

3. Experimental – manipulação de amostras

3.1. Materiais e métodos

3.1.1. Óleo diesel

Neste trabalho foram utilizadas amostras de óleo diesel tipo A, ou seja, isentas de biodiesel, denominadas S10 e S500, contendo no máximo (10 e 500) mg kg⁻¹ de enxofre, respectivamente, cedidas pela Base de Caxias da Ipiranga Produtos de Petróleo SA e caracterizadas pelo fabricante (Tabelas 3 e 4). O produto foi especificado conforme os parâmetros listados na resolução ANP nº 50 de 2013⁴¹ (Tabela 5), resolução ANP nº 13 de 2015⁴² e resolução ANP nº 69 de 2014⁴³, não recebendo adição de antioxidantes. O diesel S500 comercializado no Brasil recebe a adição de um corante azóico de cor vermelha, chamado Sudan III, para diferenciá-lo do diesel S10, a cor deste último varia de incolor a amarelada.

Tabela 3. Características físico-químicas do óleo diesel A - S10.

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Aspecto	ASTM D4176	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	-
Cor	Visual	Incolor a amarelada	Incolor a amarelada	-
Cor ASTM	ASTM D1500	3,0; máx	L1.0	-
10 % recuperados	ASTM D86	180,0; mín	210,1	°C
50 % recuperados		245,0 a 295,0	271,1	
95 % recuperados		370,0; máx	351,7	
Ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP)	ASTM D6371	Tabela 3	-5	°C
Massa específica a 20 °C	ASTM D4052	815,0 a 850,0	825,5	kg m ⁻³
Viscosidade cinemática a 40 °C	ASTM D445	2,0 a 4,5	2,715	mm ² s ⁻¹
Corrosividade ao cobre 3 h 50°C	ASTM D130	1; máx	1	-
Estabilidade oxidativa	ASTM D5304	2,5; máx	0,6	mg/100mL
Índice de acidez	ASTM D974	Anotar	< 0,02	mg KOH g ⁻¹
Cinzas	ASTM D482	0,010; máx	<0,0010	% massa
Resíduo de Carbono Ramsbottom no resíduo dos 10 % finais da destilação	ASTM D524	0,25; máx	0,08	% massa
Número de cetano	ASTM D613	48; mín	57,4	-
Contaminação total	EN 12662	24; máx	1,2	mg kg ⁻¹
Água e sedimentos	ASTM D2709	-	<0,050	% volume
Teor de água	ASTM D6304	200; máx	84	mg kg ⁻¹
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	ASTM D5186	11; máx	3,05	% massa
Ponto de fulgor	ASTM D93	38,0; mín	55,0	°C
Enxofre total	ASTM D5453	10,0; máx	5,1	mg kg ⁻¹
Condutividade elétrica	ASTM D2624	25; mín	64	pS m ⁻¹

NOTA Dados reportados do certificado de ensaio da Petrobras nº 1638-2015.

Tabela 4. Características físico-químicas do óleo diesel A - S500.

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Aspecto	ASTM D4176	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	-
Cor	Visual	Vermelho	Vermelho	-
Cor ASTM	ASTM D1500	3,0; máx	L1.0	-
10 % recuperados	ASTM D86	Anotar	185,9	°C
50 % recuperados		245,0 a 310,0	276,7	
85 % recuperados		360,0	3421	
90 % recuperados		Anotar	359,7	
Ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP)	ASTM D6371	Tabela 3	-2	°C
Massa específica a 20 °C	ASTM D4052	815,0 a 865,0	838,3	kg m ⁻³
Viscosidade cinemática a 40 °C	ASTM D445	2,0 a 5,0	2,898	mm ² s ⁻¹
Corrosividade ao cobre 3 h 50 °C	ASTM D130	1; máx	1	-
Cinzas	ASTM D482	0,010; máx	<0,0010	% massa
Resíduo de Carbono Ramsbottom no resíduo dos 10 % finais da destilação	ASTM D524	0,25; máx	0,08	% massa
Número de cetano	ASTM D613	42; mín	49,7	-
Teor de água	ASTM D6304	500; máx	90	mg kg ⁻¹
Água e sedimentos	ASTM D2709	0,05; máx	<0,050	% volume
Ponto de fulgor	ASTM D93	38,0; mín	43,0	°C
Enxofre total	ASTM D5453	500; máx	414,7	mg kg ⁻¹
Condutividade elétrica	ASTM D2624	25; mín	140	pS m ⁻¹

NOTA Dados reportados do certificado de ensaio da Petrobras nº 1655-2015.

Tabela 5. Ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP) - altera de acordo com a região do país e época do ano.

Unidades da federação	Limite máximo, °C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP-MG-MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO/DF-MT-ES-RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12
PR-SC-RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10

Fonte: Resolução ANP nº 50/2013.⁴¹

3.1.2. Biodiesel

Tanto o biodiesel de 100 % óleo de soja (Tabela 6), quanto o biodiesel 100 % sebo bovino (Tabela 7), utilizados neste trabalho foram produzidos por rota metélica, através da transesterificação básica, ambos sem a adição de antioxidante. As características foram determinadas pelas usinas de origem, de acordo com a Resolução ANP nº 45 de 2014 (Tabelas 6, 7 e 8).⁴⁷

Tabela 6. Características físico-químicas do biodiesel metélico 100 % óleo de soja.

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Aspecto	Visual	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	-
Massa específica a 20°C	NBR 14065	850 a 900	881,5	kg m ⁻³
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D445	3,0 a 6,0	4,157	mm ² s ⁻¹
Teor de água	EN 12937	200, máx	145	mg kg ⁻¹
Contaminação total	EN 12662	24, máx	< 12	mg kg ⁻¹
Ponto de fulgor	ASTM D93	100,0, mín	162,5	°C
Teor de éster	EN 14103	96,5, mín	97,6	% massa
Enxofre total	NBR 15867	10, máx	2,0	mg kg ⁻¹
Sódio + Potássio	NBR 15553	5, máx	-	mg kg ⁻¹
Cálcio + Magnésio	NBR 15553	5, máx	-	mg kg ⁻¹
Fósforo	NBR 15553	10, máx	-	mg kg ⁻¹
Ponto de entupimento de filtro a frio	ASTM D6371	Tabela 8	-1	°C
Índice de acidez	ASTM D664	0,50, máx	0,25	mg KOH g ⁻¹
Glicerol livre	ASTM D6584	0,02, máx	0,002	% massa
Glicerol total	ASTM D6584	0,25, máx	0,180	% massa
Monoacilglicerol	ASTM D6584	0,70, máx	0,564	% massa
Diacilglicerol	ASTM D6584	0,20, máx	0,192	% massa
Triacilglicerol	ASTM D6584	0,20, máx	0,029	% massa
Metanol, máx.	EN 14110	0,20, máx	-	% massa
Índice de iodo	EN 14111	Anotar	128	g I ₂ /100g
Estabilidade à oxidação a 110 °C	EN 14112	8, mín	7,0*	h

NOTA Dados reportados do certificado de qualidade do biodiesel 100 % soja da Usina Cargil de 04/06/2015.*Resultado abaixo do mínimo da especificação, pois não foi adicionado antioxidante no processo de fabricação do biodiesel, produzido exclusivo para este trabalho.

Tabela 7. Características físico-químicas do biodiesel metílico 100 % sebo.

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Aspecto	Visual	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	-
Massa específica a 20°C	ASTM D1298	850 a 900	869,50	kg m ⁻³
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D445	3,0 a 6,0	4,860	mm ² s ⁻¹
Teor de água	ASTM D6304	200, máx	179	mg kg ⁻¹
Contaminação total	EN 12662	24, máx	3,40	mg kg ⁻¹
Ponto de fulgor	NBR 14598	100,0, mín	149,0	°C
Teor de éster	EN 14103	96,5, mín	98,34	% massa
Enxofre total	NBR 15867	10, máx	5,3	mg kg ⁻¹
Sódio + Potássio	EN 14538	5, máx	1,47	mg kg ⁻¹
Cálcio + Magnésio	EN 14538	5, máx	< 0,100	mg kg ⁻¹
Fósforo	EN 14107	10, máx	< 0,10	mg kg ⁻¹
Ponto de entupimento de filtro a frio	ASTM D6371	Tabela 8	16,0	°C
Índice de acidez	ASTM D664	0,50, máx	0,101	mg KOH g ⁻¹
Glicerol livre	ASTM D6584	0,02, máx	0,0110	% massa
Glicerol total	ASTM D6584	0,25, máx	0,190	% massa
Monoacilglicerol	ASTM D6584	0,70, máx	0,559	% massa
Diacilglicerol	ASTM D6584	0,20, máx	0,19	% massa
Triacilglicerol	ASTM D6584	0,20, máx	0,063	% massa
Metanol, máx.	EN 14110	0,20, máx	0,060	% massa
Índice de iodo	EN 14111	Anotar	39,9	g/100g
Estabilidade à oxidação a 110 °C	EN 14112	8, mín	12,3	h

NOTA Dados reportados do certificado de qualidade do biodiesel 100 % sebo da Usina JBS de 18/06/2015.

Tabela 8. Ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP) - altera de acordo com a região do país e época do ano.

Unidades da federação	Limite máximo, °C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP-MG-MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF-MT-ES-RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR-SC-RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Fonte: Resolução ANP nº 45/2014.⁴⁷

3.1.3.Preparo das amostras

A matriz de biodiesel utilizada neste trabalho foi preparada a partir de 80 % biodiesel de soja e 20 % biodiesel de sebo, em volume, sem adição de antioxidante. Misturas biodiesel/diesel, por outro lado, foram preparadas da matriz biodiesel e diesel S10 ou S500 nas proporções 0 %, 7 %, 20 % e 100 % de biodiesel em volume (Tabela 9). Todas as amostras foram preparadas em duplicata e identificadas como B0 S10 (0 % de biodiesel em diesel S10), B0 S500 (0 % de biodiesel em diesel S500), B7 S10 (7 % de biodiesel em diesel S10), B7 S500 (7 % de biodiesel em diesel S500), B20 S10 (20 % de biodiesel em diesel S10), B20 S500 (20 % de biodiesel em diesel S500) e B100 (100 % biodiesel soja/sebo).

Tabela 9. Grade de amostras preparadas para as 24 semanas de estudo.

t ₀	t ₂	t ₄	t ₆	t ₈	t ₁₃	t ₁₈	t ₂₄
B100 x	B100 x	B100 x	B100 x	B100 x	B100 x	B100 x	B100 x
B100 y	B100 y	B100 y	B100 y	B100 y	B100 y	B100 y	B100 y
B20 S500 x	B20 S500 x	B20 S500 x	B20 S500 x	B20 S500 x	B20 S500 x	B20 S500 x	B20 S500 x
B20 S500 y	B20 S500 y	B20 S500 y	B20 S500 y	B20 S500 y	B20 S500 y	B20 S500 y	B20 S500 y
B20 S10 x	B20 S10 x	B20 S10 x	B20 S10 x	B20 S10 x	B20 S10 x	B20 S10 x	B20 S10 x
B20 S10 y	B20 S10 y	B20 S10 y	B20 S10 y	B20 S10 y	B20 S10 y	B20 S10 y	B20 S10 y
B7 S500 x	B7 S500 x	B7 S500 x	B7 S500 x	B7 S500 x	B7 S500 x	B7 S500 x	B7 S500 x
B7 S500 y	B7 S500 y	B7 S500 y	B7 S500 y	B7 S500 y	B7 S500 y	B7 S500 y	B7 S500 y
B7 S10 x	B7 S10 x	B7 S10 x	B7 S10 x	B7 S10 x	B7 S10 x	B7 S10 x	B7 S10 x
B7 S10 y	B7 S10 y	B7 S10 y	B7 S10 y	B7 S10 y	B7 S10 y	B7 S10 y	B7 S10 y
B0 S500 x	B0 S500 x	B0 S500 x	B0 S500 x	B0 S500 x	B0 S500 x	B0 S500 x	B0 S500 x
B0 S500 y	B0 S500 y	B0 S500 y	B0 S500 y	B0 S500 y	B0 S500 y	B0 S500 y	B0 S500 y
B0 S10 x	B0 S10 x	B0 S10 x	B0 S10 x	B0 S10 x	B0 S10 x	B0 S10 x	B0 S10 x
B0 S10 y	B0 S10 y	B0 S10 y	B0 S10 y	B0 S10 y	B0 S10 y	B0 S10 y	B0 S10 y

As misturas foram vigorosamente homogeneizadas e volumes de 100 mL foram transferidos para os devidos frascos de vidro (borosilicato) com uma abertura de 5 mm de diâmetro em sua tampa para permitir a entrada de oxigênio e oxidação da amostra. Foram identificados 112 frascos referentes a 7 misturas estudadas e foram analisados em duplicata em 8 tempos diferentes (chamados, 0, 2, 4, 6, 8, 13, 18 e 24 semanas) – Figura 8.



Figura 8. Misturas de biodiesel/diesel em diferentes percentuais acondicionadas em frascos de vidro identificados em diferentes tempos. Amostras amarelo escuro (B100), amostras amarelo claro (misturas de S10) e amostras vermelhas (misturas de S500).

As amostras foram armazenadas durante 24 semanas em uma estufa com circulação interna de ar em $(43 \pm 1) ^\circ\text{C}^{69}$ (Figura 9). Periodicamente, a cada 2, 4, 6, 8, 13, 18 e 24 semanas, os respectivos frascos, eram removidos e, em seguida, colocados no escuro durante 30 minutos para atingir a temperatura ambiente e evitar as reações fotolíticas para assim avaliar alguns parâmetros de estabilidade oxidativa. A homogeneidade da temperatura da estufa e a umidade foram verificadas por um termohigrômetro calibrado com memória instalado no interior da estufa, foi programado para executar automaticamente a leitura uma vez por dia durante 24 semanas (Figura A.1 do Anexo).



Figura 9. Misturas de biodiesel/diesel em diferentes percentuais acondicionadas em frascos de vidro identificados em diferentes tempos localizados na estufa a 43 °C.

A temperatura de 43 °C e o tempo de estocagem de 24 semanas foram escolhidos baseados na norma ASTM D4625⁶⁹, a qual simula uma armazenagem menos estressante do combustível, semelhante aos tanques das bases e terminais. Uma condição mais estressante seria a 90 °C, apropriada para simular situações de interesse da indústria automotiva e de autopeças.⁵⁴

Os seguintes ensaios foram realizados nas misturas estudadas em todos os tempos a fim de avaliar o grau de degradação das amostras: estabilidade oxidativa por Rancimat[®] (DIN EN 15751⁷⁰), teor de água por Karl Fisher (ASTM D6304⁷¹), espectroscopia de infravermelho médio HATR e Raman. Por outro lado, os ensaios de índice de acidez (ASTM D664⁷²), teor de biodiesel (DIN EN 14078³⁷) e elementos por ICP OES (ASTM D7111⁷³ e NBR 15553⁷⁴), foram analisados apenas no início e no fim do experimento (pontos t_0 e t_{24} , respectivamente), pois acredita-se que não sejam sensíveis às variações as quais as amostras foram submetidas. O índice de iodo (DIN EN 14111⁷⁵) foi realizado apenas para as amostras B100 no início e no fim dos experimentos – Tabela 10.

Tabela 10. Grade de ensaios para cada tempo do experimento (em semanas).

Ensaio \ tempo	t ₀	t ₂	t ₄	t ₆	t ₈	t ₁₃	t ₁₈	t ₂₄
Teor de água								
FTIR - HATR								
Raman								
Rancimat®								
Teor de biodiesel								
Índice de acidez								
ICP OES								
Índice de iodo*								

*realizado apenas nas amostras B100.

	Ensaio realizado
	Ensaio não realizado

3.2. Instrumentação e procedimentos

3.2.1. Teor de água

Para a determinação do teor de água na amostra foi empregada a técnica de titulação coulométrica no equipamento automático Metrohm KFC, modelo 756, acoplado ao forno 860 (Figura 10), seguindo a norma ASTM D6304⁷¹. O equipamento utiliza o software tiamo 2.4 Metrohm, um eletrodo gerador com diafragma e um eletrodo indicador com antenas de platina. As amostras foram inseridos em um *vial* específico e pesado em balança analítica com precisão de 0,01 mg. O frasco foi aquecido no forno Karl Fisher para a evaporação total da água. Em seguida, o gás de arraste nitrogênio foi injetado no *vial* para transportar o vapor de água do *vial* para o recipiente de análise, contendo a solução Hydranal® Coulomat AG Oven (Sigma Aldrich) como reagente para determinação da água. A titulação foi programada para ser iniciada após a estabilização (*drift*) em 20 g min⁻¹ durante 120 s e parou quando o *drift* final alcançou o valor do desvio inicial com um erro de 5 g min⁻¹. Valores de umidade são adquiridos a cada 2 s de análise. A temperatura do forno foi programada para 110 °C e o fluxo do gás arraste a 80 mL min⁻¹.⁷⁶



Figura 10. Equipamento titulador de Karl Fisher com forno, marca Metrohm, modelo 756 KF, forno 860.

3.2.2. Teor de biodiesel

O teor de biodiesel no diesel foi analisado no início e no fim do experimento (pontos t_0 e t_{24}) de acordo com a norma indicada na Resolução ANP nº 50/2013⁴¹, a DIN EN 14078³⁷ (por espectroscopia FTIR comum). O equipamento utilizado foi um espectrômetro de infravermelho médio com autoamostrador automático, modelo Spectrum 100, fabricante Perkin-Elmer (Figura 11). As amostras B20 e B100 foram diluídas, respectivamente, 4 e 20 vezes, em ciclo-hexano, de modo a quantificá-los na mesma curva analítica utilizada para as outras amostras.

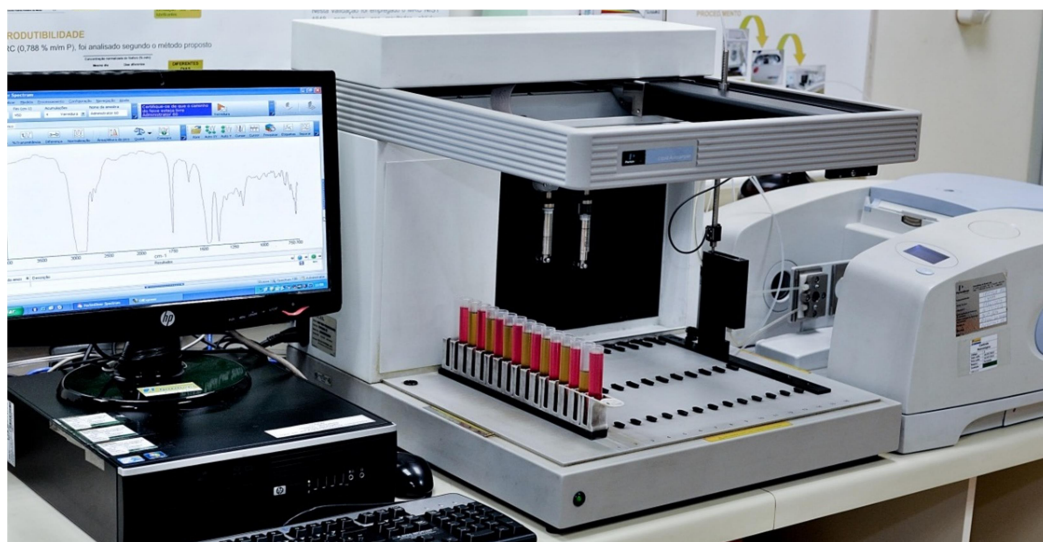


Figura 11. Equipamento infravermelho médio com autoamostrador automático, marca PerkinElmer, modelo Spectrum 100.

3.2.3. Índice de iodo

O índice de iodo determina o grau de insaturação total de um óleo ou gordura, o que indica a sua propensão para polimerizar e formar depósitos nos motores. No entanto, o índice de iodo não é necessariamente um bom método para avaliar a estabilidade de biocombustíveis, uma vez que a estabilidade depende das posições relativas das duplas ligações disponíveis para oxidação.⁵³

As determinações do índice de iodo foram realizadas pelo método de Wijs, tal como descrito na norma europeia DIN EN 14111.⁷⁵ Resumidamente, a 0,13 g de biodiesel foram adicionados 20 mL da mistura de ácido acético/ciclo-hexano (1:1 em volume) e, em seguida, 25 mL da solução de Wijs (monocloreto de iodo dissolvido em ácido acético). As amostras foram, então, mantidas no escuro durante uma hora para evitar a exposição à luz, o que pode acelerar o processo de reação. Após este período, foram adicionados 20 mL de uma solução de iodeto de potássio a 10 % e 150 mL de água destilada. A titulação foi realizada com uma solução normalizada de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹, sob agitação constante, até que a cor vermelha virasse para amarelo claro. Cerca de 1 mL de amido foi adicionada como indicador e a titulação continuou com agitação vigorosa até a perda da cor azul, resultando numa solução incolor (Figura 12).



Figura 12. Etapas da titulação do ensaio de índice de iodo.

O índice de iodo reportado em (g I₂/100 g) é calculado através da Equação 1.

$$\text{Índice de iod} = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times 12,69}{m} \quad (1)$$

Onde:

V₁ é o volume usado na titulação da solução do branco (mL)

V₂ é o volume usado na titulação da amostra (mL)

C é a concentração da solução de tiosulfato de sódio (mol L⁻¹)

m é a massa da amostra (g)

3.2.4. Índice de acidez

O índice de acidez das amostras foi determinado no início e no fim dos experimentos (t₀ e t₂₄) em um equipamento automático Titrando 836, fabricante Metrohm (Figura 13), com um eletrodo de pH com membrana de vidro saturado com cloreto de lítio (em etanol).



Figura 13. Equipamento titulador automático, marca Metrohm, modelo Titrando 836.

Fonte: Metrohm.

O índice de acidez determina a quantidade de base, expressa em miligramas de hidróxido de potássio por grama de amostra, necessária para titular uma amostra em um solvente adequado até um ponto final específico. Os resultados foram obtidos com base na titulação potenciométrica descrita na norma ASTM D664⁷², a qual possui o método A, desenvolvido para produtos derivados de petróleo e lubrificantes, e o método B, desenvolvido para B100 e misturas Bx. O método A utiliza 5 g de amostra dissolvido em 50 mL de isopropanol. E o método B, utiliza 20 g das amostras dissolvidas em 100 mL de uma solução preparada com 500 mL de tolueno, 495 mL de isopropanol e 5 mL de água destilada.

Inicialmente, foram realizados testes no Método B, pois ele é o indicado para B100 e Bx, porém não foram obtidos resultados coerentes, devido à baixa acidez das misturas Bx. Por esse motivo, o presente trabalho foi desenvolvido utilizando apenas o Método A da ASTM D664, no qual pesa-se uma maior massa de amostra, o que possibilita obter resultados mais reprodutíveis.

As amostras foram tituladas potenciometricamente com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,100 mol L⁻¹, previamente padronizada com biftalato de potássio. Foi gerado automaticamente um gráfico de volume de

titulante (mL) *versus* potencial (mV) no *software* 2.3 tiamo, onde o ponto final de titulação foi obtido a partir de um último ponto de inflexão bem definido.

O cálculo do índice de acidez está expresso na Equação 2.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times 56,1}{m} \quad (2)$$

Onde:

V_1 é o volume usado na titulação da amostra (mL)

V_2 é o volume usado na titulação da solução do branco (mL)

C é a concentração da solução alcoólica de KOH (mol L⁻¹)

m é a massa da amostra (g)

3.2.5. Determinação de elementos por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

Os metais (cálcio, cromo, ferro, potássio, magnésio, sódio, níquel, cobre, zinco, chumbo, cádmio e estanho) agem como catalisadores na decomposição de hidroperóxidos, acelerando a auto-oxidação.⁵⁶ Neste sentido, o conteúdo multielementar de todas as misturas estudadas no t_0 e t_{24} foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, ICP OES, em um equipamento P1000, marca Perkin-Elmer (Figura 14), baseada na ASTM D7111⁷³ para o diesel e suas misturas e na ABNT NBR 15553⁷⁴ para as amostras B100.

Os procedimentos foram baseados na diluição das amostras utilizando como solvente o querosene de alta pureza, da Sigma-Aldrich. O fator de diluição utilizado para as amostras de óleo diesel foi 2x e 4x para as amostras de biodiesel, de modo que as soluções não tivessem viscosidades muito diferentes e atingisse o limite de detecção óptica do método. O ítrio foi adicionado como padrão interno e um padrão certificado foi utilizado para validar o método, o NIST 1084a, o qual mostrou a recuperação esperada.

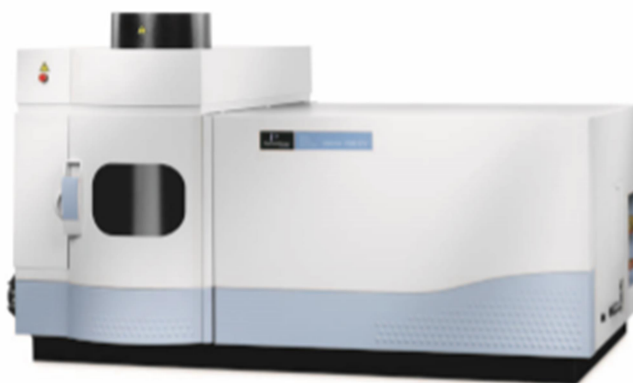


Figura 14. Equipamento ICP OES, marca Perkin-Elmer, modelo P1000.

Fonte: PerkinElmer.

3.2.6. Estabilidade oxidativa por Rancimat[®]

O índice de estabilidade oxidativa foi determinado utilizando o equipamento Rancimat[®], marca Metrohm, modelo 893 (Figura 15), de acordo com a norma europeia DIN EN 15751.⁷⁰ Neste método, a oxidação é acelerada pela passagem de um fluxo de ar através da amostra aquecida. O fluxo também carrega o vapor para fora da célula eletroquímica. Neste trabalho, foram aquecidos $(7,5 \pm 0,1)$ g de amostra a $(110 \pm 0,1)$ °C sob um fluxo de ar constante, a taxa de fluxo foi de $(10 \pm 1,0)$ L h⁻¹. 60 mL de água destilada foram colocados no recipiente de medição (condutividade inferior a 5 $\mu\text{S cm}^{-1}$) e o comprimento dos vasos de reação foi de 250 mm.

O processo de oxidação é dividido em duas fases: a primeira fase (o período de indução) é o intervalo de tempo entre o início do ensaio e o momento em que a condutividade da solução aumenta abruptamente. Caracteriza-se por uma reação lenta, com formação de peróxidos, que são os produtos primários da oxidação de biodiesel. O segundo passo é a aceleração da reação, em que os peróxidos são dissociados sob a influência de temperaturas elevadas e a formação de produtos secundários de oxidação é iniciado, por exemplo, ácidos carboxílicos voláteis, aldeídos de baixo peso molecular e cetonas.⁷⁰

O limite mínimo de biodiesel para atender aos critérios deste método é de 2 % em volume, como os valores que contêm menos do que esta percentagem de biodiesel tornam os testes imprecisos devido ao aumento da vaporização da

amostra, que acaba por degradar e evaporar antes do período de indução ser determinado.⁷⁰

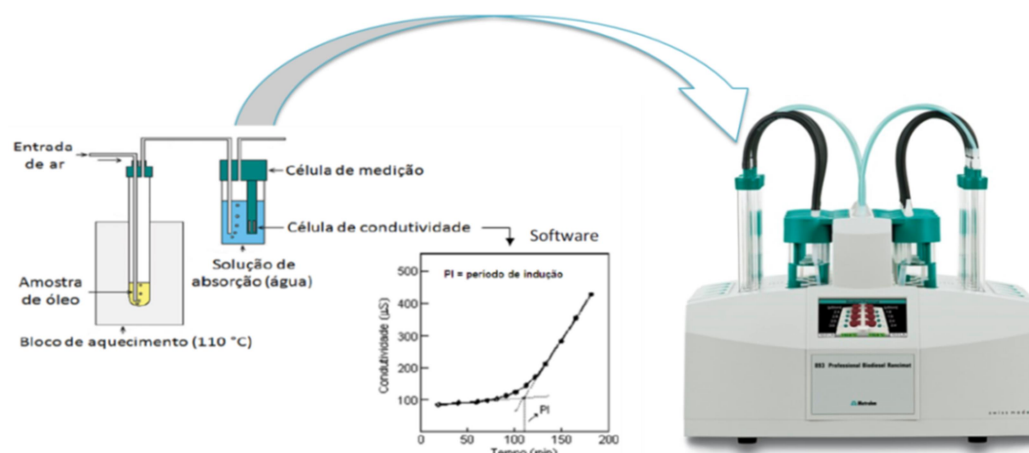


Figura 15. Equipamento Rancimat[®], marca Metrohm, modelo 893 (à direita) e detalhamento do ensaio ao lado esquerdo da figura.

Fonte: Metrohm.

3.2.7. Espectroscopia de absorção no infravermelho

As amostras foram avaliadas por meio do seu espectro de absorção de infravermelho, obtido em um espectrofotômetro FTIR, marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100 (Figura 16), o qual possui um acessório HATR, onde os dados foram processados pelo programa Spectrum 6-1.0 (Perkin-Elmer). Os espectros foram coletados a uma resolução de 4 cm^{-1} , utilizando 4 varreduras, na faixa de número de onda de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} . A célula ZnSe foi limpa duas vezes com pequenas quantidades de n-heptano antes de cada amostra ser colocada nela, formando uma película fina, sem qualquer tipo de tratamento prévio.

Na leitura direta por ATR, o feixe de IR incide em um cristal com um índice de refração relativamente alto. O feixe de infravermelho reflete a partir da superfície interna do cristal e cria uma onda evanescente, que se projeta perpendicularmente na amostra em contato direto com o cristal ATR. Uma parte da energia da onda evanescente é absorvida pela amostra e a radiação refletida é devolvida para o detector.



Figura 16. Equipamento infravermelho médio com acessório HATR, marca PerkinElmer, modelo Spectrum 100.

Fonte: PerkinElmer

3.2.8. Espectroscopia Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos com um espectrofotômetro FT-Raman, marca Perkin-Elmer, modelo Raman Station 400 (Figura 17). As amostras foram colocadas diretamente numa cubeta de quartzo (10 mm de comprimento de caminho ótico) e os espectros foram coletados na faixa de número de onda (3300 a 200) cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} (4 varreduras). A frequência de excitação laser foi 780 nm (luz vermelha), intensidade de 100%, e a posição horizontal da câmera do detector CCD (do inglês *charge-coupled device*) a -49 °C foram as seguintes: para trás/frente a 20 mm, esquerda/direita a 71 mm e para cima/baixo a 0 mm. Os espectros foram processados pelo *software* Spectrum 6.3.5 (Perkin-Elmer). O n-heptano e a acetona, Vetec (Brasil), foram utilizados em quantidades muito pequenas, a fim de limpar e secar a célula, respectivamente.



Figura 17. Equipamento Raman, marca PerkinElmer, modelo Station 400.

3.2.9. Equipamentos auxiliares

- Estufa com circulação interna de ar, capacidade 81 L, marca Ethik Technology, modelo 400-3ND 200 °C.
- Balança analítica calibrada RBC, marca Mettler Toledo, modelo XS204.
- Termohigrômetro digital com memória calibrado, marca Highmed, modelo HMS-100.