

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**FABIO KALAT**

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL E  
DIESEL COMERCIAL COM ADIÇÃO DE BIODIESEL**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PONTA GROSSA**

**2017**

**FABIO KALAT**

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL E  
DIESEL COMERCIAL COM ADIÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi.

**PONTA GROSSA**

**2017**



---

**TERMO DE APROVAÇÃO**

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL E DIESEL  
COMERCIAL COM ADIÇÃO DE BIODIESEL**

por

**FABIO KALAT**

Monografia apresentada no dia 09 de Novembro de 2017 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

Prof. Dr Eduardo Sidinei Chaves  
(UTFPR)

---

Bel. Michel Zampieri Fidelis  
(UTFPR)

---

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi  
(UTFPR)  
Orientador

---

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

- O TERMO DE APROVAÇÃO ASSINADO ENCONTRA-SE NA COORDENAÇÃO DO CURSO -

## **AGRADECIMENTOS**

À minha orientadora Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi, pela paciência, incentivo, e confiança, indispensáveis para a realização deste projeto.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelo curso de engenharia química, os laboratórios e materiais disponibilizados para análises.

Aos professores do departamento, que foram tão importantes na minha vida acadêmica.

Aos meus amigos, pelos momentos bons e tristes, e pelas dores e sucessos compartilhados.

Aos meus pais, irmão, Ryan, e a toda minha família que, com muito carinho e apoio não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Você nunca sabe que  
resultados virão da sua ação.  
Mas se você não fizer nada,  
não existirão resultados.  
(Mahatma Ghandi)

## RESUMO

KALAT, Fabio. **Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Biodiesel e Diesel Comercial com Adição de Biodiesel**. 2017. Número total de folhas: 44. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

As fontes de combustíveis fósseis estão aos poucos sendo substituídas por fontes de combustíveis renováveis - incluindo o biodiesel, que tem ganhado destaques ao ser incorporado ao diesel de petróleo. O biodiesel causa danos menores ao ambiente, graças aos efeitos da biodegradação, mas acaba por produzir algumas consequências indesejáveis, como alteração de algumas características. A estabilidade oxidativa é a resistência de uma amostra à oxidação, e permite avaliar a qualidade da matéria-prima. A procura de dados sobre estabilidade oxidativa gerou o desenvolvimento de equipamentos específicos, contudo de alto custo. Desta forma, o estudo de métodos alternativos é necessário para uma avaliação preliminar. O trabalho foi realizado de forma a determinar o período de indução (tempo que um óleo leva para iniciar o processo de degradação) por meio de Rancimat, e foi possível observar o quanto o diesel (PI=8h e 42min) é mais estável que o biodiesel (PI= 8h e 3min). Misturas diesel/biodiesel foram diluídas em solventes n-hexano e isoctano, e analisadas em espectrofotômetro uv-vis. Houve um aumento na absorbância de 69% na amostra de diesel comercial (0,190 para 0,310 abs), e de 77% na amostra de biodiesel (1,695 para 3 abs) A utilização de um equipamento acessível, como espectrofotômetro de absorção molecular para análise primária mostra-se promissor ao analisar os efeitos causados pela oxidação acelerada (causada por tratamento térmico).

**Palavras-chave:** Estabilidade oxidativa. Diesel Comercial. Biodiesel. Espectrometria de absorção molecular. Rancimat.

## ABSTRACT

KALAT, Fabio. **Study on Oxidative Stability of Biodiesel and Commercial Diesel Mixed with Biodiesel**. 2016. Total number of sheets: 44. Final Program Project (Chemical Engineering Undergraduate) - Federal Technology University - Paraná. Ponta Grossa, 2017.

Fossil fuel energy sources are slowly being replaced by renewable fuels – including biodiesel, which has gained spotlight when it is incorporated with regular diesel oil. Biodiesel causes less damage to the environment, due to its biodegradation effect, sometimes producing undesirable effects. Oxidation stability is the resistance a sample has to oxidize, and allows an analysis of its chemical structure and feedstock quality. The lack of data in this matter created a need for specific equipment, but they are costly. Because of that, studies of alternative ways to acquire preliminary oxidative data are needed. This paper has the intention to monitor the induction period (time required for an oil to start degradation by oxidation - IP) using Rancimat equipment. It was possible to obtain the IP of diesel (8 h and 42 min) which is more stable than biodiesel (8 h and 3 min). Mixtures of diesel/biodiesel were diluted in two solvents: n-hexane and isooctane. They were analyzed using a uv-vis spectrometer, and the results showed an increase of absorbance of 69 % for commercial diesel (0.190 to 0.310 abs) and 77 % for commercial biodiesel (1.695 to 3 abs). Readily available equipment, like a spectrophotometer to make a primary analysis is shown to be possible, in order to analyze the accelerated oxidation tests (caused by heat treatment).

**Keywords:** Oxidative stability. Commercial Diesel. Biodiesel. Molecular absorption spectrometry. Rancimat.

## LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
AOCS	Sociedade Americana de Químicos de Petróleo
ATR	Refletância total atenuada
AV	Valor de ácido
CFPP	Ponto de entupimento de filtro a frio
ESI-MS	Espectrometria de massa de ionização por electrospray
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
$^1\text{H}$ NMR	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
IR	Infravermelho
IV	Índice de iodo
PCA	Análise de componentes principais
P-DSC	Escaneamento calorimétrico por pressurização diferencial
PLS	Regressão por mínimos quadrados parciais
PV	Valor de peróxido
UTFPR-PG	Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa



## LISTA DE ACRÔNIMOS

AOM	Método de oxigênio ativo
EN	Padrão europeu
FAME	Éster metílico de ácido graxo
NIR	Espectroscopia de infravermelho próximo
OSI	Índice de estabilidade de óleo

## LISTA DE ABREVIações

°C	Celsius
C	Carbono
Ca	Cálcio
h	Hora
kg	Quilograma
K	Potássio
KOH	Hidróxido de potássio
m	Metro
M	Massa
m <sup>2</sup>	Metro quadrado
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
meq	Miliequivalente
mm	Milímetro
mg	Miligrama
Mg	Magnésio
mL	Mililitro
Na	Sódio
NO <sub>x</sub>	Óxido de nitrogênio
ppm	Parte por milhão
s	Segundo
µm	Micrometro

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média de óleo de soja bruto e refinado .....	18
Tabela 2 - Composição de três variações de óleo de girassol (%) .....	19
Tabela 3 - Tocoferóis (ppm) em óleo bruto de soja, milho e girassol .....	19
Tabela 4 - Distribuição (%) de esteróis e ésteres-esteróis em óleo bruto.....	20
Tabela 5 - Tocoferóis no óleo de milho (mg/kg de óleo).....	20
Tabela 6 - Padrão europeu de biodiesel EN 14214.....	24
Tabela 7 - Padrão brasileiro de biodiesel ANP 255.....	24
Tabela 8 - Planejamento experimental para amostras de biodiesel e diesel com adição de biodiesel .....	28
Tabela 9 - Nomenclatura das amostras em relação aos solventes .....	31
Tabela 10 - Períodos de Indução das Amostras obtidos por Rancimat .....	32

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do processo de refino do petróleo.....	16
Figura 2 - Reação de transesterificação.....	21
Figura 3 - Esquema de Tratamento Térmico com Bloco Digestor .....	29
Figura 4 - Método Rancimat para análise de estabilidade oxidativa .....	30
Figura 5 - Espectrofotômetro de absorção molecular UV-vis 800 XI .....	31
Figura 6 - Comparação das curvas obtidas por Rancimat.....	33
Figura 7 - Curva de absorbância em UV-vis em amostras sem tratamento térmico utilizando isoctano como diluente .....	34
Figura 8 - Curva de absorbância em UV-vis das amostras 1I (sem tratamento térmico) e 1I (T) (com tratamento térmico) utilizando isoctano como diluente .....	34
Figura 9 - Curva de absorbância em UV-vis em amostras com tratamento térmico utilizando n-hexano como diluente.....	35
Figura 10 - Curva de absorbância em UV-vis das amostras 5I (sem tratamento térmico) e 5I (T) (com tratamento térmico) utilizando isoctano como diluente. ....	36
Figura 11 - Curva de absorbância em UV-vis em amostras com tratamento térmico utilizando isoctano como diluente .....	36

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>15</b>
2.1 DIESEL .....	15
2.1.1 Diesel de Petróleo .....	16
2.2 ÓLEOS VEGETAIS .....	17
2.2.1 Óleo de Soja .....	18
2.2.2 Óleo de Girassol .....	18
2.2.3 Óleo de Milho .....	20
2.3 BIODIESEL .....	21
2.3.1 Adulterantes no Biodiesel.....	22
2.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA .....	23
2.4.1 Antioxidantes.....	26
2.4.2 Verificação dos Padrões .....	26
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	<b>28</b>
3.1 TIPOS DE AMOSTRAS .....	28
3.2 COLETA DE DADOS .....	28
3.3 INSTRUMENTOS DE ANÁLISE .....	30
3.3.1 Rancimat .....	30
3.3.2 Espectrofotômetro UV-Vis.....	31
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>32</b>
4.1 TESTE EM RANCIMAT .....	32
4.2 TESTE EM ESPECTROFOTÔMETRO.....	34
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	<b>38</b>
<b>6. PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	<b>39</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>40</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Dentro do processo de industrialização vivenciado nos dias atuais, as fontes de combustíveis fósseis (carvão mineral, gás natural, petróleo) vêm sendo substituídas por fontes de combustíveis renováveis. Um deles é o biodiesel, e a proximidade das suas características com o seu equivalente fóssil (diesel) deve se intensificar cada vez mais com os avanços tecnológicos.

Comparado com óleos derivados de fontes não renováveis, o biodiesel causa danos menores ao ambiente, graças aos efeitos da biodegradação (principalmente a oxidação natural). Entretanto, essa degradação espontânea de bio-óleos e biodiesel, antes destes serem utilizados para seus devidos fins, produz algumas consequências indesejáveis como mudanças em suas características. E o principal problema decorrente disso é o de se afastar das especificações vigentes para a sua comercialização.

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência de uma amostra (no caso desta pesquisa, biodiesel e diesel com adição de biodiesel) à oxidação. É expressa pelo tempo decorrido desde o início da observação até um aumento considerável na formação dos produtos desta oxidação. Segundo Gupta (2010), a estabilidade oxidativa permite avaliar a composição química e qualidade da matéria-prima, condições durante o processamento e estocagem (da semente ou óleo), dentre outros fatores.

A obtenção do biodiesel ocorre a partir de óleo vegetal ou gordura animal, por meio da reação química de transesterificação. Este biocombustível pode ser produzido com diversos tipos de matéria-prima, incluindo os mais comuns óleos vegetais (óleo de soja, óleo de algodão; óleo de palma; óleo de amêndoa; óleo de canola; óleo de girassol; óleo de coco) e gorduras animais (geralmente sebo) e óleos já utilizados (óleo de fritura usado). A escolha da matéria prima adequada ocorre geralmente por questões geográficas (LUQUE, 2011).

Certos óleos vegetais possuem características químicas estruturais que permitem a ocorrência do processo oxidativo de forma mais intensa; característica que é incorporada ao biodiesel. Entre os fatores que aumentam a atividade oxidativa, podemos citar a presença de insaturação nos ácidos graxos, luz, temperatura, enzimas, micro-organismos e condições de armazenamento. Para diminuir essa

atividade oxidativa nesses produtos, podem ser empregados compostos químicos conhecidos como antioxidantes.

De acordo com Gupta (2010), o biodiesel possui cerca de 10% menos energia que o diesel, justamente pelo excesso de oxigênio na estrutura molecular do biodiesel. Mas esse mesmo oxigênio adicional é responsável por uma maior eficiência na combustão, que compensa em parte a perda da energia de combustão. Conseqüentemente, o biodiesel gera, em média, 5% menos energia, quando comparado com diesel.

Entre os principais fatores avaliados na qualidade do biodiesel e de óleos vegetais, relacionado à estabilidade oxidativa encontra-se a viscosidade. Segundo Gupta (2010), a viscosidade também é uma propriedade importante do biodiesel pelo impacto que pode causar na operação de injeção de combustível em um equipamento, especialmente em baixas temperaturas quando ocorre um aumento da viscosidade que afeta a fluidez do combustível. A alta viscosidade faz com que a atomização do combustível diminua a precisão da injeção deste combustível. Quanto mais baixa a viscosidade do biodiesel, mais fácil ele é bombeado e atomizado, gerando gotas mais finas para a combustão.

À medida que as características do biodiesel se aproximarem do diesel, graças aos avanços tecnológicos e o aumento em sua utilização em larga escala, os benefícios ao ambiente e para a economia mundial serão perceptíveis com o tempo.

Características não vantajosas do biodiesel, como baixa estabilidade oxidativa comparado ao diesel devem ser minimizadas. Metodologias mais acessíveis, como espectroscopia UV-vis, permitem que grupos de pesquisa avaliem as condições preliminares de estabilidade oxidativa sem recorrer a grandes centros de pesquisa.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Utilizar o método de espectrometria de absorção molecular (UV - vis), para a análise da estabilidade oxidativa de biodiesel e diesel com adição de biodiesel em comparação com o método Rancimat.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Analisar a influência do tempo e temperatura de aquecimento sobre a estabilidade oxidativa;
- ❖ Determinar o valor de absorbância das misturas diesel/biodiesel com e sem tratamento térmico.
- ❖ Realizar análises de absorção molecular de misturas diesel/biodiesel comparando com os resultados obtidos no Rancimat.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Para a fundamentação teórica deste projeto, foi pesquisada a definição de diesel de petróleo; os principais óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel, e como as suas características permanecem no produto final; o biodiesel em si, como suas características influenciam na atividade oxidativa; a estabilidade oxidativa comparando os padrões europeu e brasileiro, além de fundamentação de adulterantes e contaminantes.

### 2.1 DIESEL

O motor diesel foi desenvolvido por Rudolph Diesel em 1893, e nesse motor, ar é comprimido resultando em um aumento na temperatura. O design eliminou a necessidade de uma fonte de ignição externa, sendo que o aumento da temperatura, provocada pelo processo de compressão faz com que ocorra a combustão. Os primeiros usos desse motor foram em aplicação estacionária para rodar em maquinarias pesadas. Em 1920 o motor foi redesenhado em um tamanho menor, adequando-o para a indústria automobilística. Inicialmente o motor era alimentado com óleo vegetal e óleo vegetal transesterificado, mas após algum tempo foi readequado para funcionar com combustível de petróleo (KNOTHE, 2005).

Desde então, o consumo de diesel cresceu significativamente, pressionando os suprimentos mundiais e o ambiente. Atualmente a principal fonte de diesel é o óleo bruto de petróleo. Ele é refinado e separado por destilação em diversas frações, que são posteriormente tratadas, a fim de obterem-se produtos comercializáveis. A Figura 1 apresenta um esquema típico do refino do petróleo em vários produtos. O óleo bruto é tipicamente aquecido à 350-400°C e enviado para a coluna de destilação mantida à pressão atmosférica. Um gradiente de temperatura de 20-400°C é mantido na operação, em que o vapor é elevado e o líquido desce ao fundo, passando por uma série de bandejas perfuradas (GUPTA, 2010).

Os hidrocarbonetos mais leves permanecem no vapor por mais tempo, condensando nas bandejas superiores. Similarmente, os hidrocarbonetos mais pesados condensam mais rapidamente, alcançando as bandejas inferiores. Dessa maneira, os gases leves (metano, etano, propano e butano) são coletados no topo da



coluna, gasolina das bandejas superiores, querosene nas intermediárias-superiores, diesel nas intermediárias, e resíduos pesados no fundo da coluna (GUPTA, 2010).

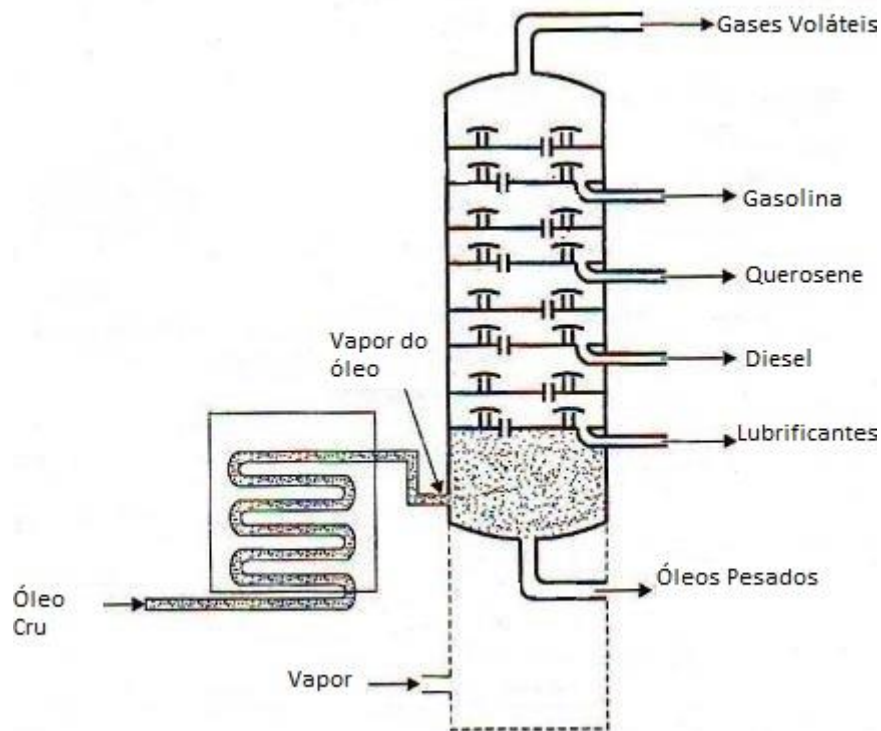


Figura 1 – Esquema do processo de refino do petróleo.

Fonte: Scholarexpress (2013) - Adaptado.

Para recuperar alguns destilados pesados, como óleos lubrificantes e ceras, o resíduo é enviado à uma segunda coluna de destilação mantida em vácuo. Essa segunda coluna irá permitir que hidrocarbonetos pesados com pontos de fusão de mais de 450°C sejam separados sem a quebra de suas cadeias – evitando a formação de compostos com menor valor comercial (KNOTHE, 2005).

### 2.1.1 Diesel de Petróleo

O diesel de petróleo, simplificado apenas como diesel, é a fração do óleo de petróleo bruto que entra em ebulição entre 200-300°C à pressão atmosférica. Segundo Gupta (2010), ele é composto de aproximadamente 75% de hidrocarbonetos saturados (primariamente n-, iso-, e ciclo-parafinas) e 25% hidrocarbonetos aromáticos (naftalenos e alquilbenzenos). O intervalo das fórmulas moleculares varia do  $C_{10}H_{20}$  ao  $C_{15}H_{28}$ , com uma média de  $C_{12}H_{23}$ .

Segundo a Petrobras (2014), o diesel é comercializado em diferentes classes, com a qualidade caracterizada pelo índice de enxofre, conteúdo aromático, qualidade de ignição, propriedades em clima frio, conteúdo de poluentes, viscosidade, densidade, e ponto de ebulição.

No Brasil, os principais produtos são o S-10 (10 partes de enxofre por milhão) e o S-50 (50 partículas de enxofre por milhão). Além de ser prejudicial ao ar e à saúde dos seres vivos, o material particulado com enxofre diminui a durabilidade do motor e aumenta o risco de corrosão de peças e de parte do motor. Isso torna o S-10 muito mais atrativo em relação ao S-50. Para as análises nesse trabalho, foi escolhido a utilização de amostras S-10 (PETROBRAS, 2014).

## 2.2 ÓLEOS VEGETAIS

O biodiesel tem sido produzido utilizando-se uma grande variedade de óleos vegetais. Cada um desses óleos tem características e composição de ácidos graxos diferentes, que influenciam nas propriedades finais do biodiesel. Os óleos vegetais são recursos renováveis que ocorrem naturalmente em diversas fontes, seja em sementes ou frutos contendo o óleo. São insolúveis em água, e consistem basicamente de triglicerídeos com alguma parte de material não saponificável presente em pequenas quantidades ou traços (MELO, 2010).

As propriedades físico-químicas são determinadas pelos ácidos graxos e sua posição na molécula de triglicerídeo. Quimicamente, são todos ésteres de glicerina e ácidos graxos, entretanto, as propriedades físicas variam pelas proporções dos ácidos graxos, que variam de acordo com a origem do óleo, e as estruturas do triglicerídeo que muda para cada tipo de óleo (MELO, 2010).

Os ácidos graxos são classificados, segundo Gunstone (2002), quanto ao comprimento da cadeia, o número e posição das insaturações, e a posição dos ácidos graxos na molécula de glicerídeo. As variações nessas características são responsáveis pelas diferenças físico-químicas. Variações nas características do óleo podem existir em plantas da mesma espécie. Entre os fatores que contribuem para essa diferença estão as condições climáticas, tipo do solo, período da safra, tempo de crescimento da planta, saúde da planta, condições microbiológicas, localização da semente na planta, e variação genética da planta.

### 2.2.1 Óleo de Soja

O óleo de soja comercial é obtido da semente *Glycina máxima*, cultivada em diversos países. É composto principalmente por ácidos poli-insaturados, com os ácidos graxos linoleico e linolênico seus principais.

De acordo com os estudos de Rahman (2007), o óleo de soja é muito versátil, visto que: poucas perdas ocorrem durante o processo de refino; possui pigmentos sensíveis ao calor; desenvolve cristais grandes, facilmente filtráveis quando hidrogenado parcialmente ou fracionado; possui alto valor de iodo, que permite a hidrogenação da matéria-prima para fabricação de diversos produtos; possui níveis de tocoferol a 1300 ppm quando bruto, e valor acima dos 500 ppm necessários para boa estabilidade oxidativa.

As propriedades típicas e características físicas do óleo de soja estão dispostas abaixo, conforme a Tabela 1. Nela encontramos que o valor de tocoferóis não se altera consideravelmente. Esses antioxidantes naturais mantêm-se na faixa de 0,11 e 0,18%, aumentando a estabilidade oxidativa desse óleo.

Tabela 1 - Composição média de óleo de soja bruto e refinado.

COMPONENTES	ÓLEO BRUTO	ÓLEO REFINADO
Triglicerídeos (%)	95–97	>99
Fosfolipídios (%)	1,5–2,5	0,003–0,045
Material Não Saponificável (%)	1,6	0,3
Fitoesteróis	0,33	0,13
Tocoferóis	0,15–0,21	0,11–0,18
Hidrocarbonetos	0,014	0,01
Ácidos Graxos Livres (%)	0,3–0,7	<0,05
Ferro (ppm)	1–3	0,1–0,3
Cobre (ppm)	0,03–0,05	0,02–0,06

Fonte: Gunstone (2002, p. 20) - Adaptado.

### 2.2.2 Óleo de Girassol

O óleo de girassol obtido da semente de *Helianthus annuus* L., e segundo Rahman (2007), é a quarta maior fonte de óleo vegetal mundial, com a principal produção nos países da Antiga União Soviética. Compete com o óleo de soja e óleo de milho pela composição de ácidos graxos similares.

A seguir, a Tabela 2, que relaciona a quantidade de ácidos graxos de três variações de óleo de girassol. O óleo de girassol tradicional possui alto conteúdo de ácido linoleico (65 – 70%). Possui ainda tocoferóis, esteróis e ésteres-esteróis, fosfolípidios, ceras, carotenoides, clorofila, e traços de metais.

Tabela 2 - Composição típica de três variações de óleo de girassol (%).

ÁCIDO GRAXO	TRADICIONAL	ALTAMENTE OLEICO	INTERMEDIÁRIO OLEICO
Total Saturado	11–13	9–10	<10
Ácido Oleico	20–30	80–90	55–75
Ácido Linoleico	60–70	5–9	15–35
Ácido Linolênico	<1	<1	<1
AOM* (h)	10–12	40–50	25–35
Índice de Iodo	128	79	108

\* Método de oxigênio ativo.

Fonte: Gunstone (2002, p. 137) – Adaptado.

Os tocoferóis são antioxidantes naturais, e o óleo de girassol possui alta quantidade de  $\alpha$  - tocoferol (responsável pela resistência à foto-oxidação), entretanto o  $\gamma$  - tocoferol (responsável pela estabilidade oxidativa contra auto-oxidação) está presente em baixos níveis (GUNSTONE, 2002)

Detalhes dos componentes de tocoferol estão disponíveis na Tabela 3, e os valores médios de esteróis e ésteres – esteróis na Tabela 4. Os valores dos óleos de soja e de milho foram incluídos para comparação. Estes possuem níveis elevados de  $\gamma$  - tocoferol e  $\delta$  - tocoferol, se comparados ao óleo de girassol. Existem diferenças nos níveis de esteróis dos três óleos, mas os ésteres-esteróis do óleo de milho são evidentemente superiores aos outros dois.

Tabela 3 - Tocoferóis (ppm) em óleo bruto de soja, milho e girassol.

ÓLEO	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Girassol	608	17	11	-
Soja	116	34	737	275
Milho	134	18	412	39

Fonte: Gunstone (2002, p. 139) – Adaptado.

Tabela 4 - Distribuição (%) de esteróis e ésteres-esteróis em óleo bruto.

ÓLEO	ESTERÓIS	ÉSTERES – ESTERÓIS
Girassol	72	28
Soja	97	3
Milho	35	65

Fonte: Gunstone (2002, p. 139) – Adaptado.

### 2.2.3 Óleo de Milho

O principal componente do óleo do gérmen do milho é de triglicerídeo, mas contém também pequenas quantidades de componentes não polares e componentes lipídicos polares. Ácidos Graxos livres, pigmentos, compostos voláteis, fosfolipídios, e ceras são os principais componentes indesejados no óleo de milho bruto (RAHMAN, 2007).

O óleo de milho tem sido reconhecido como uma fonte rica de tocoferóis, com o  $\gamma$ - tocoferol o mais abundante, seguido do  $\alpha$  – tocoferol, e então o  $\delta$  – tocoferol. Segundo Gunstone (2002), recentes evidências sugerem que o  $\gamma$  – tocoferol pode ser superior ao  $\alpha$  – tocoferol na prevenção da oxidação de lipoproteínas de baixa densidade.

Analisando a Tabela 5, pode-se perceber que a saponificação do núcleo dobrou os níveis de  $\gamma$  – tocoferol. Altos níveis de  $\gamma$  – tocoferol no óleo da fibra do milho podem ser percebidos quando é realizado um pré-tratamento térmico.

Tabela 5 - Tocoferóis no óleo de milho (mg/kg de óleo).

ÓLEO	$\alpha$ -TOCOFEROL	$\beta$ -TOCOFEROL	$\gamma$ -TOCOFEROL	$\delta$ -TOCOFEROL
Gérmen, bruto	191	0	942	42
Gérmen, refinado	134	18	412	39
Núcleo, bruto <sup>a</sup>	57,5	-	600	-
Núcleo, bruto <sup>b</sup>	120	-	1330	-
Fibra, bruto <sup>c</sup>	-	-	3600	-
Fibra <sup>d</sup>	-	-	34933	-

<sup>a</sup>Medida do óleo bruto; <sup>b</sup>Medida após saponificação; <sup>c</sup>Sem Tratamento; <sup>d</sup>Pré-Tratamento Térmico.

Fonte: Gunstone (2002, p. 287) – Adaptado.

### 2.3 BIODIESEL

A maneira mais utilizada para a produção de biodiesel é submetendo um óleo vegetal ou gordura animal a uma reação química de transesterificação. Nessa reação, por exemplo, o óleo vegetal reage na presença de catalisador (geralmente álcali) com álcool para gerar um álquil éster correspondente da mistura de ácidos graxos presente na matéria-prima.

A Figura 2 apresenta a reação de transesterificação, no qual R é a mistura de várias cadeias de ácidos graxos e R' o radical do álcool utilizado (ex. para o metanol, R' = CH<sub>3</sub>).

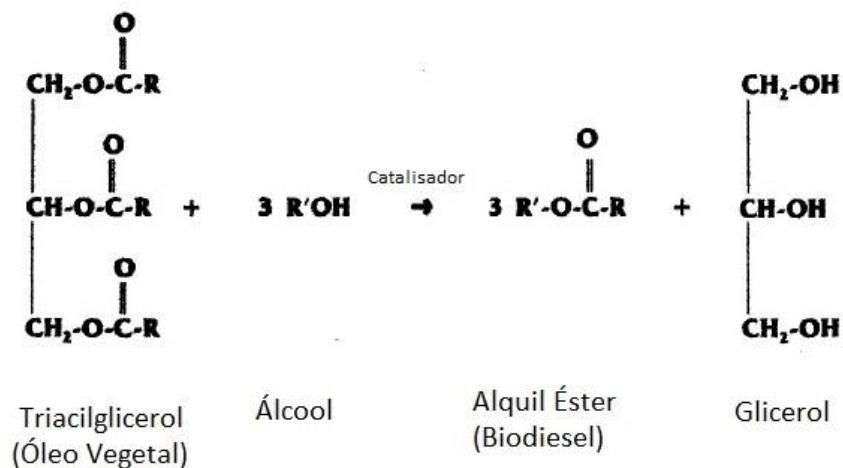


Figura 2 - Reação de transesterificação.

Fonte: Knothe, Van Genpen, Krahl (2005, p. 4)

Segundo Pandey (2009), o biodiesel é miscível em petrodiesel em todas as proporções. Em muitos países, isso levou ao uso da mistura do biodiesel com petrodiesel, ao invés de biodiesel puro. É importante ressaltar que essas misturas com petrodiesel não são consideradas biodiesel.

O biodiesel possui diversas vantagens comparando com o diesel de petróleo, além de ser completamente compatível com o mesmo, nos aspectos técnicos, conforme Knothe, Van Genpen, Krahl (2005): é derivado de uma fonte renovável, portanto, reduzindo a dependência e preservação de petróleo; biodegradabilidade; redução das emissões de gases tóxicos (com exceção de óxidos de nitrogênio, NO<sub>x</sub>); maior ponto de fulgor, proporcionando maior segurança no manuseio e armazenamento; excelente lubrificação, fator que possui importância com a ascensão

de petrodiesel com baixo teor de enxofre (que tem lubrificação reduzida) - ao adicionar biodiesel a níveis de 1 – 2%, a lubrificação é restaurada.

Alguns problemas associados ao biodiesel são o preço elevado de produção, muitos países compensam utilizando meios legislativos para incentivar ou subsidiar na forma de redução de impostos. O preço elevado também pode ser parcialmente reduzido com o uso de matéria-prima de baixo custo.

### 2.3.1 Adulterantes no Biodiesel

Um dos principais problemas do cenário energético (gasolina, etanol e biodiesel) brasileiro é a adulteração, juntamente da evasão fiscal relacionada a pratica. A adulteração resulta ainda em um aumento da poluição ambiental, visto que o produto não atende as especificações regulamentadas, com potencial para causar diversos danos aos motores dos automóveis.

No caso específico do biodiesel, segundo Soares et al (2011), os subsídios governamentais são diferentes comparados a outros combustíveis. Essa diferenciação pode gerar declarações irreais da fonte do biodiesel e, conseqüentemente, evasão fiscal. Outro problema que pode ocorrer no processo de produção do biodiesel, é a adição de óleo não refinado ao biodiesel puro, visto que o custo deste processo ainda é relativamente significativo.

Um dos métodos analíticos utilizados para monitorar a qualidade das misturas do biodiesel e diesel de petróleo é espectroscopia de infravermelho, devido a vantagem de precisão e limite de detecção. Além disso, não danifica a amostra, é muito confiável, e permite determinação direta e rápida de diversas propriedades sem o pré-tratamento da amostra (SOARES, 2011)

De acordo com Soares et al (2011), diversos estudos recentes foram realizaram com métodos instrumentais, os principais citados são:

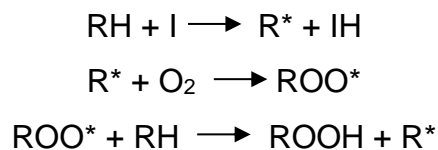
- Utilização de FTIR e NIR para designar modelos de determinação do conteúdo de éster metílico em misturas de biodiesel (éster metílico + diesel);
- Modelos para caracterização do perfil do biodiesel com técnica de <sup>1</sup>H NMR para determinar as proporções de biodiesel/diesel utilizadas em amostras de biodiesel derivado de soja misturado com diesel em diferentes quantidades;
- A identificação de diversas origens de biodiesel e misturas de diesel utilizando ESI-MS, classificando com análise multivariável.

- Determinação de adulteração do biodiesel com óleos vegetais utilizando FTIR com ATR e calibração PLS, com seleção de variáveis. Nesse caso há a necessidade de ajustar o modelo de acordo com a origem de cada amostra de biodiesel.
- Um método alternativo simplificado, utilizando faixa espectral, correlacionando a absorvância no IR e a escala de adulterante que pode ser aplicada ao biodiesel produzido de qualquer matéria-prima. PCA também foi usado para classificar a origem do biodiesel utilizando diferentes faixas de espectro.

## 2.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA

O biodiesel é suscetível à oxidação quando exposto ao ar. Está relacionado à dupla ligação de ácidos graxos, resultando num aumento de acidez, e formação de cadeias mais curtas de ácidos graxos. Trata-se de um aspecto importante, pois é necessário avaliar a estabilidade caso o biodiesel seja mantido armazenado por longos períodos, principalmente se a matéria-prima for óleos vegetais de cozinha já utilizados, que perdem seus antioxidantes naturais (KNOTHE, VAN GENPEN E KRAHL, 2005).

Durante a oxidação, segundo Scragg (2009), o ácido graxo forma um radical próximo à dupla ligação que se liga ao oxigênio formando um radical peróxido. O radical peróxido reage com o ácido graxo formando um ácido, liberando o radical, formando um ciclo autocatalítico, conforme o esquema a seguir:



Segundo Scragg (2009), os carbonos mais suscetíveis à formação de radicais livres são os adjacentes à dupla ligação. O ácido graxo com o grupo OOH decompõe-se em aldeídos, hexanais, heptanais, propanol, alcoóis alifáticos, ácido fórmico e ésteres formato. Ácidos graxos menores podem ser formados e alguns podem unir-se formando polímeros.

Uma especificação para a estabilidade oxidativa existe nos padrões europeus EN 14214 e para o padrão brasileiro, conforme a Tabela 6 e Tabela 7,



respectivamente. Em ambos os padrões, o valor mínimo de tempo de indução para amostras de biodiesel é de 6 horas, à 110 °C.

Tabela 6 - Padrão europeu de biodiesel EN 14214.

PROPRIEDADE	MÉTODO DE TESTE	LIMITES		UNIDADE
		MÍNIMO	MÁXIMO	
Conteúdo de Éster	EN 14103	96,5	-	% (M/M)
Densidade; 15°C	EN ISO 3675, EN ISO 12185	860	900	kg/m <sup>3</sup>
Viscosidade; 40°C	EN ISO 3104, ISO 3105	3,5	5,0	mm <sup>2</sup> /s
Ponto de Fulgor	EN ISO 3679	120	-	°C
Conteúdo de Enxofre	EN ISO 20846, EN ISO 20884	-	10,0	mg/kg
Resíduo de Carbono	EN ISO 10370	-	0,30	% (M/M)
Número de Cetano	EN ISO 5165	51	-	-
Cinza Sulfatada	ISSO 3987	-	0,02	% (M/M)
Conteúdo de Água	EN ISO 12937	-	500	mg/kg
Contaminação Total	EN 12662	-	24	mg/kg
Corrosão de Cobre (3h, 50 °C)	EN ISO 2160	-	1	tira
Estabilidade Oxidativa, 110°C	EN 14112	6,0	-	hora
Conteúdo de Ácido	EN 14104	-	0,5	mg KOH/g
Conteúdo de Iodo	EN 14111	-	120	g Iodo/100g
Conteúdo de Ác. Linolênico	EN 14103	-	12	% (M/M)
FAME ≥ 4 Duplas Ligações	-	-	1	% (M/M)
Conteúdo de Metanol	EN 14110	-	0,20	% (M/M)
Conteúdo de Monoglicerídeos	EN 14105	-	0,80	% (M/M)
Conteúdo de Diglicerídeos	EN 14105	-	0,20	% (M/M)
Conteúdo de Triglicerídeos	EN 14105	-	0,20	% (M/M)
Glicerina Livre	EN 14105, EN 14106	-	0,02	% (M/M)
Glicerina Total	EN 14105	-	0,25	% (M/M)
Metais Alcalinos (Na+K)	EN 14108, EN 14109	-	5,0	mg/kg
Metais Alcalinos Terr.(Ca+Mg)	EN 14538	-	5,0	mg/kg
Conteúdo de Fósforo	EN 14107	-	10,0	mg/kg

Fonte: Knothe, Van Genpen, Krahl (2005, p. 271) – Adaptado.

Tabela 7 - Padrão brasileiro de biodiesel ANP 255.

PROPRIEDADE	MÉTODO DE TESTE	LIMITES		UNIDADE
		MÍNIMO	MÁXIMO	
Ponto de Fulgor	ISO/CD 3679	100	-	°C
Água e Sedimentos	D 2709	-	0,02	% (M/M)
Viscosidade Cinemática; 40°C	D 445, EN; ISO 3104	2,0	5,0	mm <sup>2</sup> /s
Cinza Sulfatada	D 874, ISO 3987	-	0,02	% (M/M)
Conteúdo de Enxofre	D 5453, EN/ISO 145	-	0,001	% (M/M)
Corrosão de Cobre (3 h, 50°C)	D 130, EN/ISO 2160	-	1	tira
Número de Cetano	D 613, EN/ISO 5165	45	-	-
Resíduo de Carbono	D 4530, EN/ISO 103	-	0,05	% (M/M)
Conteúdo de Ácido	D 664, EN 14104	-	0,80	mg KOH/g
Glicerina Livre	D 6854, EN 14105-6	-	0,02	% (M/M)
Glicerina Total	D 6854, EN 14105	-	0,38	% (M/M)
Recuperação na Destilação 95%	D 1160	-	360	°C
Conteúdo de Fósforo	D 4951, EN 14107	-	10	mg/kg
Densidade; 20°C	D 1298/4052	820	880	kg/m <sup>3</sup>
Conteúdo de Álcool	EN 14110	-	0,50	% (M/M)
Conteúdo de Monoglicerídeos	D 6584, EN 14105	-	1,00	% (M/M)
Conteúdo de Diglicerídeos	D 6584, EN 14105	-	0,25	% (M/M)
Conteúdo de Triglicerídeos	D 6584, EN 14105	-	0,25	% (M/M)
Metais Alcalinos (Na+K)	EN 14108-9	-	10	mg/kg
Estabilidade Oxidativa 110°C	EN 14112	6,0	-	hora

Fonte: Knothe, Van Genpen, Krahl (2005, p. 273) – Adaptado.

O motivo da auto-oxidação é a presença de duplas ligações nas cadeias de muitos ácidos graxos. De acordo com Knothe, Van Genpen e Krahl (2005), a auto-oxidação de compostos graxos insaturados ocorre em taxa diferente, dependendo do número e posição da dupla ligação. A posição de CH<sub>2</sub> alílica (no carbono mais próximo) na dupla ligação nas cadeias de ácidos graxos está suscetível à oxidação. Portanto, ácidos graxos com cadeia saturada serão mais resistentes à oxidação. O processo de oxidação fundamentalmente afeta a qualidade do combustível. O método utilizado para avaliar a estabilidade oxidativa requer um aparelho Rancimat. Esse método é muito similar ao método OSI (KNOTHE, VAN GENPEN E KRAHL, 2005).

O biodiesel é uma substância suscetível à degradação hidrolítica, causada pela presença de água. A presença de substâncias como mono- e diglicerídeos (intermediários da reação de transesterificação) ou glicerol (que pode emulsificar água), podem ser problemáticos. As posições bis-alílicas em ácidos graxos poli-insaturados comuns, como o ácido linoleico (duplas ligações nos carbonos 9 e 12, proporcionando uma posição bis-alílica em C-11) e ácido linolênico (duplas ligações nos carbonos 9, 12, e 15, proporcionando duas posições bis-alílicas em C-11 e C-14) são ainda mais suscetíveis auto-oxidação que posições alílicas (KNOTHE, VAN GENPEN E KRAHL, 2005).

Inicialmente, hidroperóxidos são formados durante a oxidação, com aldeídos, ácidos e outros produtos oxigenados adicionalmente à reação em cadeia. Entretanto, segundo Knothe, Van Genpen e Krahl (2005), a dupla ligação pode também realizar uma reação do tipo polimerização de produtos de alta massa molecular, resultando em um aumento na viscosidade. Isso pode formar espécies insolúveis, que podem obstruir as linhas de bombeamento do combustível. Polímeros formados durante a estocagem, sob condições controladas, são solúveis em biodiesel devido à natureza polar e são insolúveis apenas em misturas de biodiesel e diesel de petróleo.

Diversos outros métodos, incluindo por índice de acidez (AV), índice de peróxido (PV), e escaneamento calorimétrico por pressurização diferencial (P-DSC), têm sido aplicados aos estudos do biodiesel.

Segundo Knothe, Van Genpen e Krahl (2005), estudos revelaram que, em dois anos de armazenamento, viscosidade, densidade, valor de ácido e peróxido aumentaram, e o calor de combustão diminuiu. O valor de ácido e viscosidade estão fortemente relacionados, mudando drasticamente após um ano de indução no Rancimat. Mesmo em testes realizados em 90 dias, houve perceptível variação nestes

valores. Além da viscosidade, o AV tem potencial como parâmetro de monitoramento da qualidade de estocagem do biodiesel. O P-DSC pode ser utilizado para determinar a estabilidade oxidativa de biodiesel com ou sem antioxidantes.

#### 2.4.1. Antioxidantes

Os óleos vegetais geralmente possuem antioxidantes naturais conhecidos como tocoferóis. Por isso, o óleo vegetal bruto contém os níveis naturais de antioxidantes, que aprimora a estabilidade oxidativa, comparado com os óleos refinados, porém não atingem outros requisitos dos combustíveis (SCRAGG,2009).

De acordo com Scragg (2009), além dos antioxidantes naturais, uma variedade de antioxidantes sintéticos existe. Muitos são fenóis substituídos como: 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT); 3-*terc*-butil-4-hidroxianisol (BHA); 2-*terc*-butilhidroquinona (TBHQ); 1,2,3-trihidroxibenzeno (pirogalol); ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico propil éster (propil galato).

Esses antioxidantes sintéticos também foram investigados com seu efeito no biodiesel. Segundo Scragg (2009), cada um possui um efeito antioxidante no biodiesel, dependendo da matéria-prima do mesmo, sem afetar as propriedades como viscosidade, ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP), densidade, entre outros.

#### 2.4.2 Verificação dos Padrões

O padrão europeu EN 14214 estabelece uma estabilidade oxidativa a 110°C com um tempo mínimo de indução de 6 horas pelo método Rancimat. Este método é quase idêntico ao método OSI, que é um método da Sociedade Americana de Químicos de Petróleo (AOCS).

Outro parâmetro que está presente nos padrões de biodiesel, associando à falta de estabilidade oxidativa, é o índice de iodo (IV). O IV é uma medida do número de insaturação total de um ácido graxo, medido em g iodo/100 g de amostra, quando o iodo é adicionado à dupla ligação. Os IV dos óleos vegetais são praticamente iguais aos seus metil-ésteres correspondentes.

Segundo os autores Knothe, Van Genpen e Krahl (2005), o IV de álquil-ésteres diminui com alcoóis de cadeia longa. A ideia por trás do uso de IV é que ele indica a tendência de um óleo à oxidar, mas também indica a tendência do óleo à polimerizar

e formar depósitos no motor. Esse fator iria excluir, portanto, óleos vegetais como soja e girassol como matéria-prima para o biodiesel.

Entretanto, o IV de uma mistura de ácidos graxos, como os encontrados em óleos vegetais, não leva em consideração que um número infinito de perfis de ácidos graxos pode possuir o mesmo IV, ainda segundo estes autores. Ácidos graxos de diferentes estruturas também podem resultar um mesmo IV. Nenhuma outra relação entre IV e estabilidade oxidativa foi observada em investigações de biodiesel (KNOTHE, VAN GENPEN E KRAHL, 2005).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 TIPOS DE AMOSTRAS

As amostras obtidas foram as próprias versões comerciais de diesel (S-10) e biodiesel. Nesse trabalho, o que for referido à diesel tratará de amostra composto de 92 % diesel de petróleo e 8 % biodiesel de soja. O que for referido à biodiesel, trata-se de biodiesel de soja.

#### 3.2 COLETA DE DADOS

Para este projeto de pesquisa, esse estudo levará em consideração as seguintes variáveis independentes:

- Temperaturas no tratamento térmico de 100 °C;
- Tempo de duração do tratamento térmico de 7 horas

A partir de investigação das especificações do diesel e biodiesel, pode-se obter os planejamentos experimentais apresentados na Tabelas 8.

Tabela 8 - Planejamento experimental para amostras de biodiesel e diesel com adição de biodiesel.

VARIÁVEL	AMOSTRAS					UNIDADE
	1 (T)	2 (T)	3 (T)	4 (T)	5 (T)	
Proporção (Diesel/Biodiesel)	100/0	80/20	50/50	80/20	0/100	-
Temperatura	100	100	100	100	100	°C
Tempo	7	7	7	7	7	horas

Dessa forma, ainda seria possível manter as amostras em condições semelhantes às da operação com o Rancimat. Para facilitar a diferenciação das amostras com tratamento térmico, serão representadas com (T) após o nome.

Foram utilizadas duas pipetas devidamente enxaguadas com pouca quantidade de material, de forma a minimizar interferências. Os materiais de análise foram transferidos para tubos de ensaio e vedados com papel alumínio. Em seguida, foram acondicionados no Bloco Digestor SL 25/40 (marca Solab), conforme a Figura 3.

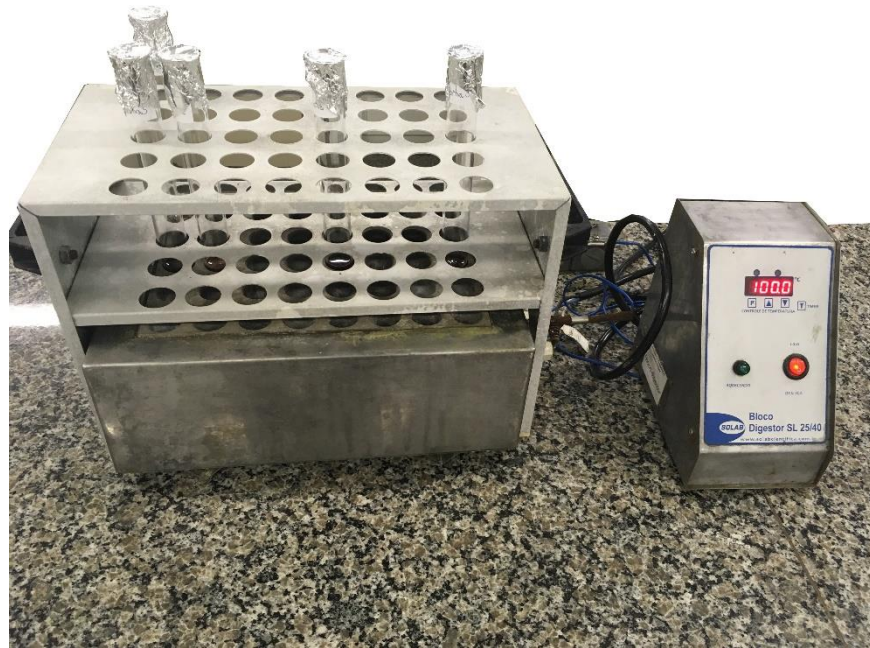


Figura 3 – Esquema de Tratamento Térmico com Bloco Digestor.

No tratamento térmico com o bloco digestor, foi utilizado o estudo de Oliveira (2016) para a escolha dos orifícios com maior exatidão com o valor da temperatura do display.

As amostras permaneceram por 7 horas no bloco digestor, e sua temperatura foi monitorada em um tubo de ensaio extra, com um termômetro imerso em óleo diesel. A temperatura do display indicava 100°C, e o termômetro alcançou 98°C.

Finalizado o tempo de aquecimento, as amostras foram colocadas em banho de gelo, a fim de retornarem à temperatura ambiente. Em seguida, foram acondicionadas em tubos Falcon, devidamente limpos, secos, e encapados com papel alumínio, de forma a prevenir oxidação pela luz ambiente.

Essas amostras são as utilizadas na análise no espectrofotômetro, que visa analisar os componentes oxidativos (peróxidos e hidroperóxidos) formados após o aquecimento prolongado. Esses produtos resultantes da oxidação, são encontrados na faixa de 200 a 270 nm, e a varredura se deu nesse intervalo (SCRAGG, 2009).

As amostras para análise no Rancimat não passam por tratamento térmico, visto que sua análise já envolve aquecimento do material. Como se trata do padrão europeu para medição de estabilidade oxidativa será definido como padrão do teste no espectrofotômetro.

### 3.3 INSTRUMENTOS DE ANÁLISE

#### 3.3.1 Rancimat

A estabilidade oxidativa é medida utilizando o equipamento Rancimat da empresa Metrohm, no qual a amostra é aquecida por 6 horas a 110°C e ar é pressionado contra a amostra e coletado em um recipiente separado, onde a condutividade é monitorada.

Amostras foram retiradas em intervalos e medidas no Rancimat. Ilustrado pela Figura 4, no sistema Rancimat, uma amostra é aquecida e ar passa pelo líquido. O ar passa por uma célula de condutividade preenchida com água.

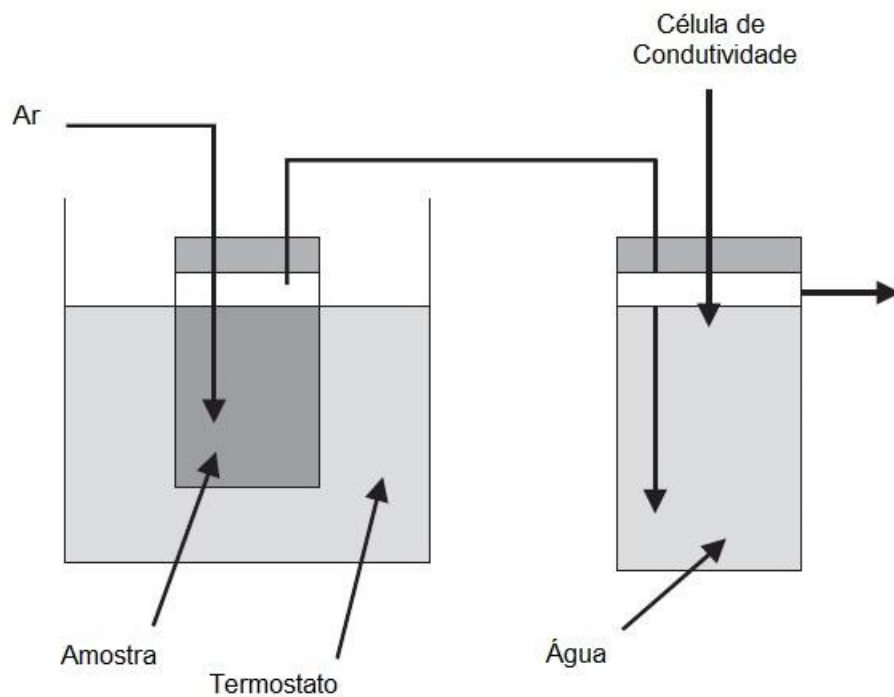


Figura 4 – Método Rancimat para análise de estabilidade oxidativa.

Fonte: Scragg (2009, p. 161).

Após algumas horas, a condutividade na célula aumenta rapidamente como resultado de compostos orgânicos ácidos voláteis (peróxidos e hidroperóxidos) produzidos pela reação de oxidação da amostra coletada. É esse tempo necessário para o aumento significativo da condutividade o que é tido como medição da estabilidade oxidativa (SCRAGG, 2009).

### 3.3.2 Espectrofotômetro UV-Vis

Os métodos espectroscópicos foram utilizados para análise de biodiesel, de forma a determinar os componentes voláteis, e a sua variação conforme submetido ao tratamento térmico, avaliando a taxa de oxidação. Para a pesquisa, foi utilizado o Espectrofotômetro UV-Vis 800 XI da marca Femto, conforme a Figura 5.

A espectroscopia estuda a interação entre a matéria e uma radiação. Segundo Spudeit 2009, através da luz ultravioleta e luz visível fornecida, haverá a transição eletrônica do elétron. Conforme a energia necessária para essa transição, ele é absorvida na região ultravioleta ou no espectro visível.



Figura 5 - Espectrofotômetro de absorção molecular UV-vis 800 XI.

Para os ensaios no espectrofotômetro, foi realizada a leitura utilizando dois solventes: n-hexano e isoctano. As amostras foram nomeadas de acordo com cada solvente, conforme a Tabela 9.

Tabela 9 – Nomenclatura das amostras em relação aos solventes.

VARIÁVEL	AMOSTRAS				
	1	2	3	4	5
N-Hexano	1N	2N	3N	4N	5N
Isoctano	1I	2I	3I	4I	5I

Na diluição foi retirado 10  $\mu$ L de amostra para 10 mL de solvente. As cinco amostras foram diluídas separadamente nos dois solventes a fim de comparar os resultados. A varredura foi realizada na faixa entre 240 e 400 nm.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 TESTE EM RANCIMAT

O método de análise de estabilidade oxidativa com o aparelho Rancimat fornece o tempo que uma amostra leva para que os produtos oxidativos comecem a surgir com facilidade.

O período de indução (PI) é obtido pela intersecção das retas tangentes nas curvas de condutividade em função do tempo. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 6. Os resultados do PI a partir das curvas estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 -.Período de Indução das Amostras obtidos por Rancimat.

AMOSTRA	Tempo (h)
1	8,69
2	8,55
3	8,41
4	8,24
5	8.01

A amostra de Diesel comercial foi a que apresentou a maior estabilidade à oxidação em relação à todas as outras. Suas características químicas, conforme apresentado anteriormente, garantem esta vantagem em relação ao biodiesel.

À medida que a fração de biodiesel aumentava nas Amostras 2, 3 e 4, o decréscimo da estabilidade foi percebido. É interessante observar que a presença do biodiesel na mistura não gerou uma queda acentuada do período de indução, ou seja, a presença do biocombustível não desencadeou a oxidação no tempo de indução padrão do biodiesel.

A Amostra 5 é a que não possui fração de diesel de petróleo – sendo então composta inteiramente de biodiesel comercial. O resultado deste ensaio também serve para garantir que o produto utilizado nessa pesquisa se encontra em boas condições para testes.

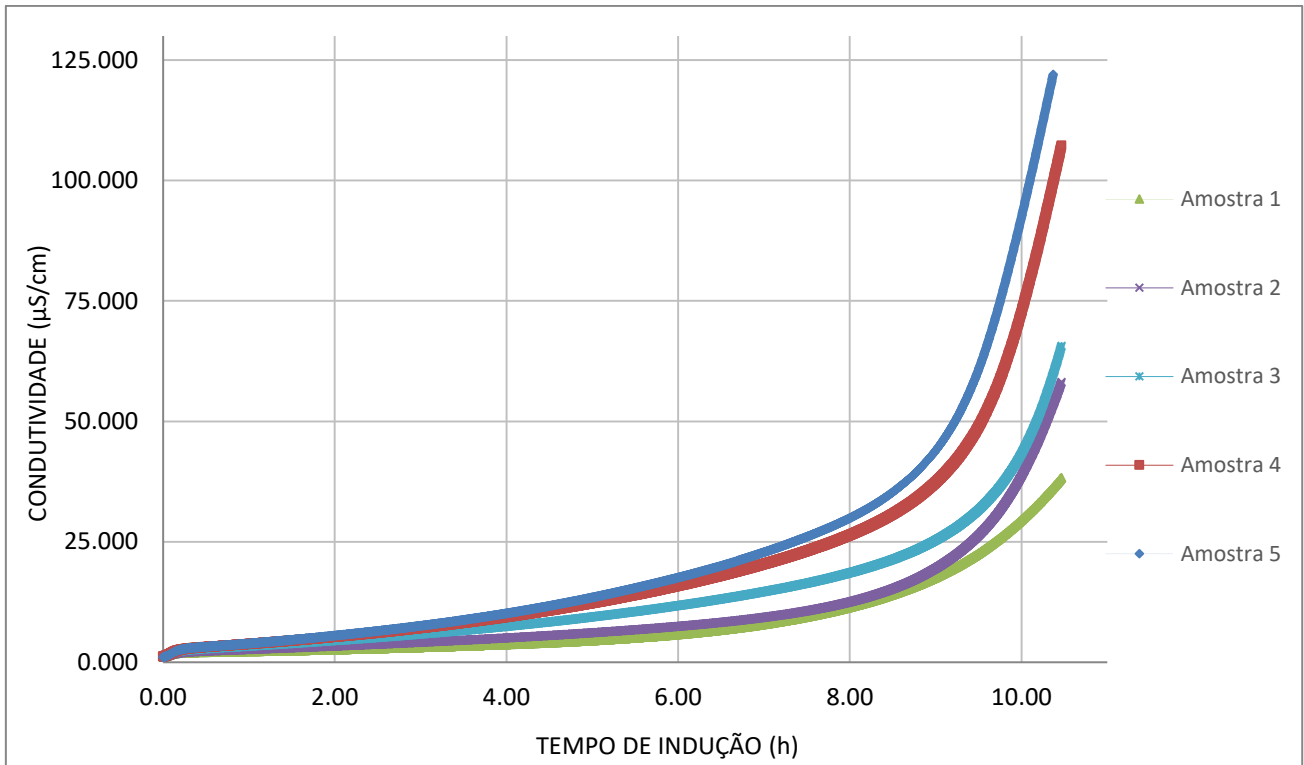


Figura 6 – Comparação das curvas obtidas por Rancimat.

De acordo com a legislação, o período de indução mínimo para o biodiesel comercial puro é de 6 horas. O resultado mostrou que o resultado para a Amostra 5 foi de 8 horas e 6 minutos, dentro dos limites mínimos, garantindo a validade dos testes realizados.

## 4.2 TESTE EM ESPECTROFOTÔMETRO

Para a segunda etapa de análise, foi utilizado o bloco digestor para o tratamento térmico de cada uma das cinco amostras – como apresentado na seção 3.

Para análise no espectrofotômetro, foi utilizado como branco os solventes n-hexano e isoctano. Os resultados desta etapa são exibidos nas Figuras 7 – 11.

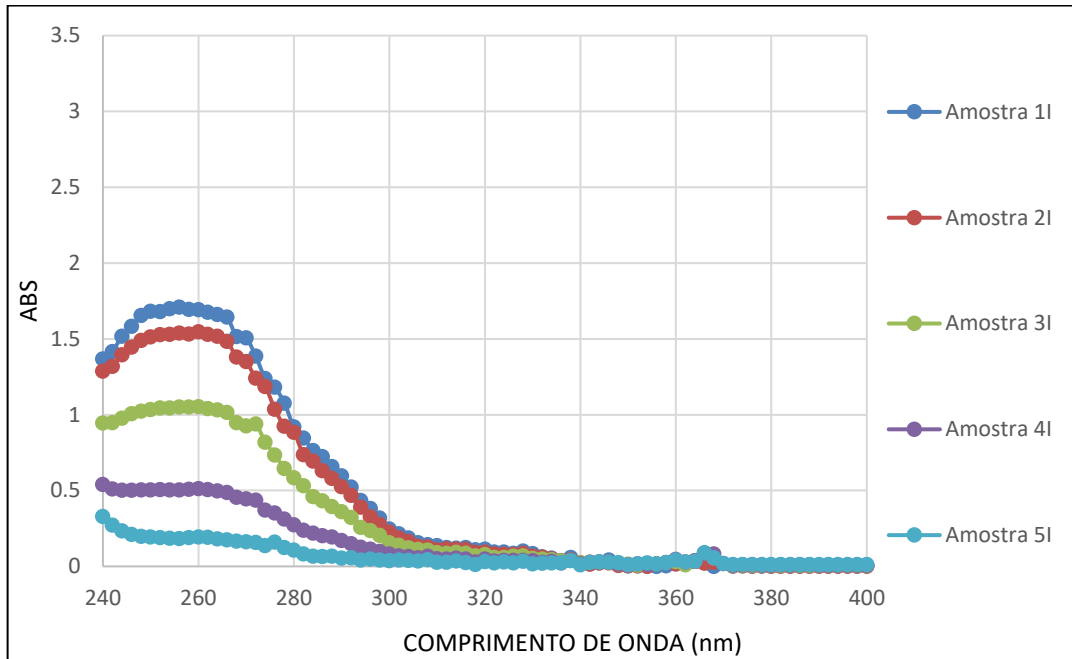


Figura 7 – Curva de absorvância em UV-vis em amostras sem tratamento térmico utilizando isoctano como diluente.

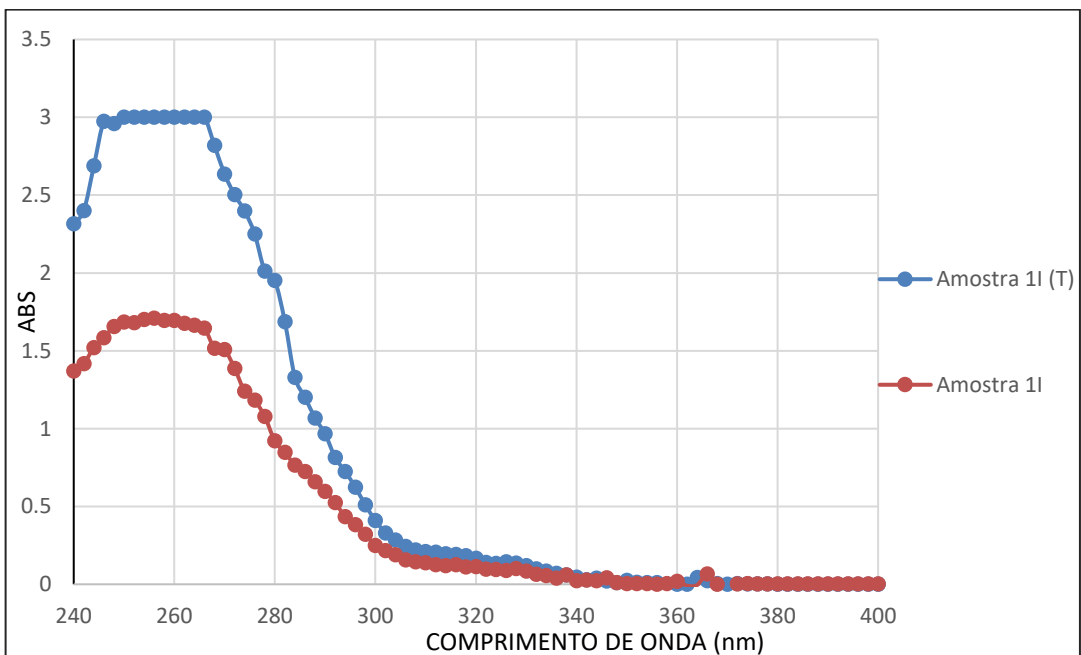


Figura 8 – Curva de absorvância em UV-vis das amostras 1I (sem tratamento térmico) e 1I (T) (com tratamento térmico) utilizando isoctano como diluente.

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos com amostras não tratadas termicamente, utilizando-se como solvente o isoctano. A absorção máxima ocorreu no comprimento de 258 nm. Esse comportamento acontece devido ao fato da oxidação de ácidos graxos polinsaturados acompanhar o deslocamento de dupla-ligações, para dupla ligações conjugadas (SOUZA et al., 2011).

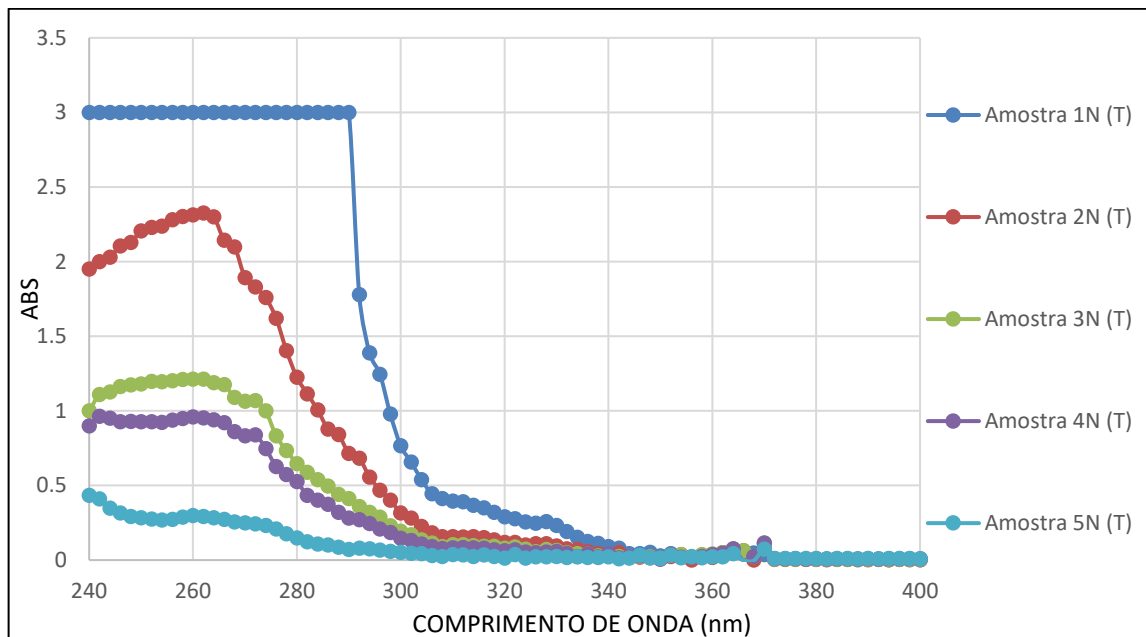


Figura 9 – Curva de absorvância em UV-vis em amostras com tratamento térmico utilizando n-hexano como diluente.

A Figura 9 apresenta os resultados obtidos com amostras tratadas termicamente, utilizando-se como solvente o n-hexano. O espectro UV-vis no comprimento 262 nm foi de 0,292 (Amostra 5N (T)) a 2,327 (Amostra 2N (T)).

Segundo Skoog et al. (2006), grande parte dos equipamentos perdem a relação linear quando a absorvância é superior a 2 (1% de transmissão), e devem ser diluídas. No caso deste experimento, o equipamento não realiza leitura em absorvância superior a 3, e para esse solvente, a leitura da amostra 1N (T) não pode ser quantificada.

Ao utilizar como solvente o Isoctano, a Amostra 1I (T) teve a leitura mais adequada, em relação à sua contraparte, a Amostra 1N (T). De acordo com Pavia et al. (2010), o solvente usado para testes em espectrofotômetro não deve absorver radiação ultravioleta na mesma região que a substância a ser analisada, com o n-hexano (limite de 201 nm) e isoctano (limite de 195 nm).

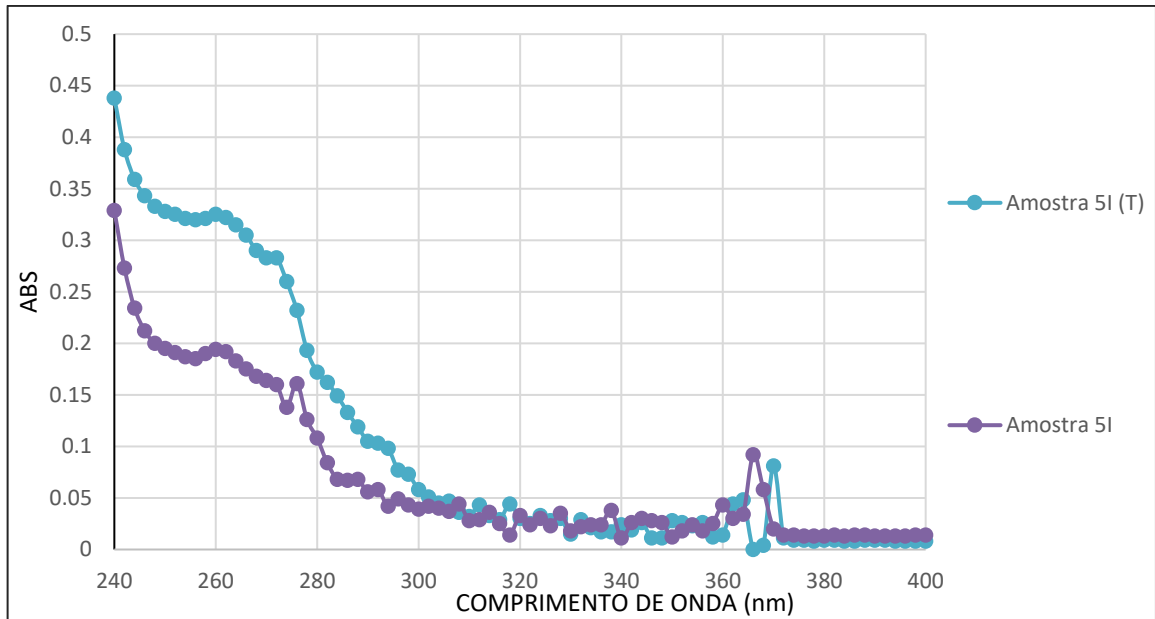


Figura 10 – Curva de absorvância em UV-vis das amostras 5I (sem tratamento térmico) e 5I (T) (com tratamento térmico) utilizando isoctano como diluente.

Segundo Kokosa, Przyjazny e Jeannot (2009), o índice de polaridade (Snyder) para o n-hexano é 0, enquanto para o isoctano o valor é 0,4. Isso pode justificar as diferenças percebidas entre as duas estruturas. Um solvente não polar não estabelece ligações de hidrogênio com o soluto, em que é possível observar melhores estruturas finas. Em um solvente mais polar, essas estruturas não aparecem (PAVIA et al., 2010).

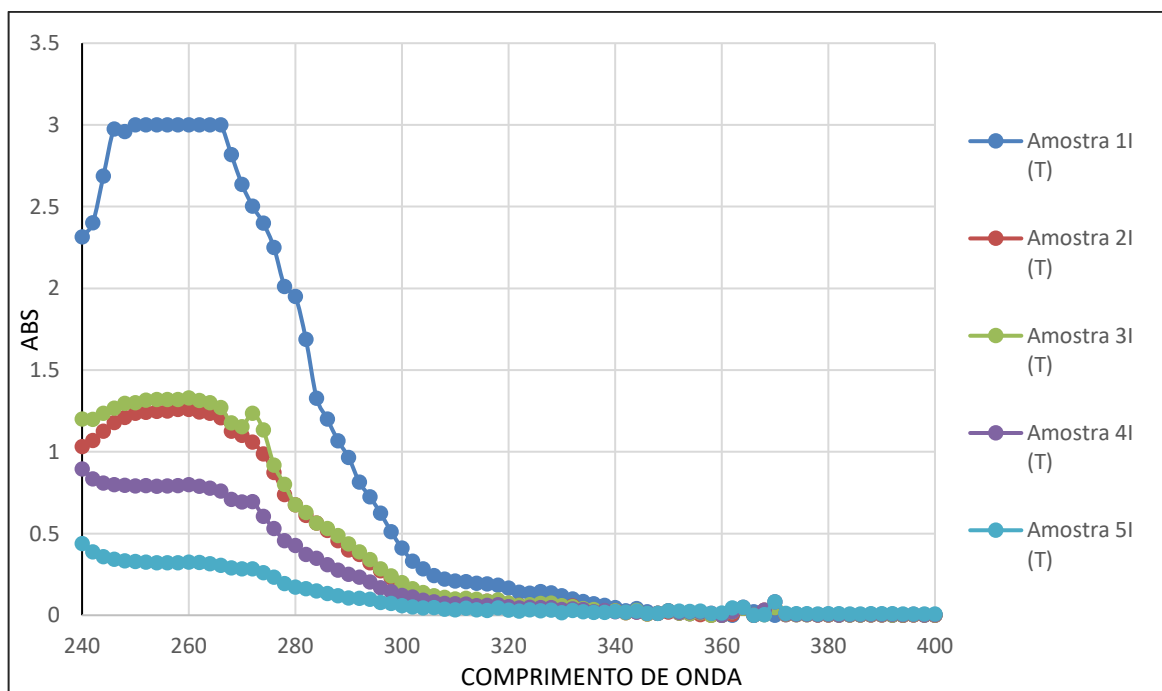


Figura 11 – Curva de absorvância em UV-vis em amostras com tratamento térmico utilizando isoctano como diluente.

Os espectros em UV-vis das Figuras 8 e 10 mostram que, a absorbância das misturas variou entre 0,19 (Amostra 5I) e 1,695 (Amostra 1I), no ponto 258 nm. É possível comparar os efeitos do tratamento térmico ao comparar estes resultados com os da Figura 11. Nele, a variação em 258 nm foi de 0,321 (Amostra 5I (T)) a 3 (Amostra 1I (T) – limite de detecção). Isso representa um acréscimo na ordem de 69 % e 77 % após o tratamento térmico.

## 5. CONCLUSÃO

O fracionamento das amostras de diesel e biodiesel comercial nos permitiu verificar o quando a estabilidade oxidativa é afetada à medida que o biocombustível é adicionado a quantidades mais elevadas. O comportamento observado nos períodos de indução manteve-se mais estável nas amostras com maior quantidade de diesel, decaindo progressivamente a medida que a fração de biodiesel aumentava.

Devido à natureza do biodiesel, que mantém características químicas da matéria-prima usada para produzi-lo (nesse caso, óleo de soja), a presença de insaturações nas cadeias de ácido graxo intensificam a atividade oxidativa, e como de acordo com a literatura e refletido nesse trabalho, reduzem o período de indução.

Os valores de absorbância obtidos das amostras sem e com tratamento térmico revelaram ser possível a correlação entre amostras que sofreram oxidação de forma mais intensa. A maior absorbância nas amostras tratadas, validado com o valor de período de indução do Rancimat, faz da análise em UV-vis um método promissor para a detecção e controle dos produtos oxidativos.

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

É proposto a utilização de cromatografia gasosa, de forma a se obter o índice de iodo das amostras, que quantifica as cadeias insaturadas presentes nelas – fator associado à estabilidade oxidativa.

A determinação do poder calorímetro das amostras, obtidas por uma bomba calorimétrica, também é fator essencial na verificação da qualidade desse óleo. Índice de refração e de turbidez também são dados interessantes a serem adicionados, bem como análise de pH e de viscosidade.

A análise em infravermelho e espectroscopia por lentes térmicas também são métodos promissores em análises de combustíveis como diesel e biodiesel.



## REFERÊNCIAS

BARRETO, C. C. K.. **AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE BIO-ÓLEO OBTIDO A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA DURANTE ARMAZENAMENTO**. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília - Distrito Federal, 2009. Disponível em: <repositorio.unb.br/handle/10482/4512>. Acesso em: 14 ago. 2017.

CHANG, R.; GOLDSBY, K. A.. **Chemistry**. 11. ed. New York: Mcgraw-hillEducation, 2012. 1168 p.

CINI, J. R. M.; BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; SILVA, H. C.; COPPO, R. L. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL B100, EM MISTURA COM ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS. APLICAÇÃO DO DELINEAMENTO SIMPLEXCENTROIDE COM VARIÁVEL DE PROCESSO. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p.79-84, jan.e fev. 2013. Bimestral. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000100015>>. Acesso em: 14 ago. 2017.

DRAPCHO, C. M.; NHUAN, N. P.; WALKER, T. H. **Biofuels Engineering Process Technology**. New York: Mcgraw-hill, 2008. 385 p.

EWING, G. W. **Instrumental Methods of Chemical Analysis**. Edgard Blücher, 1972. Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos -SP Disponível em: <[http://www1.univap.br/spilling/FQE2/FQE2\\_EXP11\\_Refratometria.pdf](http://www1.univap.br/spilling/FQE2/FQE2_EXP11_Refratometria.pdf) > . Acesso em: 13 setembro. 2017

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Biodiesel de Óleo de Girassol com Antioxidantes. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p.106-111, jan. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000100020>>. Acesso em: 14 setembro. 2017.

FRASSON, A. C.; OLIVEIRA JUNIOR, C. R. **Metodologia da Pesquisa Científica**. Ponta Grossa: Núcleo de Tecnologia e Educação Aberta e a Distância - Nutead, 2009. 174 p.

GARLAND, C. W.; NIBLER, J. W.; SHOEMAKER, D. P. **Experiments in Physical Chemistry**. 7. ed. McGraw-Hill, 2003.

GIL, A. C. **MÉTODOS E TÉCNICAS DE PESQUISA SOCIAL**. 5.ed. São Paulo: Atlas, 1999.

GUIMARÃES, I. M. G. **Antioxidantes na Estabilidade Oxidativa do Biodiesel**. 2011. 63 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia, Porto, 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10216/66393>>. Acesso em: 14 setembro. 2017.

GUNSTONE, F. D. **VEGETABLE OILS IN FOOD TECHNOLOGY: Composition, Properties and Uses**. Osney Mead - Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2002. 352 p.

GUPTA, R B; DEMIRBAS, A. **Gasoline, Diesel and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants**. New York: Cambridge University Press, 2010. 246 p.

KAUARK, F. S; MANHÃES, F. C.; MEDEIROS, C. H. **METODOLOGIA DA PESQUISA: Um Guia Prático**. Itabuna: Via Litterarum, 2010. 89 p.

KNOTHE, G.; VAN GENPEN, J.; KRAHL, J. (Ed.). **The Biodiesel Handbook**. Champaign, Illinois: Aocs Press, 2005. 303 p.

KOKOSA, J. M; PRZYJAZNY, A.; JEANNOT, M. **Solvent Microextraction: Theory and Practice**. New Jersey: Wiley, 2009. 323 p.

LUQUE, R.; CAMPELO, J.; CLARK, J. (Ed.). **Handbook of Biofuels Production: Processes and technologies**. New York: Woodhead Publishing Limited,, 2011. 674 p.

MARCONI, M. A.; LAKATOS, E. M. **Fundamentos de Metodologia Científica**. 5. ed. São Paulo: Editora Atlas S.a., 2003. 310 p.

MELO, M A. M. F.. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel**. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010. Disponível em: <[http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao\\_Maria\\_Andrea\\_Mendes\\_Formiga\\_Melo.pdf](http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Maria_Andrea_Mendes_Formiga_Melo.pdf)>. Acesso em: 16 setembro. 2017.

NETO, B. B.; SCARMINIO I. S.; BRUNS R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2001. 401 p.

O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. 3. ed. New York: Crc Press, 2009. 766 p.

OLIVEIRA, J. R. P. **Utilização da espectrometria de absorção molecular na região do ultravioleta para avaliação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais**. 2016. Número total de folhas: 53. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016.

PANDEY, A. **Handbook of Plant-Based Biofuels**. New York: Crc Press, 2009. 316 p.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 708 p.

PETROBRAS (Brasil). **Manual Técnico Diesel S-10**. 2014. Elaborado por: Gerência de Soluções Comerciais – Marketing – Abastecimento; Gerência de Combustíveis – P&D de Abastecimento - Cenpes. Disponível em:

<[http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/manual\\_tecnico\\_diesels-10\\_assistencia\\_tecnica\\_petrobras.pdf](http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/manual_tecnico_diesels-10_assistencia_tecnica_petrobras.pdf)>. Acesso em: 20 maio 2017.

PILLING, S. **Refratometria: Determinação do índice de refração de líquidos**. 2010. Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos – SP. Disponível em: <[http://www1.univap.br/spilling/FQE2/FQE2\\_EXP11\\_Refratometria.pdf](http://www1.univap.br/spilling/FQE2/FQE2_EXP11_Refratometria.pdf)>. Acesso em: 13 setembro. 2017.

RAHMAN, M. S. (Ed.). **Handbook of Food Preservation**. 2. ed. New York: Crc Press, 2007. 1088 p.

RAMALHO, H. F. **SÍNTESE DE NOVOS DERIVADOS DE BIODIESEL DE SOJA VIA REAÇÃO DE CARBONILAÇÃO EM SISTEMA BIFÁSICO**. 2010. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília - Distrito Federal, 2010. Disponível em: <[repositorio.unb.br/handle/10482/8902](http://repositorio.unb.br/handle/10482/8902)>. Acesso em: 14 setembro. 2017.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p.755-760, jan. e fev. 2006. Bimestral. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000400023>>. Acesso em: 14 set. 2017.

SANTOS, F. F P. **AVALIAÇÃO DE ANTIOXIDANTES APLICADOS À PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. 2013. 154 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/5816>>. Acesso em: 14 set. 2017.

SCHOLAREXPRESS. Fractional distillation of petroleum. 2013. Disponível em: <<http://scholarexpress.com/fractional-distillation-of-petroleum/>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

SCRAGG, A.H.. **Biofuels: Production, Application and Development**. Cambridge (United Kingdom): Cambridge University Press, 2009. 250 p.

SKOOG, A. D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8ª Ed. Thomson, São Paulo, 2006, 999p.

SILVA, G. V. **CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO EFEITO COMBINADO DE ADITIVOS NO DESEMPENHO DE MISTURAS BIODIESEL-ÓLEO DIESEL**. 2013. 213 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília - Faculdade de Tecnologia, Brasília - Distrito Federal, 2013. Disponível em: <[repositorio.unb.br/handle/10482/14058](http://repositorio.unb.br/handle/10482/14058)>. Acesso em: 16 ago. 2017.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2007.

SOARES, I. P. et al. Determination of biodiesel adulteration with raw vegetable oil from ATR-FTIR data using chemometric tools. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 22, n. 7, p.1229-1235, jul. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532011000700005>>. Acesso em: 02 ago. 2017.

SOETAERT, W.; VANDAMME, E. J. (Ed.). **Biofuels**: Wiley Series in Renewable Resources. Wiltshire (United Kingdom): John Wiley & Sons, Ltd, 2009. 257 p.

SOUZA, F. H. N. et al. UV-Visible Spectroscopy Study of Oxidative Degradation of Sunflower Biodiesel. *Cscanada: Energy Science and Technology, Canadá*, v. 2, n. 2, p.56-61, dez. 2011. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.868.9045&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso em: 05 out. 2017.

SPUDEIT, D. A. **Determinação de parâmetros de qualidade do biodiesel utilizando espectrofotometria UV/Vis**. Florianópolis, 2009.