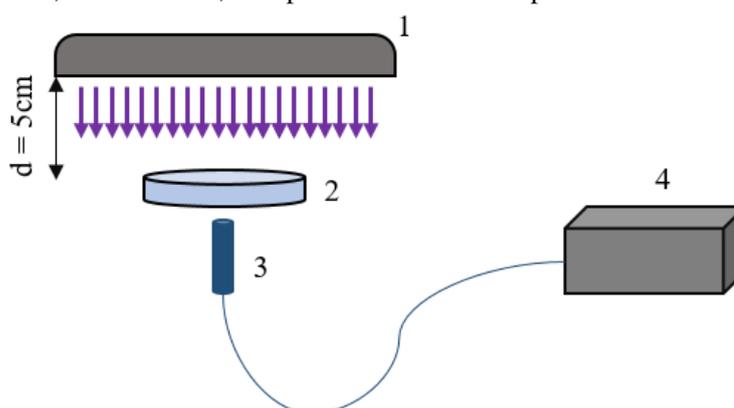
Tabela 7 Conjunto de medidas realizadas utilizando radiação UV.

Testes	Amostra	Distância (cm)	Massa (g)	Exposição (h)
Potencial oxidante	óleo de soja	5	10	Variado
	óleo de milho canola			
Efeito da distância	óleo de soja	Variado	10	1
Efeito da massa	óleo de soja	5	variado	1

3.6.1 Espectroscopia de transmissão por irradiação de ultravioleta do óleo de soja

Durante a avaliação do potencial oxidante da radiação UV foram observadas alterações na coloração das amostras, assim como observado nas amostras de óleo forçadas a oxidar por estresse térmico. Foi então montada uma nova bancada baseada na que havia sido previamente desenvolvida para análise do potencial oxidante do UV, nesta nova bancada foi acrescentado um espectrômetro como apresentado na Figura 18. Esta bancada visa avaliar as alterações no espectros de transmissão das amostras durante o processo de foto-oxidação utiliza a propria lâmpada UV como fonte de luz. Utilizando os resultados obtidos na bancada de espectroscopia de transmissão no visível, o comprimento de onda de interesse está na região entre 480 e 510 nm.

Figura 18 Bancada de oxidação forçada UV com medida online de transmissão no visível. 1-Fonte de luz UV, 2-Placa de Petri, 3-Fibra ótica, 4-Espectrômetro OceanOptics.



Para realizar a medida dos espectros de transmissão foi utilizado um espectrômetro OceanOptics modelo USB2000+UV-VIS e uma fibra ótica do mesmo fabricante modelo F600-1-

UV-VIS. Os espectros foram adquiridos utilizando um software previamente desenvolvido para leitura dos espectros.

Os testes foram realizados utilizando-se amostras de óleo de soja e canola, submetidas à oxidação forçada por UV, mantendo uma distância fixa de 5 cm entre a amostra e a placa de Petri e uma quantidade de amostra de 10 g. Foram adquiridos espectros a cada 60 s.

3.7 ADIÇÃO DE OZÔNIO ÀS MEDIDAS RANCIMAT

A análise do efeito da adição de ozônio nas amostras durante as medidas de oxidação realizadas pelo método rancimat foi realizada utilizando um equipamento Rancimat, um gerador de ozônio fabricado pela VIGOR modelo Y605 capaz de produzir 400 mg/h de O_3 , além de circuito temporizador desenvolvido para esta aplicação. O circuito temporizador foi utilizado para controlar o funcionamento do gerador de ozônio, o ozônio produzido foi diluído em ar em um pulmão (kitassato) de 1000 mL e em seguida injetado na entrada de ar do Rancimat.

As medidas de PI foram realizadas variando-se a concentração de ozônio do gás de medida e a temperatura de análise. Mantendo-se a vazão de gás fixa em 10 LPH e massa de amostra de 3 g.

O gerador utilizado para este experimento fornece uma concentração fixa de ozônio de 400 mg/h, para variar a concentração de ozônio a qual a amostra foi submetida, o gerador operou de maneira intermitente. O circuito temporizador desenvolvido foi utilizado para ligar e desligar o gerador de ozônio a intervalos configuráveis variando assim a concentração de ozônio a qual a amostra era submetida.

No circuito temporizador é possível configurar o tempo que o gerador permanece ligado, t_{on} , e o tempo que ele permanece desligado, t_{off} , o projeto deste circuito pode ser visualizado no anexo A. Desta forma foi variada a concentração média de ozônio no ar e estabelecia uma “concentração média”, definida pela equação 10.

$$c(\%) = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} 100\% \quad (10)$$

A estratégia utilizada para variar a concentração de ozônio na amostra fazendo o gerador funcionar de maneira intermitente, não garante um fluxo constante de ozônio na amostra. Durante o intervalo de tempo que o gerador permanece ligado a amostra será submetida a uma concentração elevada de ozônio e no intervalo de tempo que ele permanece desligado a concentração de ozônio do será praticamente zero. Com o intuito de manter a concentração média de ozônio na amostra constante, foi utilizado o kitassato entre o gerador e a amostra, que foi

utilizado como pulmão. Durante o intervalo de tempo que o gerador permanece ligado uma concentração elevada de ozônio é injetada no kitassato, sendo diluída durante o período que o gerador permanece desligado. O volume do kitassato foi dimensionado de tal modo que durante um período de operação ($t_{on} + t_{off}$) o volume de gás contido no kitassato não fosse renovado completamente. Como a vazão de análise foi definida em 10 LPH e o período máximo de operação foi de 240 segundos, em um período de operação são deslocados aproximadamente 670 mL de gás, por este motivo foi utilizado um kitassato com volume de 1000 mL.

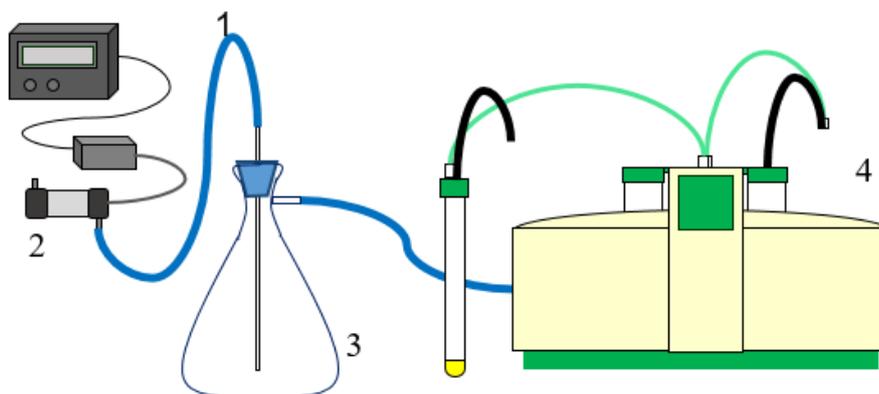
Foram realizados três tipos de ensaios utilizando óleo de soja como amostra, o primeiro tinha como objetivo avaliar o potencial oxidante do ozônio, o segundo avaliar a oxidação por ozônio no Rancimat e o último, avaliar o uso de ozônio durante a medida de rancidez. Além de testes com outras matrizes como canola e óleo de milho, descritos nos tópicos seguintes.

3.7.1 Potencial oxidante do ozônio

Como primeira análise foi avaliado o potencial oxidante do ozônio, para tanto, amostras de três gramas de óleo de soja foram submetidas a um fluxo de ozônio com vazão constante de 10 LPH, com uma concentração de 20% da vazão máxima do gerador de ozônio, nestas condições o circuito temporizador foi configurado para $t_{on} = 30s$ e $t_{off} = 120s$. Durante a etapa de preparação das amostras, estas foram mantidas à temperatura ambiente e acondicionadas no próprio tubo de reação do Rancimat.

Foram utilizados os próprios tubos de ensaio de reação do Rancimat e a própria bomba de gás do Rancimat para controlar o fluxo de gás na amostra. O arranjo experimental utilizado é apresentado na Figura 19.

Figura 19 Diagrama experimental utilizado para avaliar o potencial oxidante do ozônio. 1-Circuito temporizador, 2-Gerador de ozônio, 3-Pulmão (kitassato), 4-Metrohm Rancimat

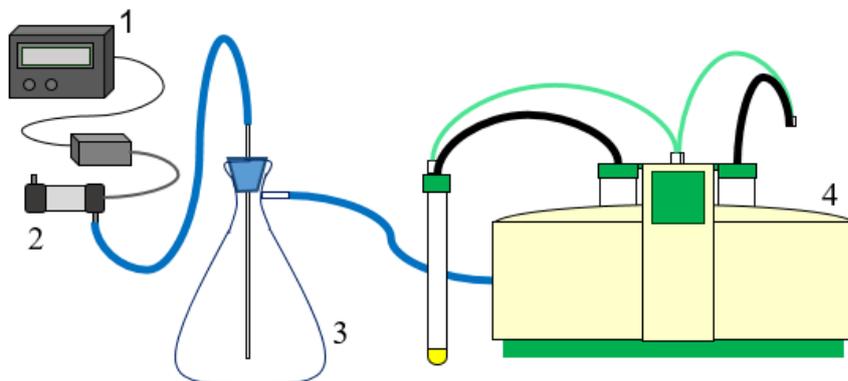


Os tempos de exposição ao ozônio foram de 1, 2, 3 e 4 horas, após este período foi determinado PI de cada amostra no Rancimat. A medida de rancidez foi realizada com vazão de ar de 10 LPH, temperatura de 110°C e massa de 3 g como recomendado pela norma EN14112.

3.7.2 Oxidação por ozônio no Rancimat

Uma segunda análise foi realizada utilizando um arranjo experimental similar ao usado na análise anterior. Desta vez uma amostra de 3 g de óleo de soja foi submetida a um fluxo de ozônio com concentração de 20% da potência máxima do gerador de ozônio. Novamente mantendo-se a amostra à temperatura ambiente e acondicionada no vaso de reação do Rancimat. Os voláteis desta reação foram conduzidos a uma solução de água destilada e a condutividade da solução foi monitorada no Rancimat mantendo-se o aquecimento desligado, como apresentado na Figura 20.

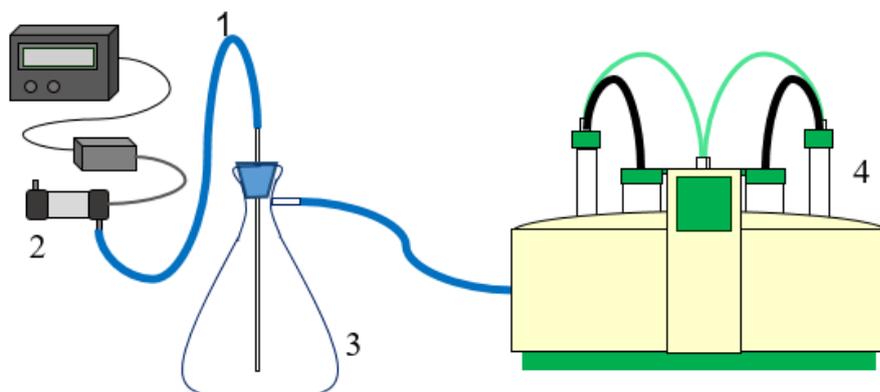
Figura 20 Diagrama experimental utilizado para medida de oxidação por ozônio monitorada pelo equipamento Rancimat. 1-Circuito temporizador, 2-Gerador de ozônio, 3-Pulmão (kitassato), 4-Metrohm Rancimat



3.7.3 Uso de Ozônio durante as medidas no Rancimat

Uma terceira análise foi realizada utilizando-se ozônio diluído como gás de medida durante as análises no equipamento Rancimat, como apresentado na Figura 21. Verificou-se então o efeito da adição de ozônio nas medidas realizadas pelo método rancimat. Foram variadas a temperaturas de medida e concentração de ozônio.

Figura 21 Diagrama experimental utilizado para medida do efeito da adição de ozônio às medidas de rancidez pelo método rancimat. 1-Circuito temporizador, 2-Gerador de ozônio, 3-Pulmão (kitassato), 4-Metrohm Rancimat



As medidas foram realizadas com amostras de 3 gramas óleo de soja a temperaturas de 90, 100, 110, 120 e 130°C e concentrações de ozônio de 6,3%, 11,1%, 20,0%, 27,3% e 33,3% da vazão máxima, mantendo-se o fluxo de gás de 10 LPH, a Tabela 8 apresenta o planejamento da medidas realizadas.

Tabela 8 Planejamento de medidas realizadas para avaliar o efeito da adição de ozônio às medidas realizadas no Rancimat.

Ozônio (%)	Temperatura (°C)				
	90	100	110	120	130
33,3	M_{11}	M_{12}	M_{13}	M_{14}	M_{15}
27,3	M_{21}	M_{22}	M_{23}	M_{24}	M_{25}
20,0	M_{31}	M_{32}	M_{33}	M_{34}	M_{35}
11,1	M_{41}	M_{42}	M_{43}	M_{44}	M_{45}
6,3	M_{51}	M_{52}	M_{53}	M_{54}	M_{55}
0	M_{61}	M_{62}	M_{63}	M_{64}	M_{65}

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DO BIODIESEL NO RANCIMAT – PLANEJAMENTO FATORIAL

Seguindo a metodologia proposta no planejamento fatorial, foi realizado um conjunto de medidas do PI de amostras de biodiesel de soja. A Tabela 9 apresenta a matriz de planejamento fatorial adotada na realização dos experimentos, foram adotados três pontos centrais que foram utilizados para avaliar o erro experimental.

Tabela 9 Matriz com os resultados obtidos para cada condição do planejamento fatorial.

Medida	Temperatura (°C)	Vazão (LPH)	Massa (g)	PI (h)
1	-	-	-	8,55
2	-	-	+	9,16
3	-	+	-	9,23
4	-	+	+	7,70
5	+	-	-	2,20
6	+	-	+	2,03
7	+	+	-	2,38
8	+	+	+	2,32
9	0	0	0	3,57
10	0	0	0	3,72
11	0	0	0	3,61

Os resultados foram avaliados com a ajuda do software Statistica7, onde o efeito de cada fator foi avaliado, bem como, o efeito das interações entre os fatores que são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 Estimativa dos efeitos de cada um dos fatores, bem como suas interações, no modelo de planejamento fatorial e sua significância.

Fator	Efeito	Erro padrão	Coefficiente	Significativo
Média	5,44625	0,02746	5,4463	-
Curvatura	-3,62583	0,10517	-1,8129	Sim
(1) Massa (g)	-0,28750	0,05492	-0,1438	Sim
(2) Vazão (LPH)	-0,07750	0,05492	-0,0388	Não
(3) Temperatura ($^{\circ}C$)	-6,42750	0,05492	-3,2138	Sim
1 e 2	-0,50750	0,05492	-0,2538	Sim
1 e 3	0,17250	0,05492	0,0863	Não
2 e 3	0,31250	0,05492	0,1563	Sim

Analisando o desvio padrão e os efeitos para uma certeza de 95% (t -student = 4,3) sobre os resultados, é observado que apenas os fatores temperatura e massa de amostra apresentam influência significativa, além das interações entre massa e a vazão e entre a vazão e a temperatura. Na Tabela 10, avaliando o efeito das três variáveis é possível observar que o efeito da temperatura é muito superior ao efeito das outras variáveis e, até mesmo, que o da interação com outras as variáveis. Este resultado indica a temperatura com um fator de fortíssima influência, tanto no tempo de análise, quanto na qualidade dos resultados obtidos.

Este resultado fundamenta o desenvolvimento das bancadas subseqüentes, bem como a metodologia utilizada para análise. Qualquer bancada baseada em termo-oxidação é muito exigente em relação à temperatura de análise. Já o fator massa apesar de significativo, dentro da faixa analisada, apresenta baixa significância.

4.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS À OXIDAÇÃO TÉRMICA CONTROLADA

Após a oxidação térmica das amostras de biodiesel suas propriedades físico-químicas foram determinadas, os resultados dessas análises são apresentados na Tabela 11. A amostra rotulada por B não foi forçada a oxidar, já as amostras C e D foram oxidadas segundo metodologias estabelecida na sessão 3.2 por 2 e 4 horas respectivamente. Pode ser observado que não houve alterações significativas no teor de água, na densidade e na corrosividade das amostras de biodiesel, mesmo após a oxidação forçada. Houve um pequeno aumento no ponto de fulgor da amostra (D), o que é benéfico para condições de armazenamento do combustível.

A amostra de biodiesel (B) apresentou um período de indução abaixo do previsto por norma, no entanto, as amostras (C) e (D) comprovaram que o procedimento de oxidação forçado é

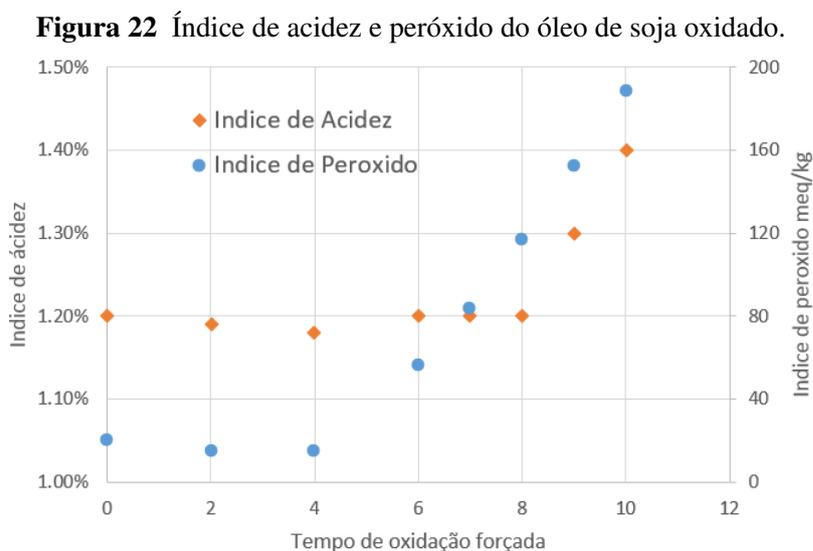
eficiente e foi capaz de reduzir o PI das amostras. Este foi o caso da amostra (D) que após quatro horas de oxidação forçada apresentou um período de indução de aproximadamente zero horas, ou seja, esta amostra já se encontrava completamente oxidada.

Tabela 11 Variação das propriedades do biodiesel em função do tempo de oxidação forçada.

Propriedades	B100 – B (Original)	B100 – C (Oxidado 2h)	B100 – D (Oxidado 4h)
Teor de água (ppm)	736,5	766,9	746,3
Densidade (20 °C)	0,8778	0,8809	0,8783
Viscosidade (cSt)	4,95	5,35	5,05
Ponto de fulgor (°C)	158	158	164
Número de cetano	55,9 (Fuso: 1628)	56,0 (Fuso: 1630)	61,0 (Fuso: 1675)
Poder calorífico inferior (kJ/kg)	37 455	37 299	37 224
Corrosividade ao cobre	1B	1B	1B

Fonte: FERREIRA (2013)

Uma amostra de óleo de soja também foi tratada segundo a mesma metodologia descrita na sessão 3.2. Os resultados obtidos para o índice de acidez e peróxido estão apresentados na Figura 22.



O índice de acidez apresentou um súbito incremento após 8 horas de oxidação forçada, enquanto o índice de peróxido apresentou um comportamento similar após 4 horas. De acordo

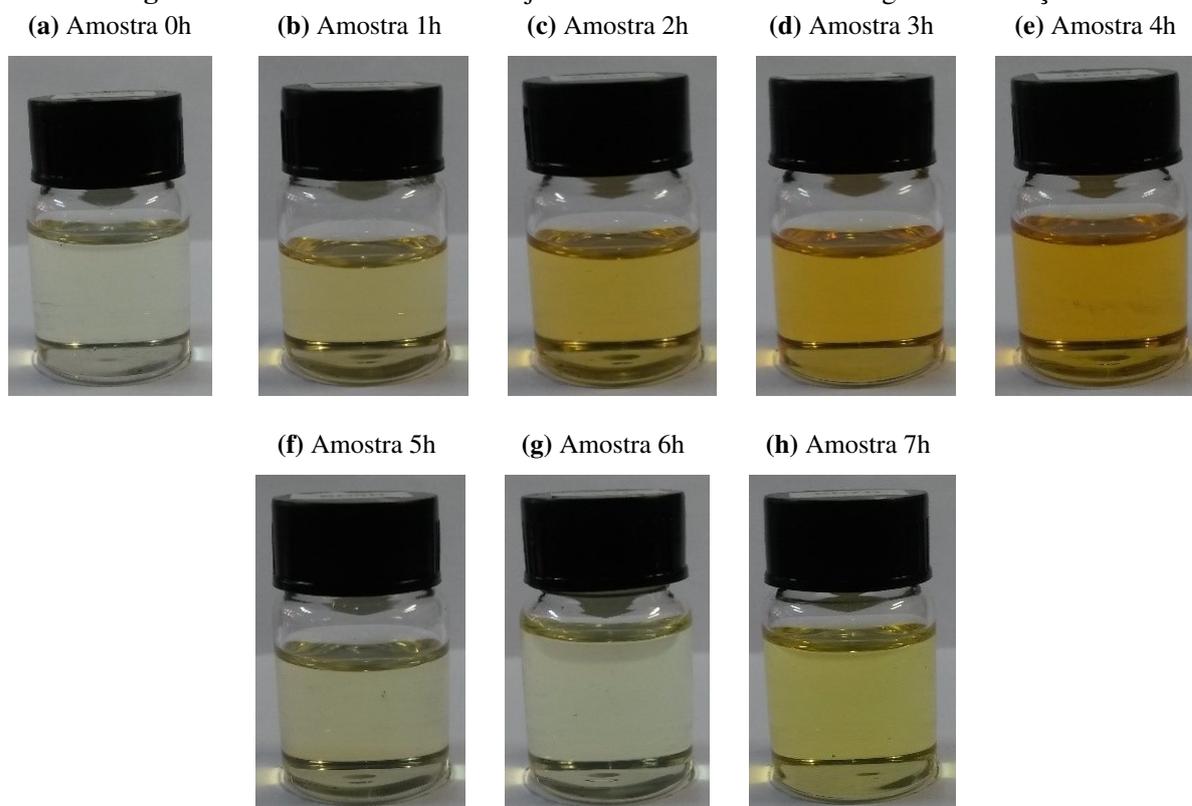
com Cuesta et al. (1991), o índice de peróxido é utilizado para avaliar a formação de hidroperóxidos, porém não distingue os vários ácidos graxos insaturados que sofreram oxidação, nem fornece informações sobre produtos da oxidação secundária. Assim, não se pode, apenas pelo índice de peróxido, afirmar algo sobre o estado oxidativo de determinado óleo ou gordura (ANS; MATTOS; JORGE, 1999), servindo como uma medida qualitativa do grau de oxidação das amostras

4.3 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO

Amostras de óleo e biodiesel de soja, foram submetidas a estresse térmico segundo metodologia apresentada na sessão 3.2 e foram analisadas segundo a metodologia apresentada na sessão 3.4 para obtenção dos espectros de absorção.

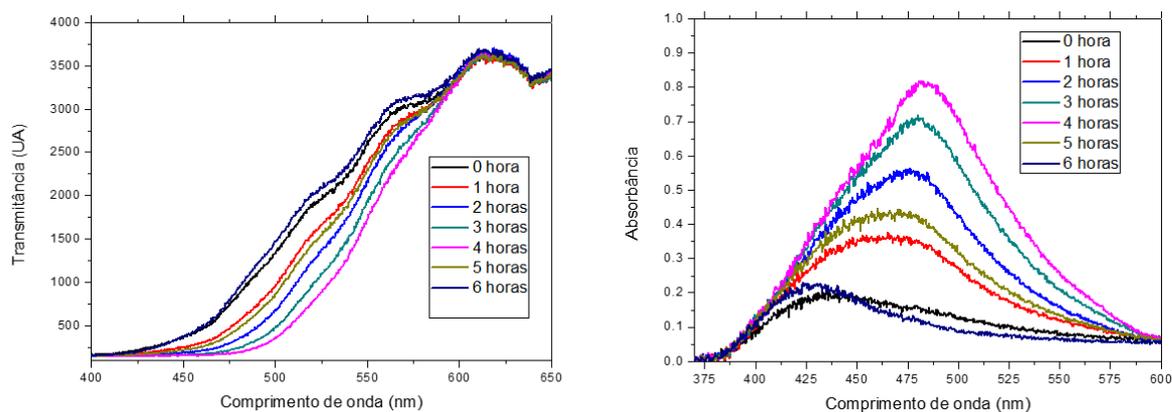
O biodiesel de soja foi submetido ao método rancimat e apresentou uma estabilidade oxidativa de 5,03h. Após esta medida o biodiesel foi submetido à estresse térmico e alíquotas foram coletadas a cada 1h, imagens das amostras oxidadas são apresentadas na Figura 23.

Figura 23 Amostras de óleo de soja coletadas em diferentes estágios de oxidação.



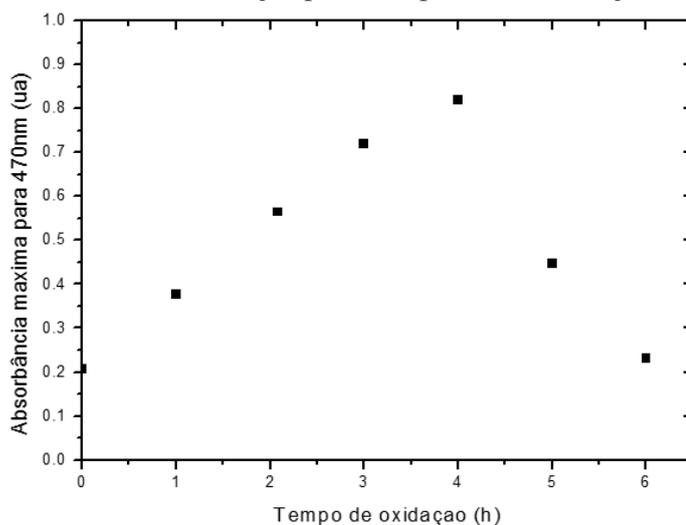
É possível observar na Figura 23 que a medida que a amostra oxida ela se torna gradativamente mais escura e, após 4 horas, ela volta a ficar clara rapidamente. É importante notar que 4h coincide com o período de indução da amostra. O espectro de transmissão e absorção de cada uma das amostras é apresentado na Figura 24.

Figura 24 Espectroscopia do biodiesel em função do tempo de oxidação.
(a) Espectro de transmissão. (b) Espectro de absorção



É possível observar no espectro de absorção um pico de absorção na região entre 460 e 480nm. Este valor de pico foi isolado para cada uma das amostras e sua amplitude em função do tempo de oxidação forçada é apresentado no gráfico da Figura 25.

Figura 25 Valores máximos de absorção para os espectros de oxidação do biodiesel de soja.

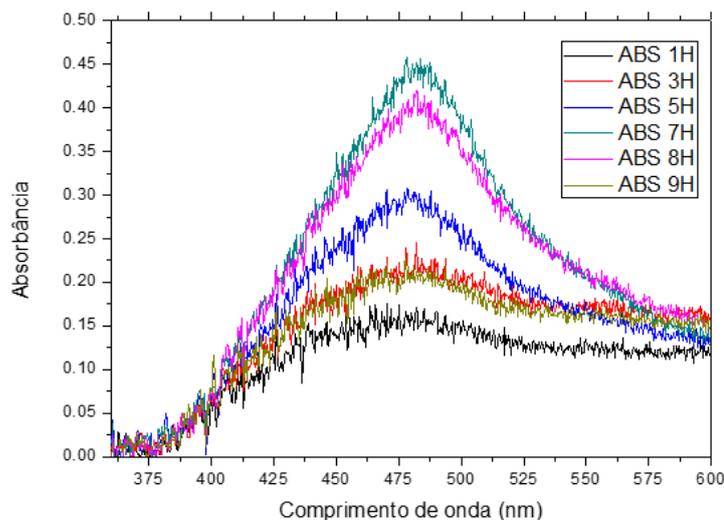


Da mesma maneira que observado nas fotos da Figura 23, ao ultrapassar 4 horas de oxidação forçada a absorção de luz cai rapidamente, caracterizado visualmente pelo clareamento da

amostra.

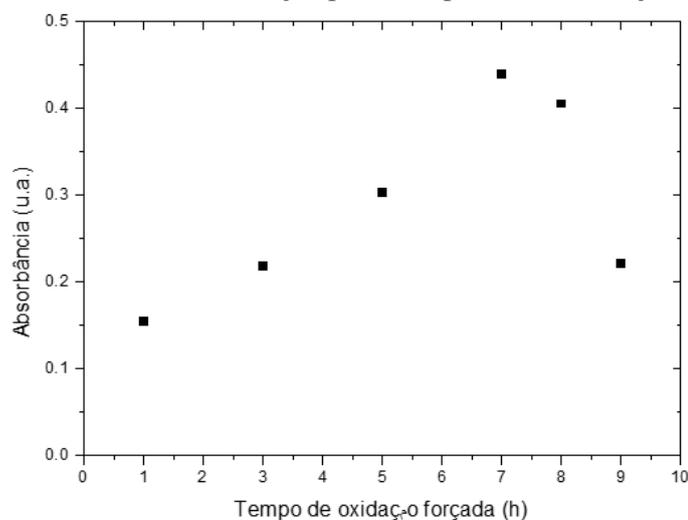
Procedimento similar foi repetido para amostras de óleo de soja que foram submetidas a estresse térmico e coletadas com 1, 3, 5, 7, 8 e 9 horas de oxidação forçada. Os espectros adquiridos são apresentados na Figura 26.

Figura 26 Espectros de absorção para o óleo de soja em função do tempo de oxidação forçada.



Tomando apenas os valores máximos de absorção obtém-se o gráfico da Figura 27 que também apresenta uma abrupta alteração, após 7 horas, período que coincide com o PI da amostra de óleo de soja obtido pelo método rancimat.

Figura 27 Valores máximos de absorção para os espectros de oxidação do óleo de soja.

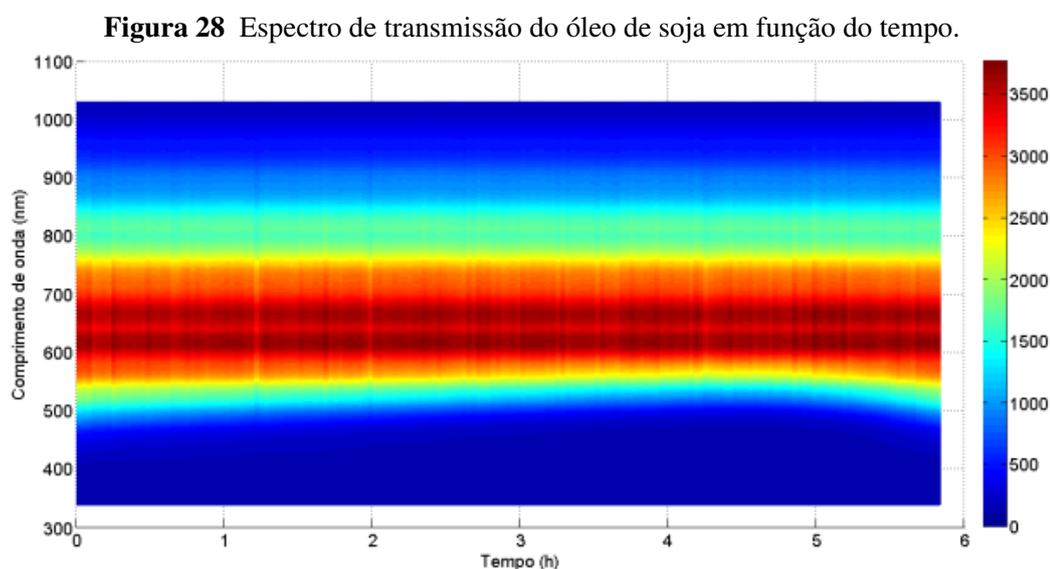


Apesar de indicar uma correlação entre as medidas, os resultados obtidos não permitem

determinar com precisão o instante de tempo em que ocorre o declínio da absorção de luz nesta região, para tanto seria necessário a tomada de amostras a intervalos de tempos menores, o que fundamentou o desenvolvimento da bancada descrita na sessão 3.5.

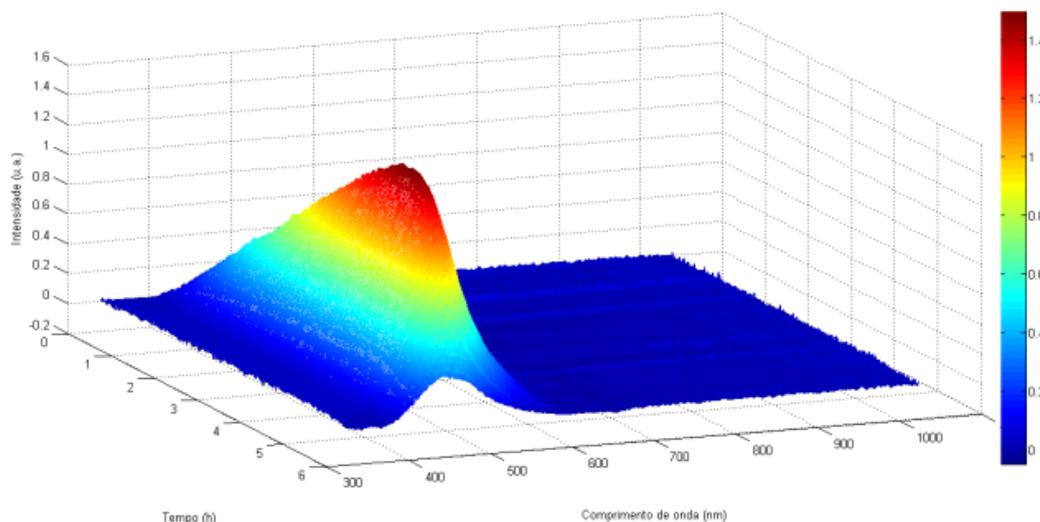
4.3.1 Bancada de espectroscopia no visível

Para avaliar o funcionamento da bancada para medição contínua da transmissão de luz através das amostras, a mesma amostra de biodiesel de soja avaliada. Os resultados para os espectros de transmissão do biodiesel de soja são apresentados na Figura 28 estes espectros de transmissão foram coletados a cada 30s durante 5,8h. É possível observar uma variação no espectro transmissão na região entre 450 e 600nm.



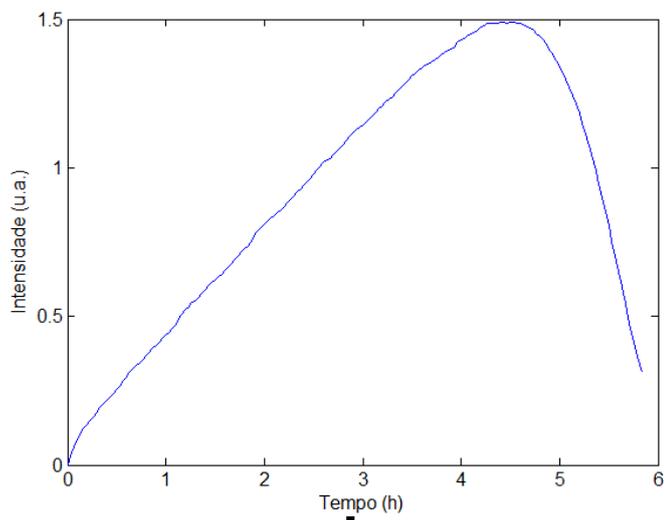
Como a idéia do método proposto é avaliar a evolução oxidativa da amostra, ou seja, identificar como os espectros de absorção são alterados pela oxidação, a absorção de luz pela amostra foi determinada a partir da relação entre o espectro de transmissão a cada instante e o espectro de transmissão da amostra com zero horas de oxidação (sinal de referência), segundo a equação 8, foi obtido o gráfico da Figura 29. Foi então avaliada a variação na absorção de luz, para tanto, I_{λ}^0 representa o espectro da amostra com 0h de oxidação forçada. Este procedimento destaca a evolução espectral da amostra, evidenciando os efeitos espectrais da oxidação da amostra.

Figura 29 Espectros de absorção em função do tempo, com relação à amostra com zero hora de oxidação forçada.



Fica evidente que a medida que a amostra oxida ela passa a absorver mais em 483 nm e uma vez completamente oxidada essa absorção cai bruscamente. Computando os máximos de absorção para este comprimento de onda temos o gráfico da Figura 30.

Figura 30 Máximo dos espectros de absorção em função do tempo, com relação à amostra com zero hora de oxidação forçada.

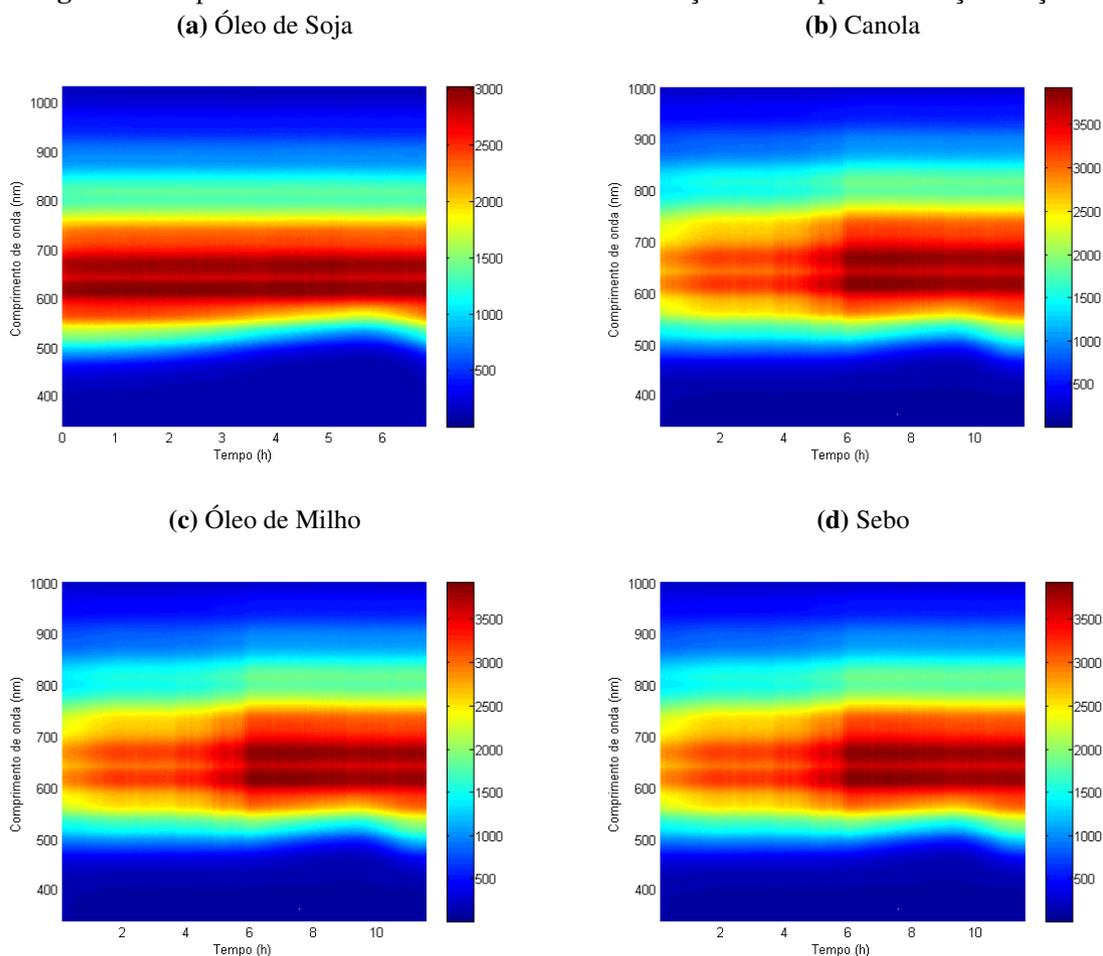


O máximo de absorção para o comprimento de onda de 483 nm ocorre após 4,50 horas. Valor compatível com os resultados obtidos usando o método rancimat. Onde foi obtido um PI de 5,03h, apresentando uma discrepância entre as medidas de 10%. Este resultado deixa claro uma relação entre as medidas, e também evidência o comprimento de onda de interesse para o

biodiesel de soja.

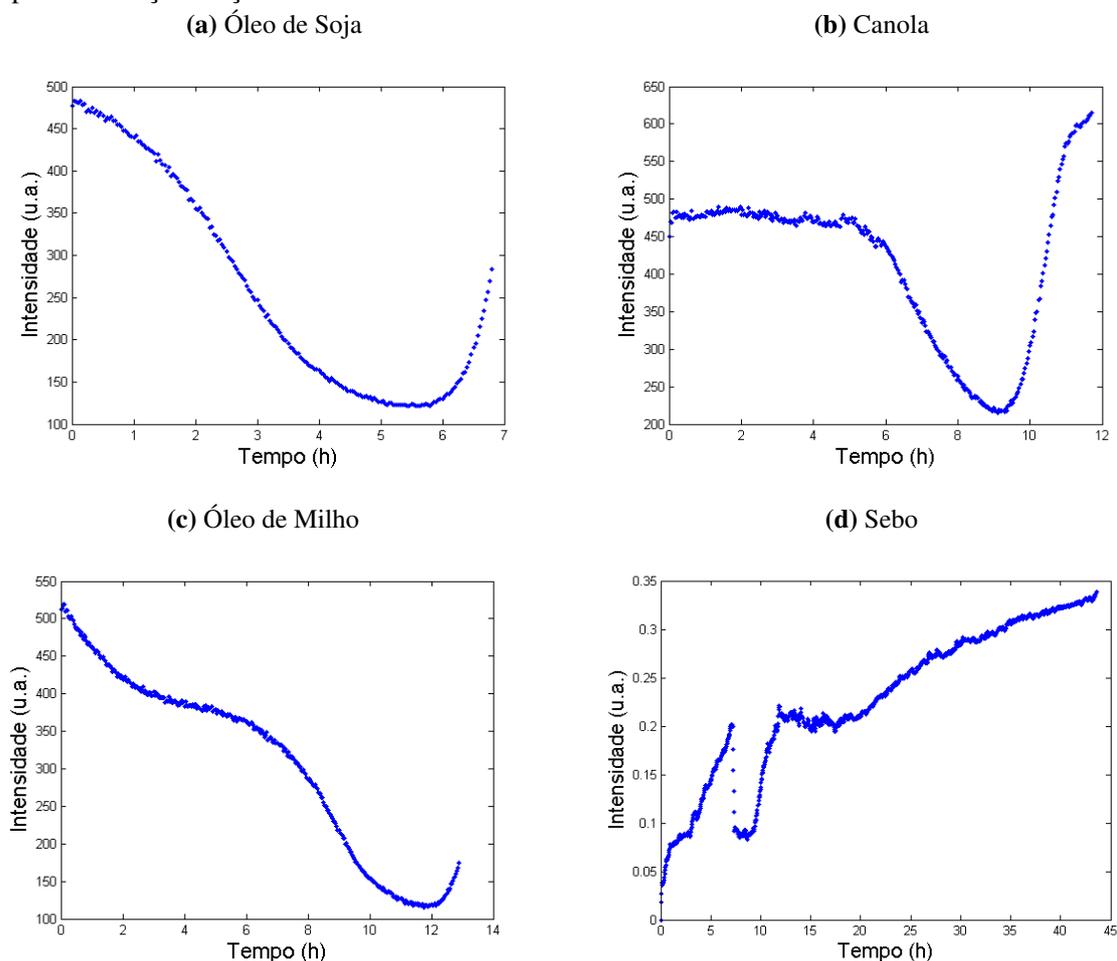
O procedimento foi repetido para óleo de soja, canola, óleo de milho e sebo. Os resultados das medidas de transmissão em função do tempo são apresentados na Figura 31.

Figura 31 Espectro de transmissão óleos e sebo em função do tempo de oxidação forçada.



Em todas as amostras analisadas, é observada uma variação da amplitude da transmissão para o comprimento de onda de 483nm. Para visualizar melhor perfil de transmissão nesta região este comprimento de onda foi isolado e a Figura 32, apresenta o gráfico da intensidade de luz transmitida em 483 nm em função do tempo de medida.

Figura 32 Transmissão de luz pelos óleos e sebo para o comprimento de onda de 483 nm em função do tempo de oxidação forçada.



As amostras de óleo de soja, canola, óleo de milho e sebo também foram analisadas pelo método rancimat em duplicata sendo seus resultados apresentados na tabela 12.

Tabela 12 Período de indução determinados pelo método rancimat em duplicata para os óleos e sebo.

Amostra	Período de Indução		PI Médio (h)
	1	2	
Soja	4,72	4,73	$4,725 \pm 0,005h$
Canola	8,57	8,47	$8,52 \pm 0,05h$
Milho	11,11	11,00	$11,06 \pm 0,06h$
Sebo	22,18	24,95	$23 \pm 1h$

Comparando o mínimo de transmissão em 483 nm com os resultados obtidos no Rancimat,

ver Tabela 13, é possível observar uma boa correlação entre as medidas óticas de transmissão e as medidas de condutividade das porções voláteis dos óleos dissolvidas em água para soja, canola e milho.

Tabela 13 Mínimo de transmissão para óleos e sebo, comparado ao PI obtido no Rancimat.

Amostra	Mínimo em 483 nm (h)	PI (h)	Erro(%)
Óleo de Soja	5,6	4,73± 0,01	18,3
Canola	9,1	8,52 ± 0,05	6,8
Óleo de milho	11,9	11,06 ± 0,06	7,5
Sebo	-	23 ± 1	-

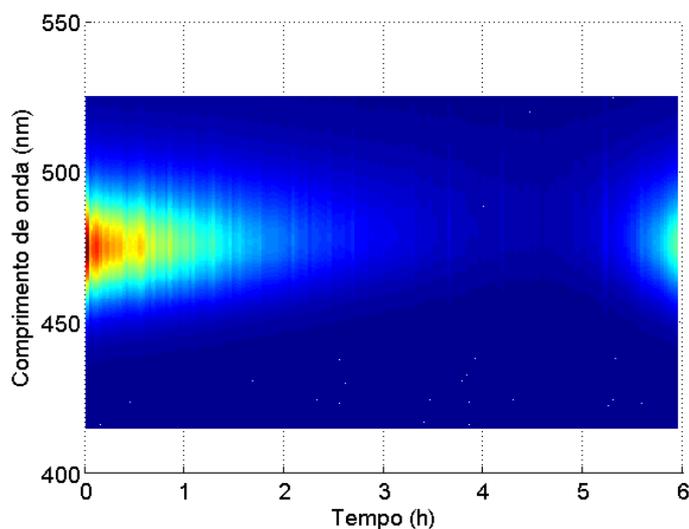
Para a amostra de sebo o resultado não pode ser obtido. Tal fato se deve à alta estabilidade oxidativa apresentada pela amostra. É importante chamar a atenção para o fato de que parte da amostra foi perdida (volatilizada) ao longo da medição, o que resultou em um gráfico anômalo.

4.3.2 Bancada utilizando um LED como fonte de Luz

Uma vez definido o comprimento de onda em que há uma maior variação na taxa de absorção, foi selecionada uma fonte de luz que fornecesse uma banda estreita e próxima do comprimento de onda de interesse, neste caso um LED azul, com pico de emissão em 476 nm.

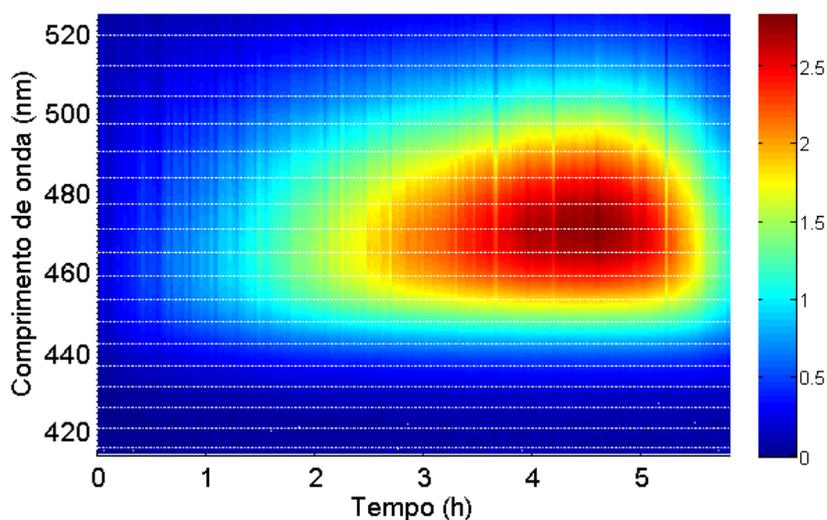
O mesmo procedimento de análise foi aplicado à amostra de óleo de soja. O resultado para a medida de transmissão é apresentado na Figura 33.

Figura 33 Espectro transmissão de luz do biodiesel em função do tempo de oxidação forçada para uma fonte luz LED.



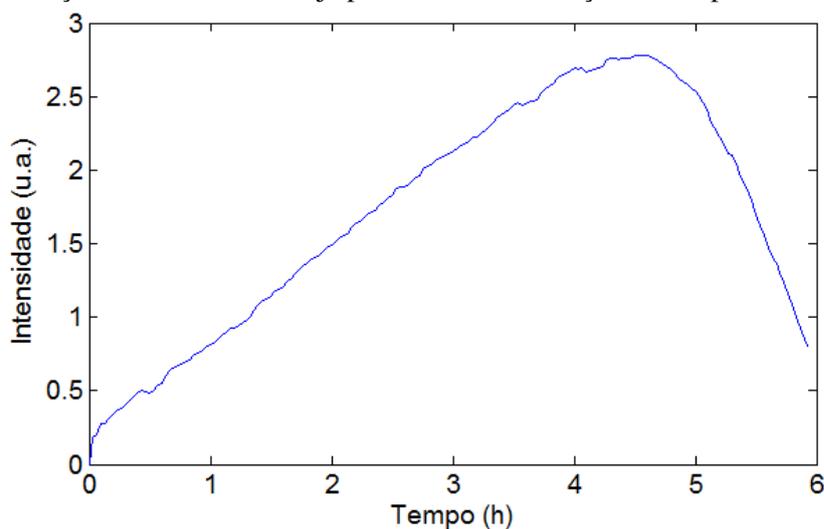
Calculando-se a absorção com relação à amostra com zero hora de oxidação forçada, obtêm-se os resultados apresentados no gráfico da Figura 34.

Figura 34 Espectro de absorção de luz do biodiesel em função do tempo de oxidação forçada para uma fonte luz LED.



Na Figura 35 estão representados os pontos correspondentes à variação dos máximos de absorção em função do tempo.

Figura 35 Absorção do biodiesel de soja para 483 nm em função do tempo de oxidação forçada.



O máximo de absorção do biodiesel para o comprimento de onda de 483 nm ocorre após 4,53 horas. Este resultado apresenta uma boa correlação com os resultados obtidos pelo método rancimat. Como agora apenas um comprimento de onda é transmitido através da amostra, o

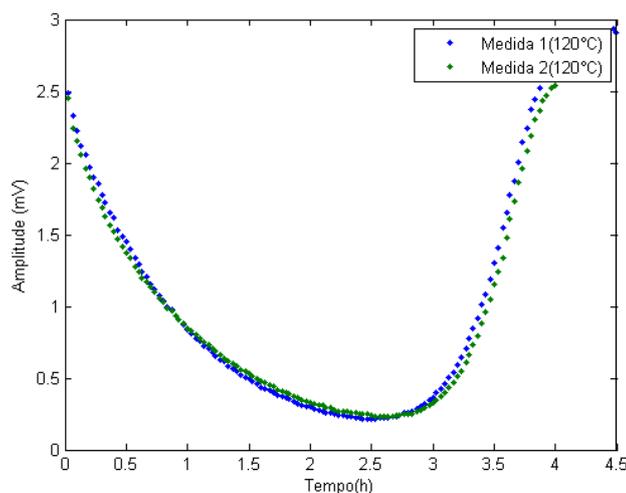
espectrômetro pode ser substituído por um fotodetector, neste caso um fotodiodo. Um arranjo mais simplificado é apresentado na sessão 4.3.3.

4.3.3 Bancada simplificada de análise baseada em diodo emissor de luz

Uma vez definido o comprimento de onda em que ocorre a maior variação no espectro de absorção, foi selecionada uma fonte de luz com uma banda estreita de emissão, próximo ao comprimento de onda onde a absorção da amostra em processo de oxidação forçada é máxima (483 nm), neste caso um LED com pico de emissão em 476 nm.

O funcionamento da bancada simplificada foi avaliado para duas medidas de oxidação do biodiesel de soja a uma temperatura de 120°C , o que também serviu para avaliar a discrepância entre as medidas realizadas por absorção ótica em 473 nm. Este resultado foi comparado com o Rancimat, onde também foi realizada a análise para do mesmo óleo e a mesma temperatura. O resultado para essas medidas é apresentado na Figura 36.

Figura 36 Medida de transmissão para o biodiesel de soja, realizada em duplicata, oxidado a 120°C .

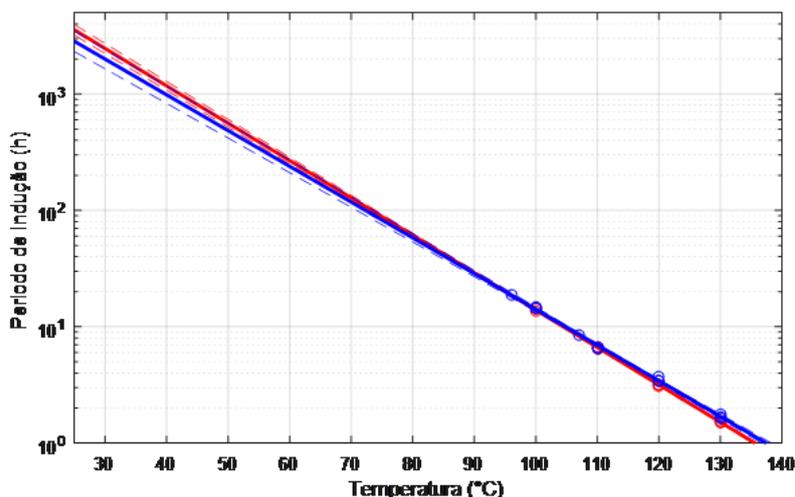


Nesta medida as amostras apresentaram mínimos de transmissão em 2,48h e 2,60h, a discrepância entre as medidas foi de 4,8%, que apesar de um pouco maior que a discrepância das medidas realizadas com o mesmo óleo no Rancimat, que foi de 3,7%, ainda representa um ótimo resultado.

A bancada também foi utilizada para prever o tempo de prateleira de uma amostra de óleo de soja quando comparado ao método rancimat. O resultado para essas medidas é apresentado na Figure 37, onde são apresentadas as projeções para o método rancimat, em vermelho, e a

bancada LED, em azul. Neste gráfico também estão presentes as incertezas das projeções em linhas tracejadas.

Figura 37 Comparação entre os tempos de prateleira previstos pelo Rancimat (vermelho) e a bancada LED (azul), com suas respectivas incertezas em faixas tracejadas.

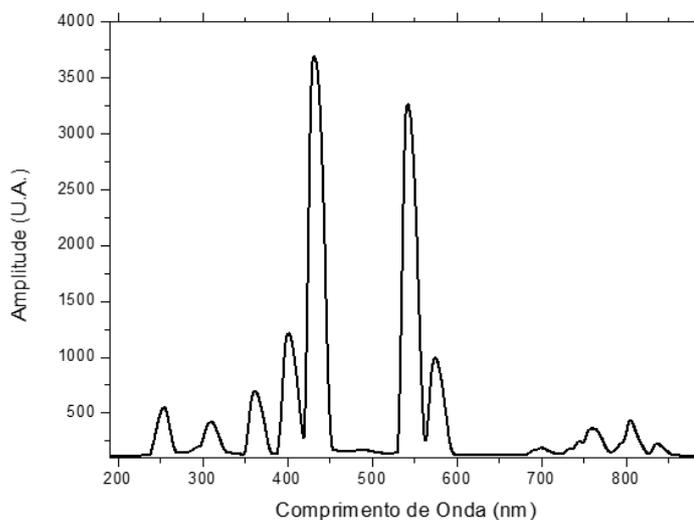


O método rancimat previu uma validade de 3561 ± 394 horas à 25°C enquanto a bancada LED previu 2827 ± 643 horas, que representa um fator de discrepância de 21%. Apesar da discrepância entre as medidas ser grande, há um recobrimento nos intervalos de confiança em toda a faixa de medida. Então, levando em consideração a incerteza da projeção pode-se afirmar que representa um resultado muito bom para uma bancada baseada em um LED e um fotodiodo. Este resultado é novo e viabiliza o desenvolvimento de um novo equipamento de medida.

4.4 ANÁLISE UTILIZANDO RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA COMO AGENTE OXIDANTE

Como primeiro passo para a análise foi determinado o espectro da lâmpada UV utilizando a plataforma montada para os testes apresentadas no item 3.7.1, ver na Figura 18. É observado que apesar do espectro fornecido pelo fabricante apresentar um pico bastante significativo 254 nm, a amplitude do pico obtida para este comprimento de onda não foi tão significativa. Este resultado é justificado pelas características da fibra ótica utilizada, destinada a aplicações no visível.

Figura 38 Espectro da lâmpada OSRAM® modelo HNS® PURITEC® G23 obtido com o espectrômetro OceanOptics.



O resultado obtido para as medidas de estabilidade oxidativa no Metrohm Rancimat das amostras submetidas à radiação UV são apresentados na Figura 39 e evidenciados na Tabela 14, pode ser observado que a medida que o tempo de exposição ao UV aumenta o PI reduz mantendo uma dependência linear entre estas grandezas. Foram então realizados ajustes lineares aos dados obtidos para cada uma das amostras, afim de obter o fator de correlação entre a oxidação por UV e a medida pelo rancimat. Os parâmetros dos ajustes são apresentados na Tabela 14.

Figura 39 Período de indução em função do tempo de oxidação forçada por UV.

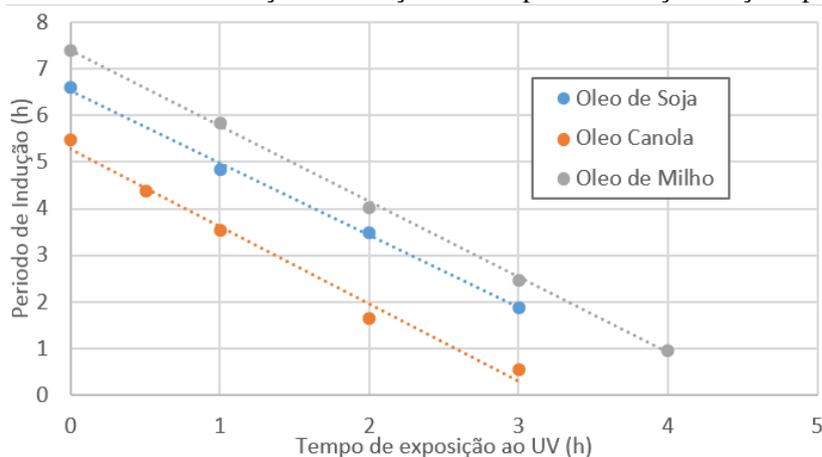


Tabela 14 Tabela com os valores medidos de PI e os coeficientes do ajuste linear para as amostras submetidas à oxidação forçada por UV.

Óleo de Soja		Canola		Óleo de Milho	
tempo (h)	PI(h)	tempo (h)	PI(h)	Tempo(h)	PI(h)
0	6,60	0	5,48	0	7,42
1	4,84	0,5	4,39	1	5,84
2	3,49	1	3,53	2	4,03
3	1,90	2	1,64	3	2,48
		3	0,55	4	0,97
A	-1,55	A	-1,66	A	-1,63
B	6,53	B	5,27	B	7,40
R ²	0,998	R ²	0,987	R ²	0,999
Valor médio de A		-1,61			
Desvio Padrão de A		0,058			

Com base no gráfico da Figura 39 e nos dados da Tabela 14 é possível observar uma taxa média de redução de período de indução de $1,6h_{PI}/h_{UV}$, ou seja, a cada uma hora de exposição ao UV o período de indução da amostra reduz em 1,6 horas. Efetuando-se um comparativo do PI da amostra não exposta ao UV com aquele apresentado pela amostra após a exposição ao UV para o óleo de soja, obtém-se os resultados apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 Redução percentual do período de indução para a amostra de óleo de soja pela exposição ao UV.

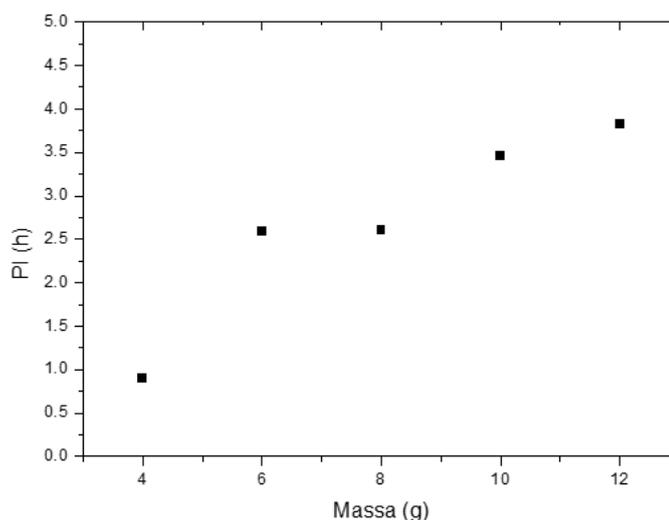
Tempo de exposição (h)	PI (h)	Redução do PI (%)	Redução do PI (%/h)
0	6,60	-	-
1	4,84	26,7%	26,7%
2	3,49	47,1%	23,6%
3	1,90	71,2%	23,7%
Redução média do PI (%/h)			24,7%

O arranjo utilizado reduziu o PI do óleo de soja em aproximadamente 25% por hora de exposição à radiação ultravioleta. Também foi observado que, assim como obtido durante a termo-oxidação, à medida que a amostra oxida por ação da radiação UV sua cor sofre alterações.

Esses resultados justificaram a montagem da bancada de espectroscopia de transmissão por irradiação no ultravioleta.

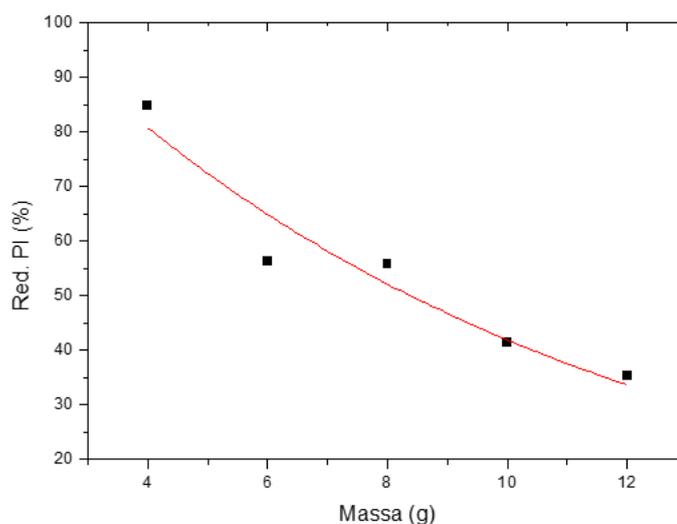
Os resultados da análise do PI em função da quantidade de amostra para um tempo de exposição de uma hora são apresentados na Figura 40. É observado que quanto menor a quantidade de amostra utilizada para exposição ao UV, maior será o efeito na degradação da amostra.

Figura 40 PI da amostra de óleo de soja em função da quantidade de amostra exposta ao UV por 1 hora.



Avaliando a redução percentual do período de indução da amostra de óleo de soja em função da quantidade de amostra, quando comparado à amostra não exposta ao UV que apresentou PI de 5,91h, obtém-se a relação apresentada da Figura 41.

Figura 41 Redução percentual do PI da amostra de óleo de soja em função da massa quando comparado à amostra não exposta ao UV.



A estes dados foi realizado o ajuste de uma função do tipo decaimento exponencial, com

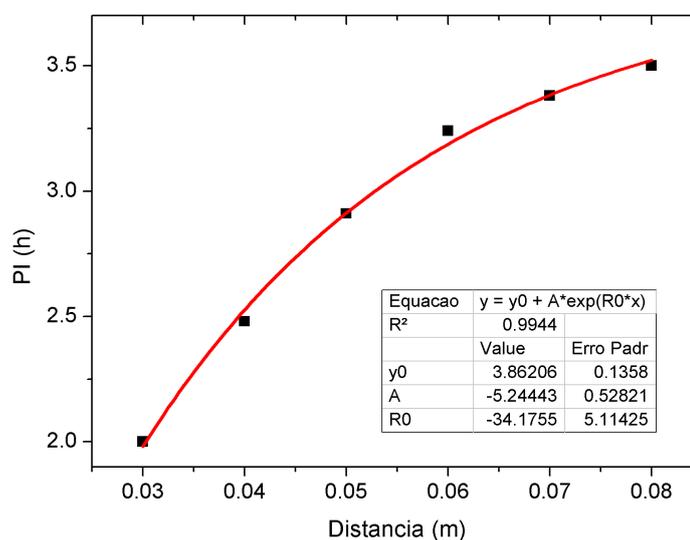
parâmetros apresentados na Tabela 16. Este ajuste apresentou um R^2 de 0,9 o que caracteriza um bom ajuste. O ajuste indica que a relação entre a redução do período de indução e a quantidade de amostra utilizada, mantendo-se o tempo de exposição fixo (mesmo trabalho de 5,98Wh), é do tipo decaimento exponencial.

Tabela 16 Parâmetros do ajuste exponencial aos dados da redução percentual do PI da amostra de óleo de soja em função da massa quando comparado à amostra não exposta ao UV.

Equação $y = ae^{bx}$		
Coefficientes	Valor	Erro Padrão
a	124,92	16,05
b	-0,109	0,019
Ajuste $R^2 = 0,90$		

Os resultados do PI da amostra de óleo de soja em função da distância à fonte de luz são apresentados na Figura 42. É possível observar uma dependência do tipo exponencial entre as grandezas, cujos coeficientes são apresentados no gráfico.

Figura 42 PI da amostra de óleo de soja em função da distância à fonte de luz de amostras expostas ao UV por 1 hora.



É importante ressaltar que variar a distância entre a amostra e a fonte de luz é o mesmo que variar a irradiância da lâmpada e o trabalho realizado por esta sobre a amostra. A redução percentual do PI esta relacionada ao trabalho realizado pela radiação UV na amostra por unidade de massa, ou seja, quanto menor a massa de amostra e/ou maior a potência da fonte de luz maior será a redução no PI.

4.4.1 Resultados da espectroscopia de transmissão por irradiação no ultravioleta

Dentre as medidas de espectroscopia de transmissão por irradiação no ultravioleta, as regiões do espectro visível que apresentaram as maiores variações no espectro de transmissão foram entre 345 e 380 nm e 480 e 505 nm, em destaque nas Figura 43 e Figura 44 para o óleo de soja e canola, respectivamente. É observado que na região entre 345 e 380 nm foi observada uma redução na transmissão, associada à alteração na coloração do óleo, previamente mencionada, e, após 3,5 h a transmissão volta a crescer. Na região do espectro entre 480 e 505 nm é observado um gradativo decréscimo na transmissão.

Figura 43 Espectro de transmissão para amostras de óleo de soja na região entre 480 e 510 nm irradiada por radiação UV.

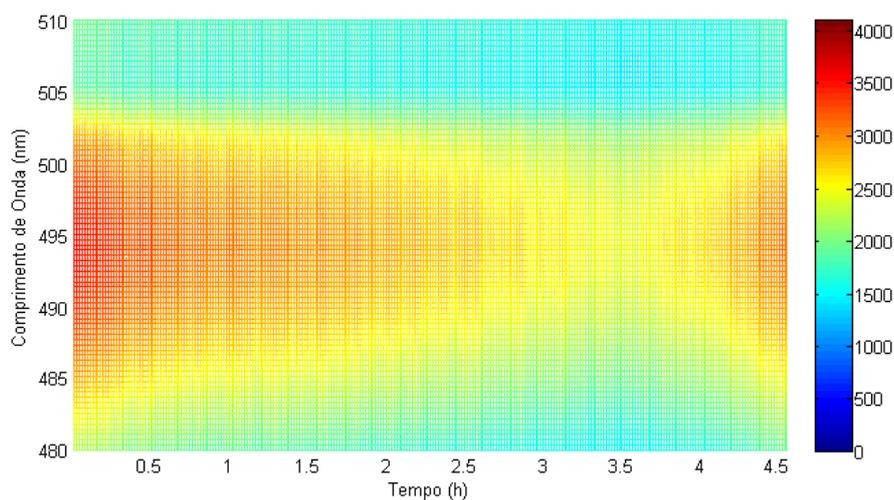
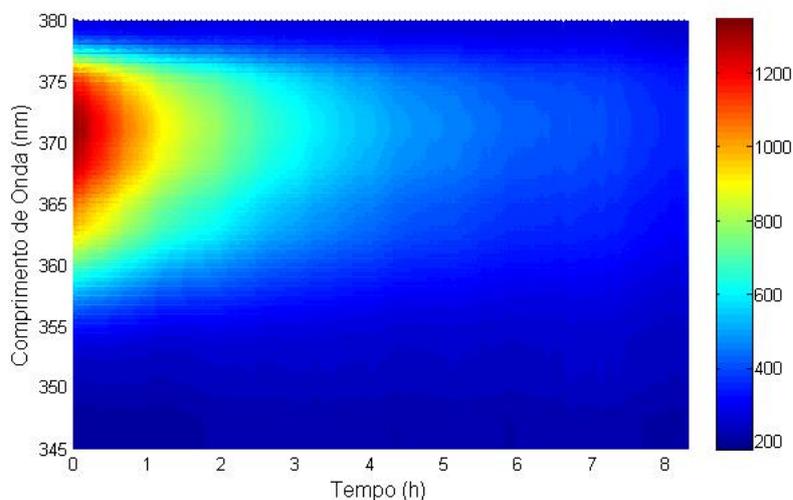
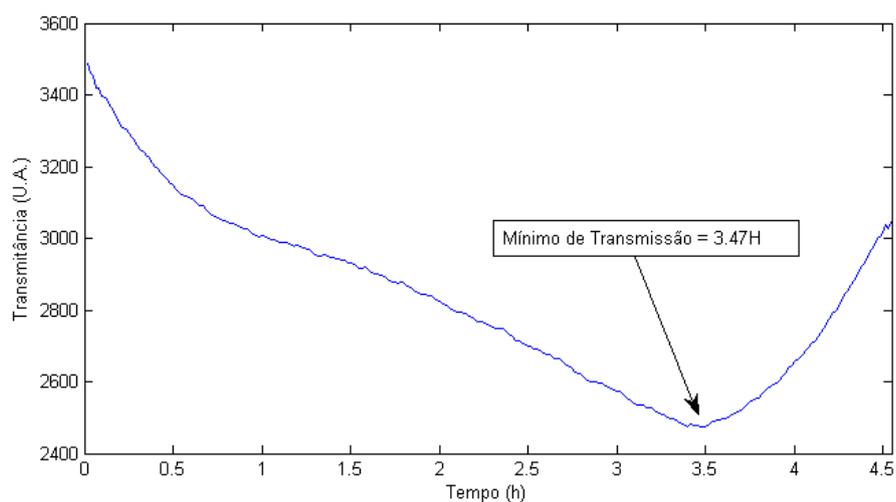


Figura 44 Espectro de transmissão para amostras de Canola na região entre 345 e 380 nm irradiada por radiação UV.



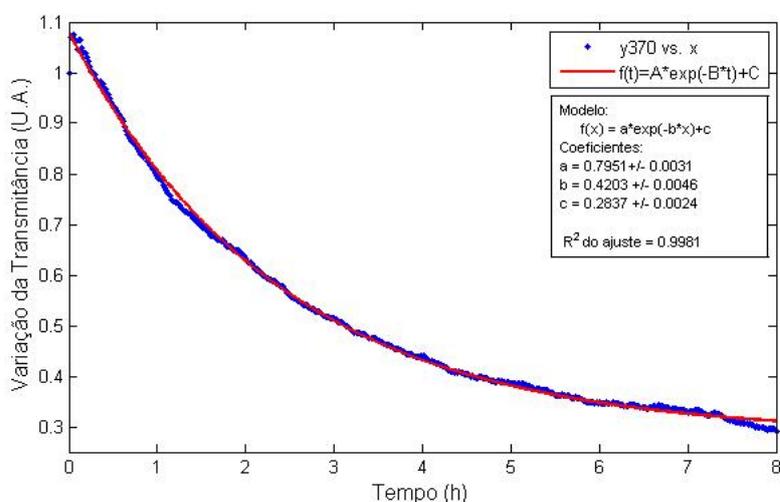
Foram então selecionados os comprimentos de onda em que houve a maior variação da transmissão. Os valores de transmitância em 495 nm para o óleo de soja e 370 nm para canola são apresentados na Figura 45 e Figura 46. É possível observar que para o comprimento de onda de 495 nm a transmissão reduz gradativamente até atingir um valor mínimo, após este instante a transmissão cresce rapidamente.

Figura 45 Máximos de transmissão em 495nm para o óleo de soja.



A variação da absorbância em 370 nm apresenta um comportamento do tipo decaimento exponencial indicando que a concentração de alguns compostos está diminuindo (sendo degradado).

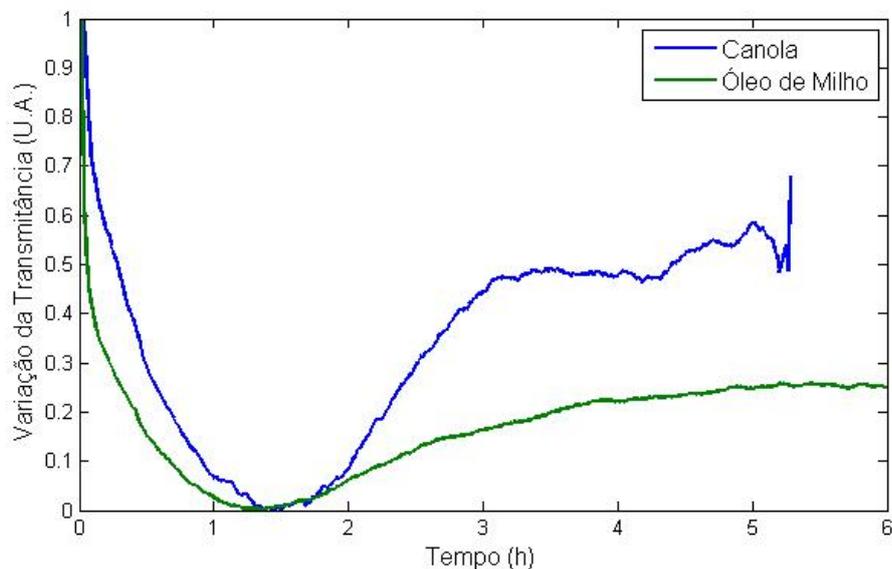
Figura 46 Máximos de transmissão em 370 nm para canola.



O mínimo de transmissão para o óleo de soja em 495 nm foi obtido após 3,47 h. Como havia sido obtido um fator de correlação de 1,6 então 3,47 horas de exposição ao UV corresponderiam a 5,55 horas no Rancimat. Comparando com o resultado obtido para o PI desta amostra no Rancimat que foi de 6,60h obtém-se um erro de 15%, que é bastante razoável levando-se em consideração a simplicidade da bancada desenvolvida para a análise.

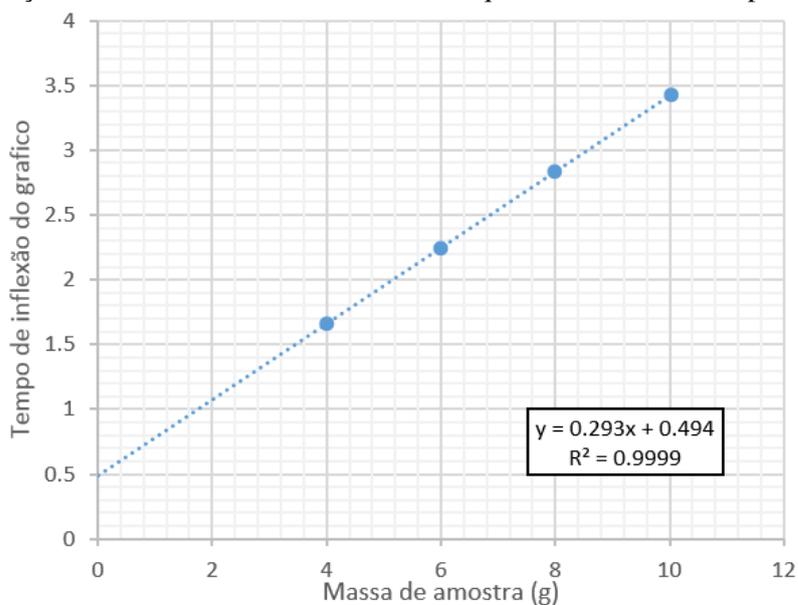
O mesmo procedimento de análise do mínimo de variação na transmitância para 495 nm foi aplicado a amostras de óleo de milho e canola, como apresentando na Figura 47. No entanto, não foi observado o mesmo padrão de correlação uma vez que os mínimos foram encontrados em 1,45 e 1,37 horas, respectivamente, para os óleos de milho e canola. Multiplicando-se os mínimos obtidos pelo fator de correlação encontra-se 2,32 e 2,19 horas de rancimat, resultado que destoa muito dos resultados esperados que eram de 6,525 para a soja e 5,2724 para a canola.

Figura 47 Variação na transmitância do óleo de milho e canola em 495nm.



A relação entre a quantidade de amostra e o PI foi determinada utilizando-se o mínimo de transmissão em 495 nm do óleo de soja. A Figura 48 apresenta a dependência entre as grandezas quantidade de amostra e o PI, onde é observada uma relação linear com um fator de 0,29.

Figura 48 Relação entre o mínimo de transmissão e a quantidade de amostra para o óleo de soja.



Este comportamento observado durante as medidas de transmissão em 495 nm pode ser

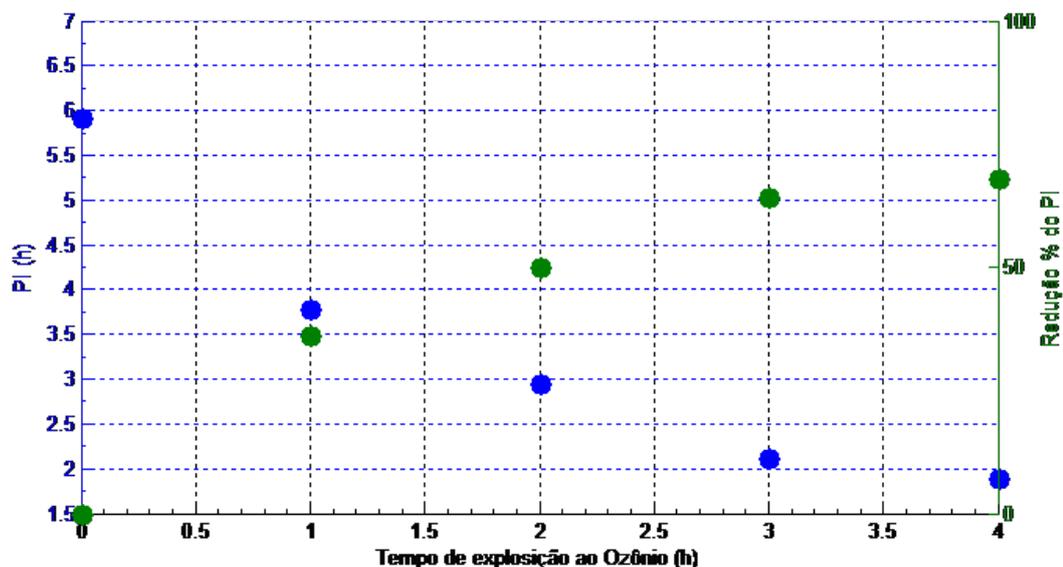
atribuída a compostos tetraenos conjugados provenientes da degradação de moléculas insaturadas, como o linolenato de metila, que fluorescem neste comprimento de onda, como relatado por Sena et al. (2015).

4.5 POTÊNCIAL OXIDANTE DO OZÔNIO

Como relatado por Xu et al. (2011) é observado um rápido incremento no índice de acidez das amostras após o tratamento com ozônio, o que indica que compostos como aldeídos e álcoois foram oxidados em ácidos.

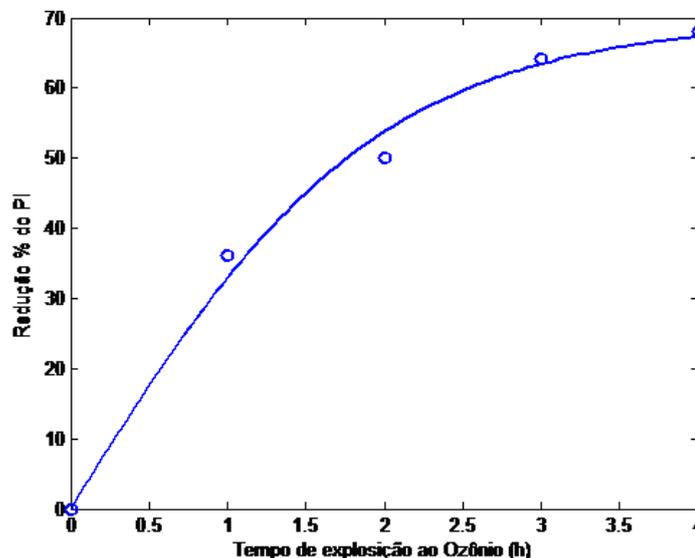
A Figura 49 apresenta os resultados da análise do potencial oxidante do ozônio. É possível observar que a medida que aumenta o tempo de exposição ao ozônio, em azul, a amostra oxida e consequentemente seu PI reduz, e maior será a redução percentual do seu período de indução, em verde.

Figura 49 Relação entre o tempo de exposição ao ozônio e o IP para o óleo de soja.



Com base nos resultados obtidos para a redução PI buscou-se uma equação que descrevesse a relação entre essas grandezas. O ajuste desta função aos dados é apresentado no gráfico da Figura 50.

Figura 50 Redução percentual do PI da amostra de óleo de soja em função da exposição da amostra ao ozônio.



A função que melhor descreveu o comportamento foi do tipo sigmóide, equação 11. Este tipo de função apresenta um rápido crescimento no início e uma saturação para valores elevados, o que indica que a ação oxidante do ozônio é mais efetiva para pequenas concentrações.

$$y(x) = a \left(\frac{1}{1 + e^{-bx}} - 0,5 \right) \quad (11)$$

Os coeficientes obtidos no ajuste são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 Coeficientes do ajuste da equação 5 aos pontos.

Coeficiente	Valor	Desvio Padrão
A	139	20,8
B	1,03	0,39
Desvio quadrático médio = 0,9919		

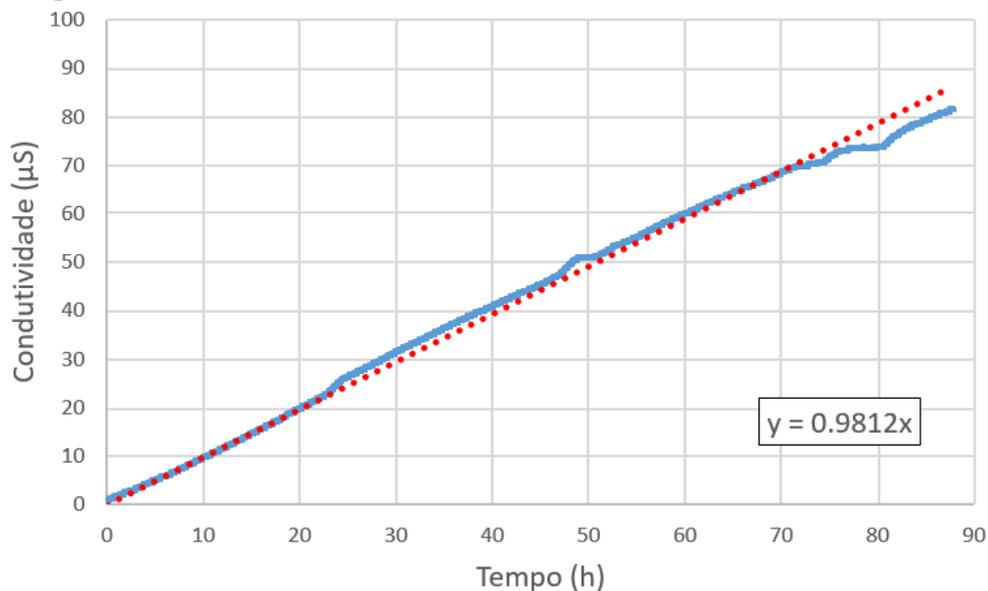
Este resultado sugere uma saturação da amostra para altas concentrações, deste modo o ozônio excedente irá atravessar a amostra sem reagir com o óleo.

4.5.1 Oxidação por ozônio no Rancimat

Na segunda análise deixou-se a amostra oxidar exclusivamente por ação do ozônio. Os compostos voláteis desta reação foram coletados em um recipiente com água deionizada tendo a

condutividade monitorada via Rancimat. O resultado desta medida é apresentado na Figura 51.

Figura 51 Medida da condutividade da água durante a oxidação por ozônio da amostra de óleo de soja mantida à temperatura ambiente.



Como foi observado no primeiro teste, à medida que a amostra é submetida ao fluxo de gás com alto teor de ozônio ela oxida, como resultado desta reação compostos mais leves são formados. Estes compostos foram carregados pelo gás e dissolvidos no recipiente com água de baixa condutividade onde foi observado um aumento de condutividade a uma taxa linear de $0,98\mu S/h$ para o óleo de soja à temperatura ambiente.

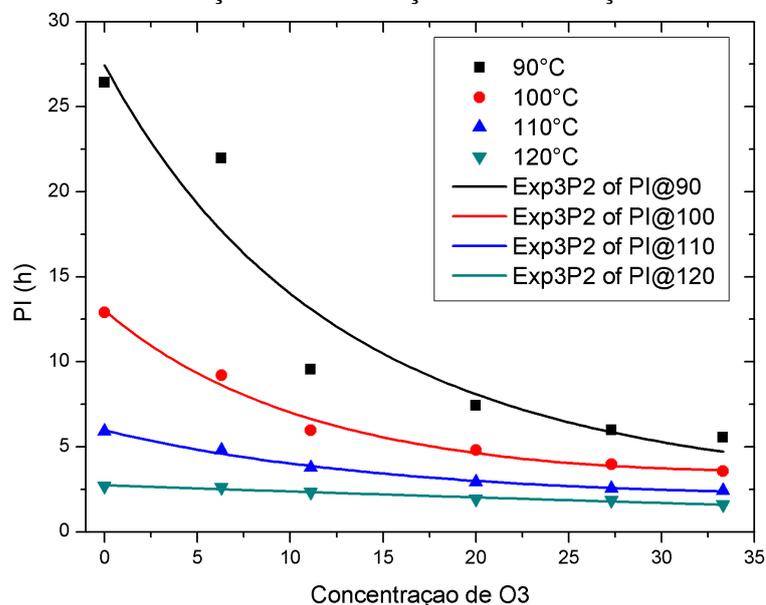
4.5.2 Uso de Ozônio durante as medidas no Rancimat

Na terceira etapa de análise variou-se a temperatura de medida e a concentração de ozônio, a Tabela 18 apresenta o resultado do PI para as medidas realizadas para cada temperaturas e concentração de ozônio.

Tabela 18 PI da amostra de óleo de soja em função da temperatura e concentração de ozônio.

Ozônio(%)	Temperatura (°C)				
	90	100	110	120	130
33,3	5,56	3,57	2,42	1,59	1,28
27,3	5,99	3,97	2,56	1,84	1,17
20,0	7,42	4,81	2,93	1,93	1,31
11,1	9,56	5,97	3,78	2,32	1,30
6,3	21,97	9,21	4,80	2,60	1,34
0	26,41	12,91	5,91	2,69	1,37

Os dados da Tabela 18 são apresentados na forma de gráfico na Figura 52, onde pode ser observada a dependência do PI em função da concentração de ozônio. À medida que a concentração de ozônio no ar utilizado para a medida aumenta de zero para 15% há uma abrupta redução no PI para concentrações acima de 20% observou-se uma pequena redução no PI novamente indicando uma saturação da amostra. Os valores das medidas para a temperatura de 130°C foram suprimidos por não terem apresentado uma variação significativa no PI em função do aumento na concentração de ozônio.

Figura 52 Dependência entre a redução do PI em função da concentração de ozônio para o óleo de soja.

A curva que melhor se ajustou aos pontos foi do tipo apresentado na equação 12.

$$y = e^a e^{bx} e^{cx^2} \quad (12)$$

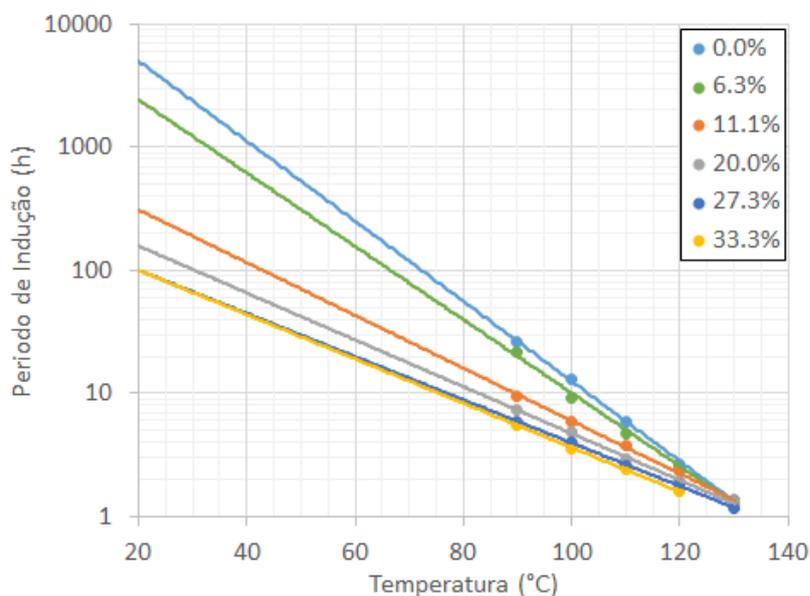
Os coeficientes encontrados para cada um dos ajustes são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 Coeficientes do ajuste da dependência entre a redução do PI em função da concentração de ozônio.

Temperatura (°C)	Coeficiente	Valor	Desvio Padrão
PI@90	a	3,31166	0,11822
	b	-0,07329	0,03043
	c	0,00061	0,00117
PI@100	a	2,56631	0,03987
	b	-0,07149	0,00935
	c	0,00099	0,00032
PI@110	a	1,78778	0,02255
	b	-0,04462	0,00452
	c	0,000507	0,00015
PI@120	a	1,00533	0,02986
	b	-0,01329	0,00510
	c	-0,00009	0,00016

Utilizando os dados da Tabela 18 foi possível determinar o tempo de prateleira para cada uma das concentrações de ozônio de análise. Estes dados são apresentados no gráfico da Figura 53.

Figura 53 Tempo de prateleira para as concentrações de ozônio de 0%, 6,7%, 12,5%, 25%, 37,5% e 50% para o óleo de soja .



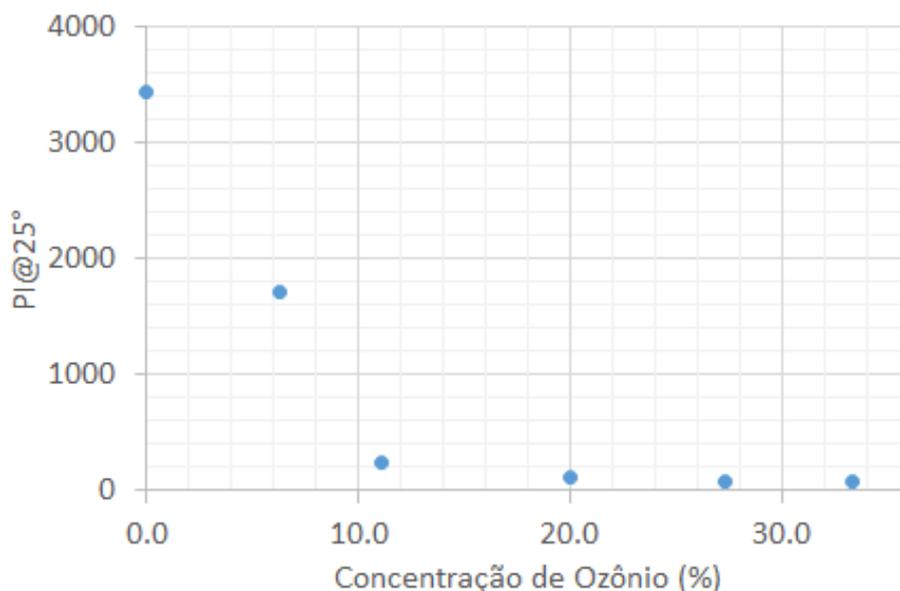
A equação de ajuste linear foi do tipo $PI(h) = Ae^{BT(^{\circ}C)}$ e os coeficientes A e B, juntamente com o R^2 para o ajuste são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 Coeficientes do ajuste linear para o tempo de prateleira.

Ozônio (%)	A	B	R^2	PI@25°C
0,0	22415	-0,075	0,9994	3437,45
6,3	9604,9	-0,069	0,9954	1711,33
11,1	832,79	-0,049	0,9978	244,64
20,0	378,08	-0,044	0,9982	125,85
27,3	224,49	-0,040	0,9982	82,59
33,3	229,41	-0,041	0,9994	82,31

A Figura 54 apresenta um gráfico relacionando o $PI@25^{\circ}C$ (tempo de prateleira) com a concentração de ozônio utilizada durante a medida. É possível observar que para concentrações de ozônio entre zero e 11% há uma grande redução do tempo de prateleira. Para concentrações acima de 20% o aumento da concentração de ozônio não apresenta resultados significativos na redução do $PI@25^{\circ}C$.

Figura 54 Projeção do período de indução a 25°C para diferentes concentrações de ozônio durante a análise.



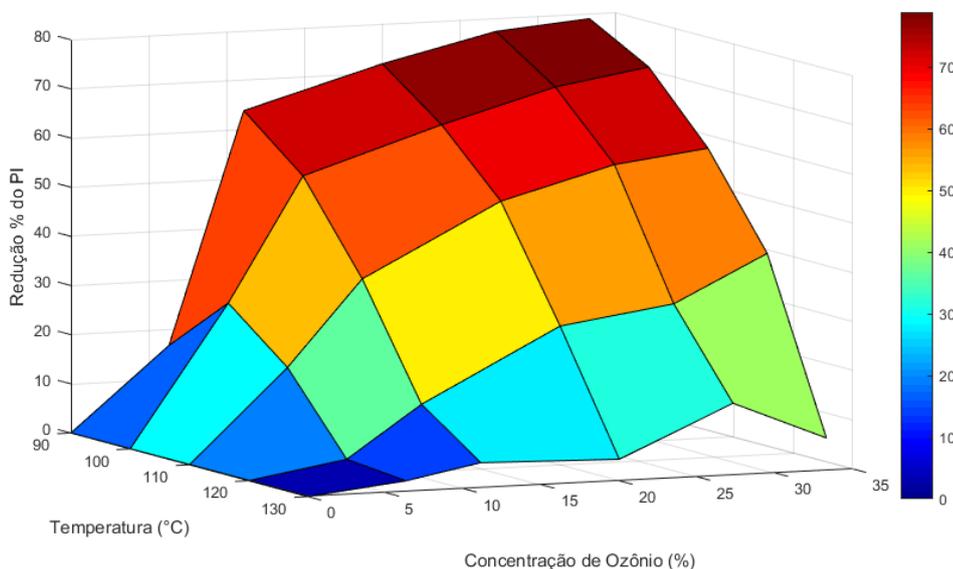
Com base nos dados apresentados na Tabela 18 também é possível efetuar o cálculo do percentual de redução do PI pela adição de ozônio ao gás de medida, os resultados são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 Redução percentual do PI do óleo de soja em função da temperatura e concentração de ozônio.

Ozônio (%)	Temperatura (°C)				
	90	100	110	120	130
33.3%	79%	72%	59%	41%	32%
27.3%	77%	69%	57%	32%	15%
20,0%	72%	63%	50%	28%	4%
11,1%	64%	54%	36%	14%	5%
6,3%	17%	29%	19%	3%	2%
0	0%	0%	0%	0%	0%

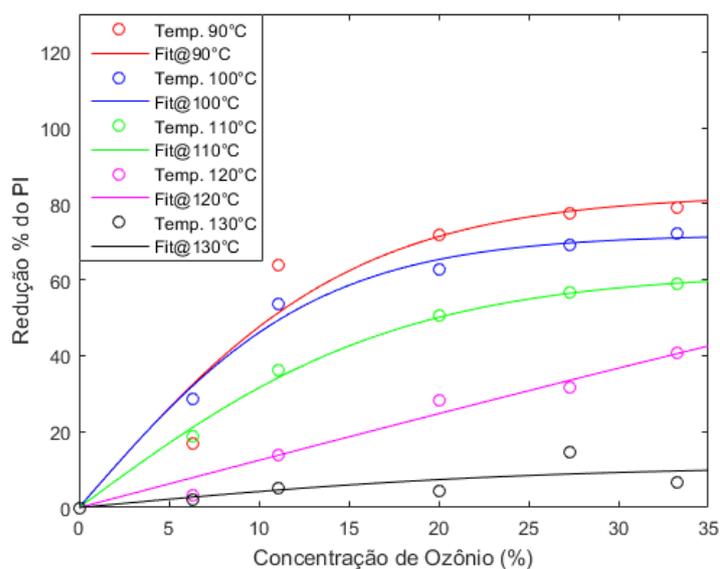
Os dados da tabela são apresentados no gráfico de curvas de nível da Figura 55, é possível observar que à medida que aumentamos a concentração de ozônio de 0 para 20% a redução percentual do PI é maior, para concentrações acima de 20% o efeito da adição de ozônio não é tão significativo. A redução do PI também é mais significativa para baixas temperaturas, como pode ser observado no gráfico da Figura 55.

Figura 55 Redução percentual do PI em função da temperatura e concentração de ozônio para o óleo de soja.



Com base nos resultados obtidos para o óleo de soja buscou-se uma função que melhor representasse a dependência entre a concentração de ozônio e a redução percentual no PI. A equação 11 do tipo sigmóide modificada foi utilizada no ajuste, esta função foi escolhida por descrever este rápido crescimento para regiões próximas a zero e saturação para valores elevados. A Figura 56 apresenta o ajuste da função para cada temperatura utilizada na análise.

Figura 56 Redução percentual do PI em função da concentração de ozônio na amostra de óleo de soja.



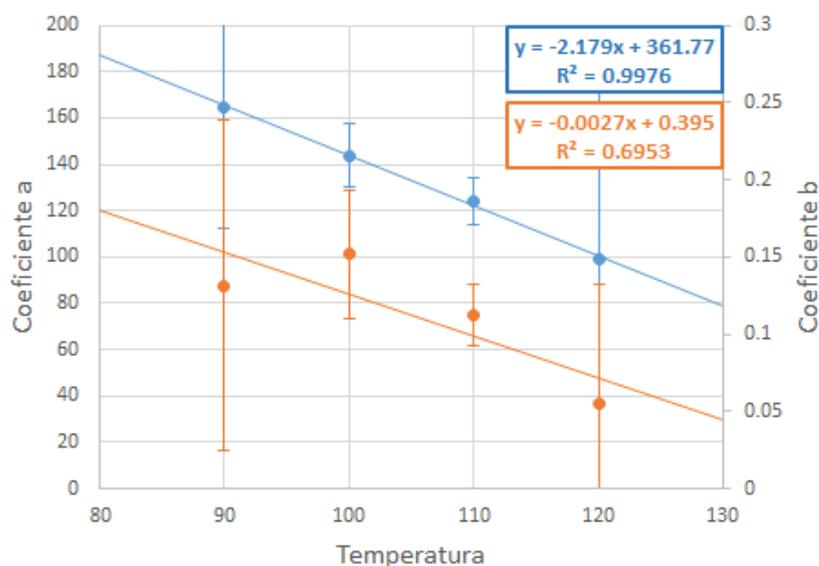
Os parâmetros a e b utilizados no ajuste para cada uma das temperaturas são apresentados na Tabela 22 juntamente com seus respectivos desvios absolutos.

Tabela 22 Coeficientes a e b do ajuste da função sigmóide e seus respectivos desvios absolutos.

Temperatura ($^{\circ}C$)	a	δa	b	δb
90	165,0	52,5	0,1314	0,1072
100	143,9	13,9	0,1516	0,0410
110	124,0	9,9	0,1121	0,0196
120	99,0	101,6	0,05472	0,0781
130	22,2	45,5	0,08012	0,2930

Analisando a dependência destes coeficientes com a temperatura de medida obtemos o gráfico da Figura 57, onde é observada uma dependência linear entre as grandezas e seus coeficientes do ajuste linear são apresentados no próprio gráfico. Neste gráfico foram descartados os resultados para $130^{\circ}C$ devido às grandes incertezas presentes nos resultados para estas medidas.

Figura 57 Coeficientes a e b em função da temperatura de medida para a redução percentual do PI em função da concentração de ozônio na amostra de óleo de soja.



Utilizando os resultados do ajuste linear da dependência dos coeficientes a e b com a temperatura pode-se reescrever a função sigmóide de ajuste de modo a ter uma expressão geral. A equação 13 permite relacionar a temperatura de medida e a concentração de ozônio com a redução percentual do PI, $y(x,T)$, quando comparada à medida sem ozônio.

$$y(z, T) = -(361,8 - 2,2T) \left(\frac{1}{1 + e^{(0,0027T - 0,395)x}} - 0,5 \right) \quad (13)$$

Utilizando a equação 13 é possível determinar a redução percentual devido ao uso de ozônio nas análises realizadas no Rancimat. Para avaliar o modelo obtido, foram realizadas medidas de PI a 110°C com concentração de 20% de ozônio, que o modelo propõe uma redução de 54%, para amostras de óleo de milho e canola, os resultados são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 Comparativo entre PI medido e calculado para uma concentração de ozônio de 20%.

Amostra	Período de Indução (110°C)			
	0% O3	20% O3	20% O3	Erro
		Calculado	Medido	
Óleo de milho	7,42	4,03	3,47	16%
Canola	5,48	2,98	2,63	13%

Foi encontrado um desvio padrão de 16% para o óleo de milho e 13% para canola, tais resultados confirmam a qualidade do modelo proposto. Tal modelo permite afirmar que é possível através da adição de ozônio a medida de rancidez obter o período de indução em metade do tempo.

5 CONCLUSÕES

O uso do biodiesel como combustível substituto ao diesel mineral tem aumentado muito nos últimos anos. A principal matriz para produção de biodiesel no Brasil é a soja, que possui em sua composição uma grande concentração de ácidos graxos poli-insaturados o que favorece a auto-oxidação deste composto. Por conta disto, é de extrema importância a análise da estabilidade oxidativa deste combustível. Novas tecnologias e metodologias de origem nacional para análise de qualidade podem contribuir muito para o desenvolvimento desta fonte energética.

Neste trabalho foram propostas três novas metodologias para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel, óleos e gorduras. A primeira delas se baseia na medida dos espectros de absorção no visível, estes espectros são coletados enquanto a amostra é submetida à oxidação forçada. A segunda técnica baseia-se no monitoramento da foto-oxidação por medidas de espectroscopia de transmissão. A última utiliza o ozônio como agente potencializador do processo oxidativo, o ozônio é administrado às amostras durante as medidas realizadas pelo método rancimat.

Para avaliar o potencial do uso da espectroscopia de absorção no visível como alternativa ao método estabelecido pela ANP foi desenvolvido uma bancada experimental dedicada à realização desta medida, que na sua versão final utilizada apenas um LED azul e um fototransistor para determinar PI. Os testes apresentaram uma ótima correlação entre os resultados obtidos por espectroscopia de absorção e o método Rancimat. Os dois equipamentos foram utilizados para determinar o tempo de prateleira de uma amostra de óleo de soja, foram obtidos 3561 ± 394 h para o Rancimat e 2827 ± 643 h para a bancada LED. Este resultado aponta esta tecnologia como uma alternativa de menor custo e maior simplicidade de operação. No entanto, esta proposta ainda não cumpriu todos os objetivos proposto no trabalho, pois ainda se constituiu um equipamento complexo uma vez que ainda depende de um bloco de aquecimento e uma bomba de ar.

Uma segunda abordagem foi a utilização de radiação ultravioleta como agente oxidante, para tanto, uma lâmpada UV-C irradiava as amostras, posicionadas a uma distância de 5 cm dela. A foto-oxidação foi associada a medidas de transmissão e apresentou ótimos resultados para o óleo soja. Foi possível determinar um fator de correlação entre as medidas para o com-

primento de onda de 495 nm. No entanto, para o óleo de milho e canola os resultados não foram conclusivos para este comprimento de onda. Os resultados para o óleo de soja foram obtidos 1,6 vezes mais rápidos que o Rancimat. Esta técnica apresenta um grande potencial para o desenvolvimento de um equipamento para análise de qualidade do biodiesel de baixo custo e portátil. Dentre as técnicas propostas apresentou a melhor eficiência energética.

A terceira abordagem foi utilizar o gás ozônio durante as análises do Rancimat como agente potencializador do processo oxidativo. O uso de ozônio apresentou ótimos resultados e permitiu a redução em até 50% do tempo de medida, com um compromisso nos resultados de 15%. Esta técnica apresenta um grande potencial para o desenvolvimento de acessório para o equipamento Rancimat, permitindo ao usuário um teste mais rápido.

Apesar de bastante conclusivos, estudos posteriores precisam ser realizados afim de se obter uma nova metodologia de análise da estabilidade oxidativa de óleos, gorduras e biodiesel que permitam o desenvolvimento de um equipamento simples, de baixo custo e portátil.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- O método Rancimat vem sendo utilizado como técnica para análise de qualidade de óleo orgânicos de isolamento de transformadores, porém estes óleos apresentam estabilidades oxidativas de até 40h para medidas realizadas a $130^{\circ}C$ (SCHMIDT et al., 2015). A utilização o Rancimat associado ao ozônio pode representar uma boa estratégia para acelerar o processo de análise.
- Nos testes realizados neste trabalho, a concentração de ozônio a qual a amostra foi submetida foi estabelecida em termos qualitativos. Realizar medida da quantidade de ozônio que é gerada durante o ciclo de operação do gerador permitiria a obtenção de uma função de correlação mais precisa e conseqüentemente melhores resultados.
- Determinação do comprimento de onda, na faixa do UV com o maior potencial oxidante.
- Avaliar a foto-oxidação associada à medidas de fluorescência ou espectroscopia no UV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP. *Boletim Mensal do Biodiesel*. [S.l.], 2016.

ANS, V. G.; MATTOS, E. d. S.; JORGE, N. Quality evaluation of frying oils used in restaurants and fast food shops. *Food Science and Technology (Campinas)*, SciELO Brasil, v. 19, n. 3, p. 413–419, 1999.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de Óleos e gorduras. In: 2 (Ed.). *MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS E GORDURAS*. [S.l.: s.n.], 2001. v. 19, p. 353–380.

AQUINO, I.; HERNANDEZ, R.; CHICOMA, D.; PINTO, H.; AOKI, I. Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass. *Fuel*, Elsevier BV, v. 102, p. 795–807, dec 2012.

BAKEAS, E.; KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S. Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. part 1: Effect of biodiesel origin on the criteria emissions. *Science of The Total Environment*, Elsevier BV, v. 409, n. 9, p. 1670–1676, apr 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.024>>.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; BELLA, L. D.; TAGLIABUE, S.; TOSO, G. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. *European Journal of Lipid Science and Technology*, Wiley-Blackwell, v. 105, n. 12, p. 735–741, dec 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.200300783>>.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery, 2nd Edition*. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2005. ISBN 0471718130.

CAMARA. *Lei 22097 de 13 de Janeiro de 2005*. 2005. <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2005/lei-11097-13-janeiro-2005-535383-norma-actualizada-pl.pdf>>. [Online; acessado: 16 de outubro de 2014].

CANAKCI, M.; MONYEM, A.; GERPEN, J. V. ACCELERATED OXIDATION PROCESSES IN BIODIESEL. *Transactions of the ASAE*, American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE), v. 42, n. 6, p. 1565–1572, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.13031/2013.13321>>.

CAREY, F.; GIULIANO, R. *Organic Chemistry, McGraw-Hill*. [S.l.]: Inc Washington, 2000.

CHEW, K.; HASEEB, A.; MASJUKI, H.; FAZAL, M.; GUPTA, M. Corrosion of magnesium and aluminum in palm biodiesel: A comparative evaluation. *Energy*, Elsevier BV, v. 57, p. 478–483, aug 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.04.067>>.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, Wiley-Blackwell, v. 5, n. 4, p. 169–186, sep 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x>>.

CHUCK, C. J.; BANNISTER, C. D.; JENKINS, R. W.; LOWE, J. P.; DAVIDSON, M. G. A comparison of analytical techniques and the products formed during the decomposition of biodiesel under accelerated conditions. *Fuel*, Elsevier BV, v. 96, p. 426–433, jun 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.043>>.

COLLINS, C. D. Implementing phytoremediation of petroleum hydrocarbons. In: _____. *Phytoremediation: Methods and Reviews*. Totowa, NJ: Humana Press, 2007. p. 99–108. ISBN 978-1-59745-098-0. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-59745-098-0_8>.

COSGROVE, J. P.; CHURCH, D. F.; PRYOR, W. A. The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids. *Lipids*, Springer Science & Business Media, v. 22, n. 5, p. 299–304, may 1987. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/bf02533996>>.

CUESTA, C.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F.; HERNÁNDEZ, I.; LÓPEZ-VARELA, S. Modificaciones de un aceite de oliva durante las frituras sucesivas de patatas. correlaciones entre distintos índices analíticos y de evaluación global de la degradación. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, v. 31, n. 4, p. 523–531, 1991.

DEMAN, J. M.; TIE, F.; DEMAN, L. Formation of short chain volatile organic acids in the automated AOM method. *J Am Oil Chem Soc*, Springer Science & Business Media, v. 64, n. 7, p. 993–996, jul 1987. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02542435>>.

ENERGÉTICA, E. Empresa de P. Balanço energético nacional 2014: ano base 2013. *Ministério de Minas e Energia*, 2014.

FANG, H. L.; MCCORMICK, R. L. Spectroscopic study of biodiesel degradation pathways. In: *SAE Technical Paper Series*. SAE International, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4271/2006-01-3300>>.

FARHOOSH, R. Shelf-life prediction of edible fats and oils using rancimat. *Lipid Technology*, Wiley-Blackwell, v. 19, n. 10, p. 232–234, oct 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/lite.200700073>>.

FAZAL, M.; HASEEB, A.; MASJUKI, H. Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel. *Energy*, Elsevier BV, v. 36, n. 5, p. 3328–3334, may 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.028>>.

FAZAL, M.; HASEEB, A.; MASJUKI, H. Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. *Corrosion Science*, Elsevier BV, v. 67, p. 50–59, feb 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.006>>.

FERNANDES, D. D. S.; GOMES, A. A.; COSTA, G. B. da; SILVA, G. W. B. da; VÉRAS, G. Determination of biodiesel content in biodiesel/diesel blends using NIR and visible spectroscopy with variable selection. *Talanta*, Elsevier BV, v. 87, p. 30–34, dec 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2011.09.025>>.

FERREIRA, V. P. *USO DE MISTURAS DE DIESEL E BIODIESEL EM MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO SUPORTADO POR ADITIVAÇÃO DE ETANOL*. Tese (Tese de Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E AMBIENTE, Salvador-Ba, Novembro 2013.

FLORES, I.; GODINHO, M.; OLIVEIRA, A. de; ALCANTARA, G.; MONTEIRO, M.; MENEZES, S.; LIÃO, L. Discrimination of biodiesel blends with 1h NMR spectroscopy and principal component analyses. *Fuel*, Elsevier BV, v. 99, p. 40–44, sep 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.025>>.

HADORN, H.; ZURCHER, K. Zur bestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 1974.

İLERI, E.; KOÇAR, G. Experimental investigation of the effect of antioxidant additives on NOx emissions of a diesel engine using biodiesel. *Fuel*, Elsevier BV, v. 125, p. 44–49, jun 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.007>>.

INDUSTRIAL, B. S. de T. *Oleos vegetais: experiência de uso automativo desenvolvida pelo programa OVEG I*. Ministério da Indústria e do Comércio, Secretaria de Tecnologia Industrial, 1985. (Ministério da Indústria e do Comércio. Documentos). Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=iDfdMQEACAAJ>>.

INSAUSTI, M.; ROMANO, C.; PISTONESI, M. F.; BAND, B. S. F. Simultaneous determination of quality parameters in biodiesel/diesel blends using synchronous fluorescence and multivariate analysis. *Microchemical Journal*, Elsevier BV, v. 108, p. 32–37, may 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.12.007>>.

JUNG, M. Y.; CHOI, D. S.; OH, C. H.; YOON, S. H. Autoxidation and photooxidation of triacylglycerols containing conjugated linoleic acids. *Food Sci Biotechnol*, Springer Science & Business Media, v. 24, n. 6, p. 1987–1994, dec 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10068-015-0262-1>>.

KAMAL-ELDIN, A.; APPELQVIST, L.-Å. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, Springer Science & Business Media, v. 31, n. 7, p. 671–701, jul 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02522884>>.

KAPILAN, N.; BABU, T. A.; REDDY, R. Technical aspects of biodiesel and its oxidation stability. *Int J ChemTech Res*, v. 1, n. 2, p. 278–282, 2009.

KING, A. E.; ROSCHEN, H. L.; IRWIN, W. H. The accelerating effect of metals on the development of peroxides in oils and fats. *Oil & Soap*, Springer Science & Business Media, v. 10, n. 11, p. 204–207, nov 1933. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02639110>>.

KNOTHE, G. Determining the blend level of mixtures of biodiesel with conventional diesel fuel by fiber-optic near-infrared spectroscopy and 1h nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Springer Science & Business Media, v. 78, n. 10, p. 1025–1028, oct 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11746-001-0382-0>>.

KNOTHE, G. *Manual de Biodiesel (Em Portuguese do Brasil)*. Edgard Blucher, 2006. ISBN 8521204051. Disponível em: <<http://www.amazon.com/Manual-Biodiesel-Em-Portuguese-Brasil/dp/8521204051%3FSubscriptionId%3D0JYN1NVW651KCA56C102%26tag%3Dtechkie-20%26linkCode%3Dxm2%26camp%3D2025%26creative%3D165953%26creativeASIN%3D8521204051>>.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Springer Science & Business Media, v. 80, n. 10, p. 1021–1026, oct 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11746-003-0814-x>>.

KORUS, R.; MOUSETIS, T.; LLOYD, L. *Polymerization of vegetable oils*. [S.l.], 1982.

LIAQUAT, A.; MASJUKI, H.; KALAM, M.; FATTAH, I. R. Impact of biodiesel blend on injector deposit formation. *Energy*, Elsevier BV, v. 72, p. 813–823, aug 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.006>>.

LIMA, S. M. de; SILVA, B. F. A.; PONTES, D. V.; PEREIRA, C. F.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M. F. In-line monitoring of the transesterification reactions for biodiesel production using NIR spectroscopy. *Fuel*, Elsevier BV, v. 115, p. 46–53, jan 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.057>>.

LOURY, M. Possible mechanisms of autoxidative rancidity. *Lipids*, Springer Science & Business Media, v. 7, n. 10, p. 671–675, oct 1972. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/bf02533075>>.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; TANAJURA, A. dos S.; SILVA, H. R. G. da; FERNANDO, J. D. S.; NETO, P. R. da C.; PEPE, I. M.; SANTOS, M. A.; NASCIMENTO, L. L. Determination of the oxidation stability of biodiesel and oils by spectrofluorimetry and multivariate calibration. *Talanta*, Elsevier BV, v. 85, n. 1, p. 430–434, jul 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2011.04.002>>.

MIYASHITA, K.; TAKAGI, T. Study on the oxidative rate and prooxidant activity of free fatty acids. *J Am Oil Chem Soc*, Springer Science & Business Media, v. 63, n. 10, p. 1380–1384, oct 1986. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02679607>>.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; BOFFO, E. F.; PEREIRA-FILHO, E. R.; FERREIRA, A. G. 1h NMR and multivariate calibration for the prediction of biodiesel concentration in diesel blends. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Springer Science & Business Media, v. 86, n. 6, p. 581–585, apr 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11746-009-1374-7>>.

MONYEM, A.; GERPEN, J. H. V.; CANAKCI, M. The effect of timing and oxidation on emissions from biodiesel-fueled engines. *Transactions of the ASAE*, American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE), v. 44, n. 1, p. 35–42, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.13031/2013.2301>>.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, FapUNIFESP (SciELO), v. 23, n. 4, p. 531–537, aug 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422000000400017>>.

NUNES, A. Developing the ev market in brazil. In: *EVS-23 – 23rd International Electric Vehicle Symposium*. [S.l.: s.n.], 2007.

O'DONNELL, S.; DEMSHEMINO, I.; YAHAYA, M.; ISIOMANWADIKE; OKORO, L. A review on the spectroscopic analyses of biodiesel. *European International Journal of Science and Technology*, v. 2, n. 7, p. 137–146, setembro 2013. Disponível em: <http://www.cekinfo.org.uk/images/frontImages/gallery/Vol._2\No._7/15.pdf>.

OLIVEIRA, D. M. de; ONGARATTO, D. P.; FONTOURA, L. A. M.; NACIUK, F. F.; SANTOS, V. O. B. dos; KUNZ, J. D.; MARQUES, M. V.; SOUZA, A. O. de; PEREIRA, C. M. P. de; SAMIOS, D. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. *Química Nova*, FapUNIFESP (SciELO), v. 36, n. 5, p. 734–737, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000500021>>.

OROMÍ-FARRÚS, M.; VILLORBINA, G.; ERAS, J.; GATIUS, F.; TORRES, M.; CANELA, R. Determination of the iodine value of biodiesel using 1h NMR with 1, 4-dioxane as an internal standard. *Fuel*, Elsevier BV, v. 89, n. 11, p. 3489–3492, nov 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.016>>.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. de P.; ANDRADE, J. B. de. Biodiesel: an overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, FapUNIFESP (SciELO), v. 16, n. 6b, p. 1313–1330, nov 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532005000800003>>.

PRAKASH, J.; MISHRA, A. K. Introduction of a novel fluorescence based method for the composition estimation of petroleum fuel–biofuel blends. *Fuel*, Elsevier BV, v. 108, p. 351–355, jun 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.043>>.

PULLEN, J.; SAEED, K. Experimental study of the factors affecting the oxidation stability of biodiesel FAME fuels. *Fuel Processing Technology*, Elsevier BV, v. 125, p. 223–235, sep 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.032>>.

RAMOS, L. P.; WILHELM, H. M. Current status of biodiesel development in brazil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Springer Science & Business Media, v. 123, n. 1-3, p. 0807–0820, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1385/abab:123:1-3:0807>>.

SADOWSKA, J.; JOHANSSON, B.; JOHANNESSEN, E.; FRIMAN, R.; BRONIARZ-PRESS, L.; ROSENHOLM, J. B. Characterization of ozonated vegetable oils by spectroscopic and chromatographic methods. *Chemistry and Physics of Lipids*, Elsevier BV, v. 151, n. 2, p. 85–91, feb 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2007.10.004>>.

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

SANTOS, J. R. de J. *BIODIESEL DE BABAÇU: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal da Paraíba, 2008.

SCHMIDT, R.; WILHELM, H. M.; GULMINE, J.; A.MARTINS; TULIO, L. Evaluation of oxidative resistance of natural ester insulating fluids with different chemical compositions. In: *Cigré SCDD Colloquium - Trends in Technology, Materials, Testing and Diagnostics Applied to Electric Power Systems*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2015.

SENA, D. R. de; SENA, G. L. de; SILVA, T. L. da; MARQUES, R. de R. Avaliação da degradação e da adulteração de biodiesel através da espectroscopia de fluorescência. *Revista Ifes Ciência*, Instituto Federal do Espírito Santo, v. 1, n. 1, p. 77–94, oct 2015.

SHAHIDI, F. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6 Volume Set*. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2005. v. 6. ISBN 0471384607.

SHERWIN, E. R. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. *J Am Oil Chem Soc*, Springer Science & Business Media, v. 55, n. 11, p. 809–814, nov 1978. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02682653>>.

SILVA, V. D. da. *Estudo da estabilidade termo-oxidativa de óleos, biodiesel e diesel: Avaliação a partir da espectroscopia de fluorescência*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS-UFGD-PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL, Dourados/MS, Abril 2014.

SINGER, P.; RÜHE, J. On the mechanism of deposit formation during thermal oxidation of mineral diesel and diesel/biodiesel blends under accelerated conditions. *Fuel*, Elsevier BV, v. 133, p. 245–252, oct 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.041>>.

SMITH, M. B.; MARCH, J. *March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.

SORATE, K.; BHALE, P. Impact of biodiesel on fuel system materials durability. *J. Sci. Ind. Res.*, v. 72, p. 48–57, 2013.

SOUZA, F. H. N.; ALMEIDA, L. R. de; BATISTA, F. S. C. L.; RIOS, M. A. de S. Uv-visible spectroscopy study of oxidative degradation of sunflower biodiesel. *Energy Science and Technology*, ENERGY SCIENCE AND TECHNOLOGY, v. 2, n. 2, p. 56–61, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3968/j.est.1923847920110202.112>>.

SOUZA, W. L. de; FERRARI, R. A.; SCABIO, A.; BARCARO, P. Biodiesel de Óleo de girassol e etanol. *Biomassa & Energia*, Renabio, 2005.

STAMATELOS, A. A review of the effect of particulate traps on the efficiency of vehicle diesel engines. *Energy Conversion and Management*, Elsevier BV, v. 38, n. 1, p. 83–99, jan 1997. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0196-8904\(96\)00011-8](http://dx.doi.org/10.1016/0196-8904(96)00011-8)>.

SVILANS, M.; BLŪMS, A.; KAMPARE, R. Spectroscopic monitoring of biodiesel aging. *Material Science and Applied Chemistry*, Riga Technical University, v. 28, n. 28, p. 85, oct 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.7250/msac.2013.012>>.

TANG, H.; GUZMAN, R. C. D.; SALLEY, S. O.; NG, S. K. The oxidative stability of biodiesel: Effects of FAME composition and antioxidant. *Lipid Technology*, Wiley-Blackwell, v. 20, n. 11, p. 249–252, nov 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/lite.200800065>>.

TAVORA, F. L. História e economia dos biocombustíveis no Brasil. *Texto para Discussão*, v. 89, 2011.

VÉRAS, G.; BRITO, A. L. B. de; SILVA, A. C. da; SILVA, P. da; COSTA, G. B. da; FÉLIX, L. C. N.; FERNANDES, D. D. de S.; FONTES, M. M. de. Classificação de biodiesel na região do visível. *Química Nova*, FapUNIFESP (SciELO), v. 35, n. 2, p. 315–318, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000200015>>.

VIEIRA, F. S.; PASQUINI, C. Determination of the oxidative stability of biodiesel using near infrared emission spectroscopy. *Fuel*, Elsevier BV, v. 117, p. 1004–1009, jan 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.027>>.

WAYNICK, J. A. *Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products: Technical Literature Review. Task 1 Results*. [S.l.]: National Renewable Energy Laboratory, 2005.

XU, J.; JIANG, J.; DAI, W.; ZHANG, T.; XU, Y. Bio-oil upgrading by means of ozone oxidation and esterification to remove water and to improve fuel characteristics. *Energy & Fuels*, American Chemical Society (ACS), v. 25, n. 4, p. 1798–1801, apr 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ef101726g>>.

YANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; LANDRIAULT, M. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. *Fuel Processing Technology*, Elsevier BV, v. 106, p. 366–375, feb 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.001>>.

ZULETA, E. C.; BAENA, L.; RIOS, L. A.; CALDERÓN, J. A. The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, FapUNIFESP (SciELO), v. 23, n. 12, p. 2159–2175, dec 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532012001200004>>.

A ANEXO I

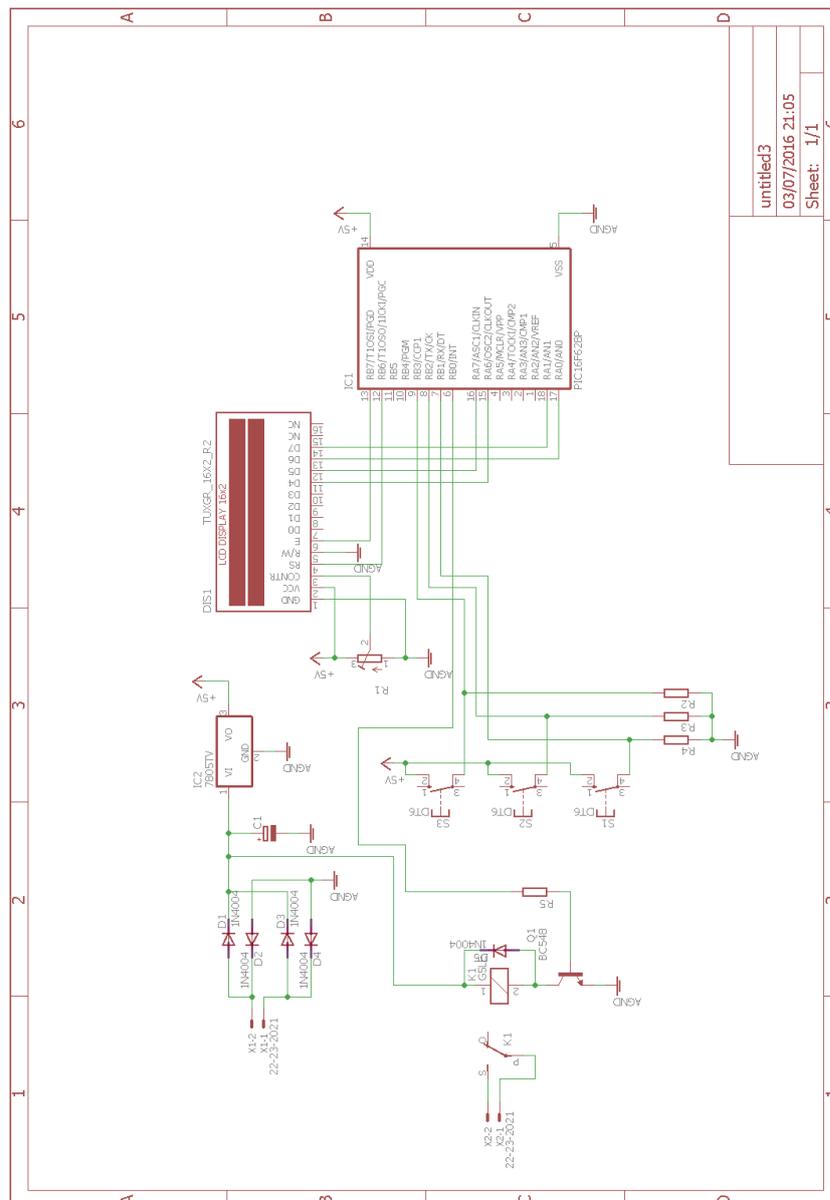


Figura 58 Circuito temporizador.

Listing A.1 Código Fonte - Temporizador

```

1 #include <16f628a.h>
2 #fuses INTRC_IO, NOWDT, NOMCLR
3 #use delay (clock=4000000)
4
5 #include "LCD4B.c"
6
7 #define Up    PIN_B3
8 #define Down  PIN_B2 //PIN_A4
9 #define Enter PIN_B1 //PIN_C0
10 #define Rele  PIN_B0
11
12 #define atraso 500
13 //período ligado (padrao = 0)
14 unsigned int  t_on=0;
15 //período desligado (padrao = 10)
16 unsigned int  t_off=10;
17 int1  unit=0;      //1 - minuto
18                          //0 - segundo (padrao)
19
20 int menu()
21 {
22     /* Níveis
23     Menu Principal
24     1. Unidades
25     2. Período ligado
26     3. Período desligado
27     4. Sair
28     */
29     int nivel=1;
30     printf(lcd_escreve, "\f");
31     printf(lcd_escreve, "Menu - Principal \n");
32     printf(lcd_escreve, "");
33
34     while(1)
35     {
36         lcd_pos_xy(1,1);
37         printf(lcd_escreve, "Menu - Principal \n");
38         switch (nivel%4)
39         {
40             case 0: printf(lcd_escreve, "1. Unit      ");
41                     break;
42             case 1: printf(lcd_escreve, "2. Time On  ");
43                     break;
44             case 2: printf(lcd_escreve, "3. Time Off ");
45                     break;

```

```

46     case 3: printf(lcd_escreve, "4. Exit      ");
47         break;
48     }
49     if (input(Down)) {nivel++; while(input(Down));}
50     if (input(Up)) {nivel--; while(input(Up));}
51     if (input(Enter))
52     {
53         while(input(Enter));
54         switch (nivel%4)
55         {
56             case 0: printf(lcd_escreve, "\f");
57                 printf(lcd_escreve, "Menu - Unit  \n");
58                 while(!input(Enter))
59                 {
60                     if (input(Down)) {unit=~unit; while(input(Down));}
61                     if (input(Up)) {unit=~unit; while(input(Up));}
62                     lcd_pos_xy(1,2);
63                     if (unit==0) printf(lcd_escreve, "1 Seconds  ");
64                     if (unit==1) printf(lcd_escreve, "2 Minutes  ");
65                 }
66                 while(input(Enter));
67                 break;
68             case 1: printf(lcd_escreve, "\f");
69                 printf(lcd_escreve, "Menu - Time On \n");
70                 while(!input(Enter))
71                 {
72                     if (input(Down)) {t_on-=1; while(input(Down));}
73                     if (input(Up)) {t_on+=1; while(input(Up));}
74                     lcd_pos_xy(1,2);
75                     if (unit==0) printf(lcd_escreve, "t = %u Sec.", t_on);
76                     if (unit==1) printf(lcd_escreve, "t = %u Min.", t_on);
77                 }
78                 while(input(Enter));
79                 break;
80             case 2: printf(lcd_escreve, "\f");
81                 printf(lcd_escreve, "Menu - Time Off\n");
82                 while(!input(Enter))
83                 {
84                     if (input(Down)) {t_off-=1; while(input(Down));}
85                     if (input(Up)) {t_off+=1; while(input(Up));}
86                     lcd_pos_xy(1,2);
87                     if (unit==0) printf(lcd_escreve, "t = %u Sec.", t_off);
88                     if (unit==1) printf(lcd_escreve, "t = %u Min.", t_off);
89                 }
90                 while(input(Enter));
91                 break;

```

```

92         case 3:
93             lcd_pos_xy(1,2);
94             printf(lcd_escreve, "                ");
95             write_eeprom(0, t_on);
96             write_eeprom(1, t_off);
97             return 0;
98             break;
99         }
100     }
101 }
102 }
103
104
105 void main() {
106     int16 i;
107     int j;
108     char R[8] = "-\\|/-\\|/";
109
110     lcd_ini();
111     delay_ms(200);
112     t_on = read_eeprom(0);
113     t_off = read_eeprom(1);
114     printf(lcd_escreve, "\f PIC18F4520 ");
115     printf(lcd_escreve, "\nTEST LCD DISPLAY");
116
117     while(true)
118     {
119         printf(lcd_escreve, "\f"); //Limpa Display
120         printf(lcd_escreve, "Temporizador v1.0");
121         //iniciando periodo ligado
122         lcd_pos_xy(1,2);
123         printf(lcd_escreve, "Ligado");
124         output_high(rele);
125         for(i=0; i<t_on*(1+60*unit); i++)
126         {
127             delay_ms(1000);
128             lcd_pos_xy(14,2);
129             j = i%8;
130             printf(lcd_escreve, "%3d", i);
131             if (input(Enter) || input(Up) || input(Down)) {
132                 while(input(Enter) || input(Up) || input(Down)); menu();
133             }
134         }
135         //iniciando periodo ligado
136         lcd_pos_xy(1,2);
137         printf(lcd_escreve, "Desligado");

```

```
138     output_low(rele);
139     for(i=0;i<t_off*(1+60*unit);i++)
140     {
141         delay_ms(1000);
142         lcd_pos_xy(16,2);
143         j = i%8;
144         printf(lcd_escreve, "%c", R[j]);
145         if (input(Enter) || input(Up) || input(Down)) {
146             while(input(Enter) || input(Up) || input(Down)); menu();
147         }
148     }
149 }
150
151 }
```

B ANEXO II

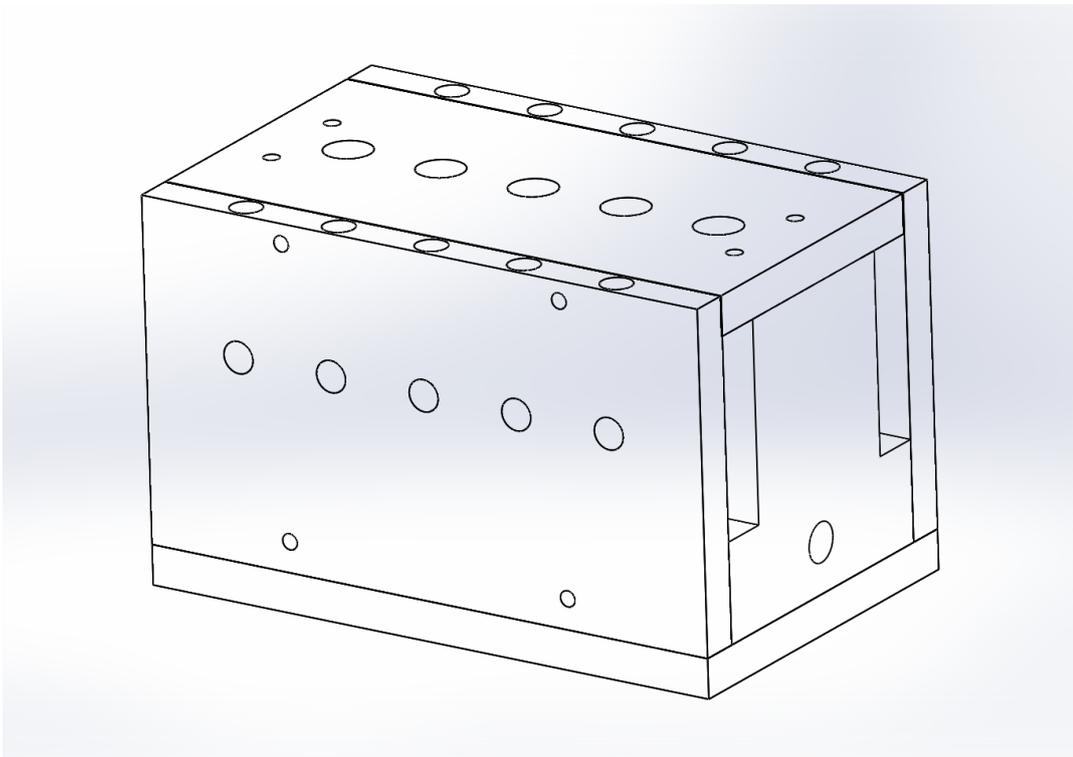


Figura 59 Projeto - Bloco de aquecimento.

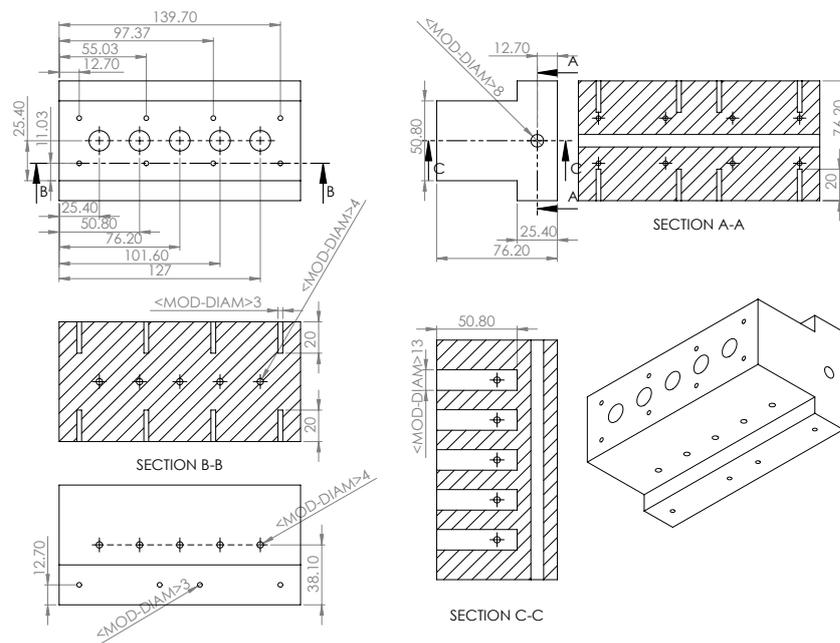


Figura 60 Projeto - Bloco de alumínio.

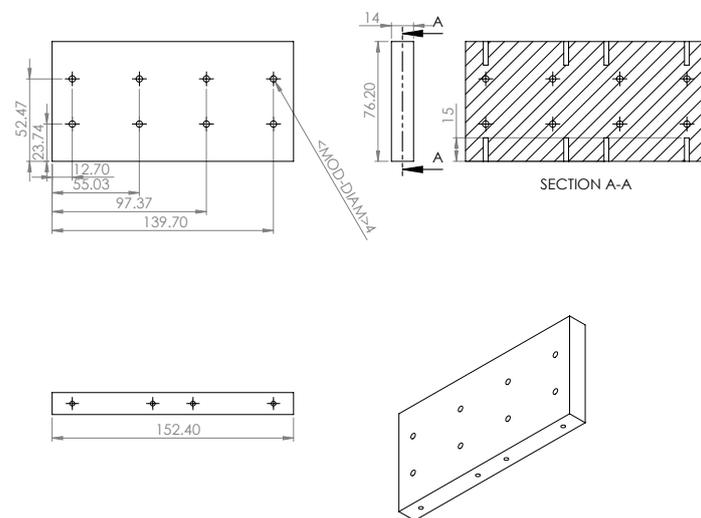


Figura 61 Projeto - Placa isolante - base.

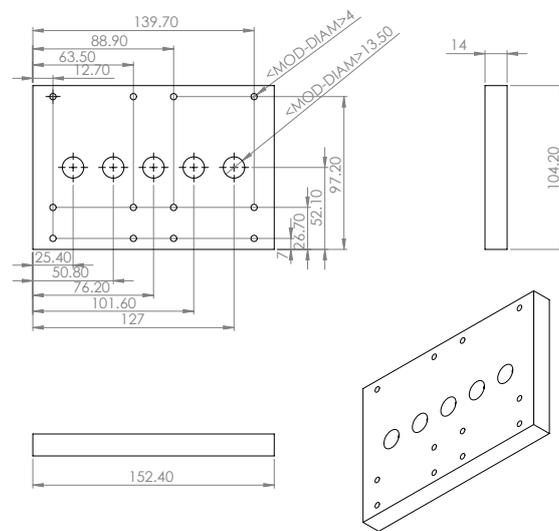


Figura 62 Projeto - Placa isolante - lateral.

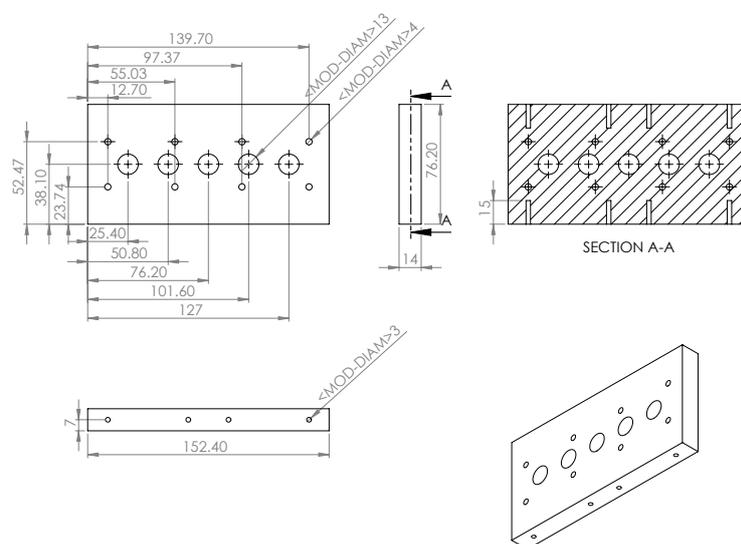


Figura 63 Projeto - Placa isolante - topo.

C ANEXO III

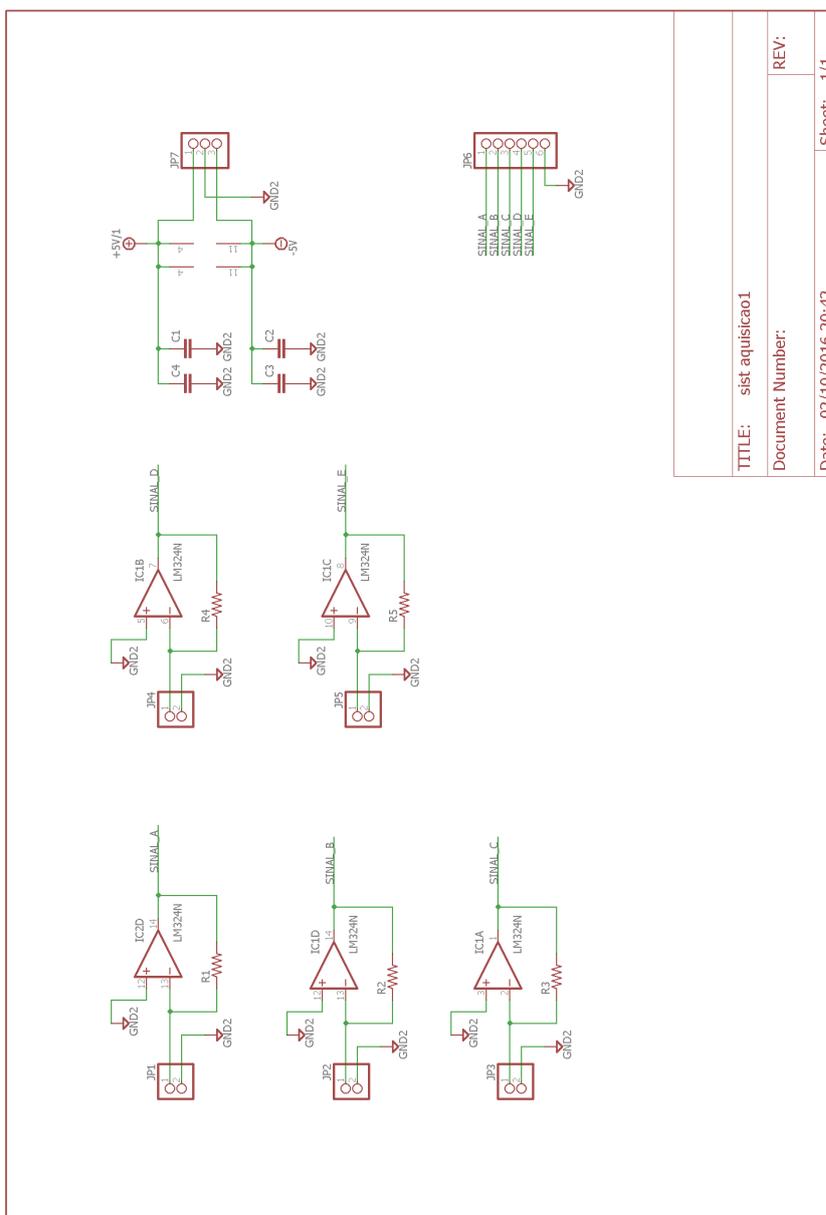


Figura 64 Projeto - Sistema de Condicionamento de Sinal.

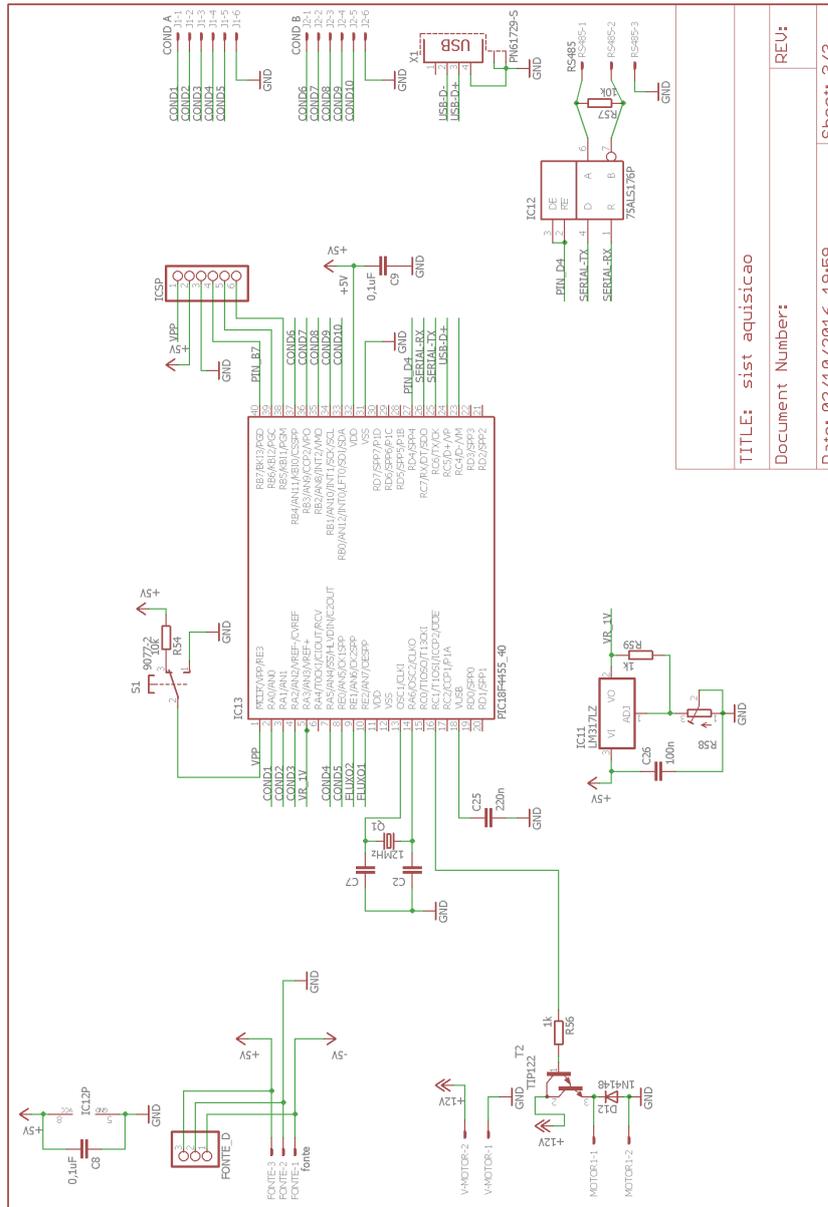


Figura 65 Projeto - Sistema de aquisição de dados.

TITLE: sist aquisicao
 Document Number:
 Date: 02/10/2016 19:59

REV:
 Sheet: 3/3