

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

IGOR GOMES VIDIGAL

Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel para a qualidade do biocombustível

Lorena
2020

IGOR GOMES VIDIGAL

Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel para a qualidade do biocombustível

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de concentração de Desenvolvimento de Produtos e Processos.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Lúcia Gabas Ferreira

Coorientadora: Profa. Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva

Versão Original

Lorena

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Vidigal, Igor Gomes

Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel para a qualidade do biocombustível / Igor Gomes Vidigal; orientadora Ana Lúcia Gabas Ferreira - Versão Original. - Lorena, 2020.
97 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2020

1. Óleo e gordura residual (ogr). 2. Biodiesel. 3. Estabilidade oxidativa. 4. Nariz eletrônico. 5. Modelagem estocástica. I. Título. II. Ferreira, Ana Lúcia Gabas, orient.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida, por iluminar meu caminho, pelo aprendizado e por permitir a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Jefferson e Bernadete pela dedicação, por todo amor, preocupação, incentivo e apoio necessário na realização de meus sonhos.

À Profa. Dra. Ana Lúcia Gabas Ferreira pela orientação, confiança, por ter acreditado neste trabalho e compartilhado suas experiências.

À Profa. Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva pela coorientação e pela importante contribuição a esta pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro a bolsa de mestrado (Processo FAPESP 2017/25340-0) e ao auxílio-pesquisa (Processo FAPESP 2018/16156-3) no qual este trabalho se encontra inserido.

À Profa. Dra. Heizir Ferreira de Castro pelas correções sugeridas e por disponibilizar equipamentos do Laboratório de Biocatálise.

À Dra. Ana Karine Carvalho e toda equipe do Laboratório de Biocatálise pela atenção, disponibilidade e auxílio na realização das análises realizadas.

Ao Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani pelas correções sugeridas e por disponibilizar equipamentos do Laboratório de Biocombustíveis.

Ao Prof. Dr. Adriano Francisco Siqueira e à Profa. Dra. Mariana Pereira de Melo pela atenção, disponibilidade e auxílio com as análises estatísticas deste trabalho.

Ao Dr. Eduardo H. S. Cavalcanti e toda equipe do LACOR/INT pela atenção e análises realizadas.

Ao Laboratório Multi Usuário de Bioquímica e Análise Instrumental da ESALQ/USP pelas análises realizadas.

À Profa. Dra. Jayne Barboza pelas análises de RMN e infravermelho.

À Universidade de São Paulo, à Escola de Engenharia de Lorena e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pelo apoio de infraestrutura e pela oportunidade realização deste curso. Agradeço aos funcionários da EEL/USP, em especial Ana Beatriz, Chico e Tatiana, pelo apoio em questões burocráticas ao longo deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, Murilo, Guilherme, Isabella e Matheus pela amizade, convivência, parceria e aprendizado durante este período.

À todos colegas, amigos e familiares que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

VIDIGAL, I. G. **Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel para a qualidade do biocombustível**. 2020. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

A reutilização de óleo e gordura residual (OGR) é considerada uma matéria-prima alternativa para a produção de biodiesel, uma vez que aproveita o resíduo do processo de fritura após a sua utilização na cadeia alimentar, agregando valor e diminuindo o impacto causado ao meio ambiente. O biodiesel, apesar de ser uma importante alternativa aos combustíveis fósseis, normalmente apresenta baixa estabilidade oxidativa. As técnicas para avaliação desse parâmetro geralmente são custosas e lentas, levando ao objetivo deste estudo, que foi desenvolver e validar um sistema preditivo rápido e confiável, com base nos sinais dos sensores de um nariz eletrônico portátil. O biodiesel foi sintetizado a partir de óleo de soja comercial e seis amostras de OGR e suas características físico-químicas foram determinadas antes e após o armazenamento em recipientes de aço-carbono AISI 1020 e PEAD por 30 e 60 dias em temperatura ambiente e 43°C. Os resultados indicaram que a taxa de oxidação foi maior para amostras armazenadas por 60 dias em frascos de aço e sob aquecimento. A interpretação das informações do perfil olfativo foi realizada através da análise de componentes principais (PCA) dos sinais gerados dos 32 sensores de nariz eletrônico e na modelagem estocástica de perfis de sensores individuais. O modelo gerado pelo PCA não foi capaz de discriminar as amostras de acordo com os níveis de oxidação. Por outro lado, o modelo estocástico envolvendo uma combinação de parâmetros de sinal de 11 sensores mostrou uma excelente qualidade de ajuste ($R^2 = 0,91$) com um conjunto de treinamento que corresponde a 45 amostras de diferentes índices de estabilidade oxidativa e uma boa qualidade de previsão ($R^2 = 0,84$) com um conjunto de validação de 18 amostras. O sistema do nariz eletrônico mostrou-se preciso e eficiente e pode ser utilizado pelos produtores e distribuidores de biodiesel na avaliação da estabilidade oxidativa do combustível *in loco*.

Palavras-chave: Óleo e gordura residual (OGR). Biodiesel. Estabilidade oxidativa. Nariz eletrônico. Modelagem estocástica.

ABSTRACT

VIDIGAL, I. G. **Study of oxidative stability of biodiesel for a quality of biofuel.** 2020. 97 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

The reuse of waste cooking oil (WCO) is considered an alternative raw material for the biodiesel production, since it takes advantage of the residues of the frying process after the use in the food chain, adding value and reducing the impact on the environment. Biodiesel, despite being a good alternative to fossil fuels, has low oxidative stability. The techniques for evaluating this parameter are generally costly and slow, therefore the objective of this study was to develop and validate a fast and reliable predictive system, based on the signals from the sensors of a portable electronic nose. Biodiesel was synthesized from commercial soybean oil and six OGR samples and their physical and chemical characteristics were determined before and after storage in AISI 1020 carbon steel and HDPE containers for 30 and 60 days at room temperature and 43°C. The results indicated that the oxidation rate was higher for samples stores for 60 days in steel flasks and under heating. The interpretation of the olfactory profile information was performed through the principal components analysis (PCA) of the signals generated from the 32 electronic nose sensors and in the stochastic modelling of individual sensor profiles. The model generated by the PCA was not able to discriminate the samples according to the levels of oxidation. On the other hand, the stochastic model involving a combination of signal parameters from 11 sensors showed an excellent quality of fit ($R^2 = 0,91$) with training set that corresponds to 45 samples of different oxidative stability indexes and a good quality forecast ($R^2 = 0,84$) with a validation set of 18 samples. The electronic nose system proved to accurate and efficient and can be used by biodiesel producers and distributors to access the stability oxidative of fuel *in loco*.

Keywords: Waste cooking oil (WCO). Biodiesel. Oxidative Stability. Electronic nose. Stochastic modelling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Histórico do desenvolvimento do biodiesel no Brasil.	19
Figura 2 - Vendas de biodiesel e diesel comercial no Brasil	21
Figura 3 - Equação da reação de transesterificação	24
Figura 4 - Rotas utilizadas para a produção de biodiesel	25
Figura 5 - Reações de hidrólise, saponificação e neutralização	26
Figura 6 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.....	29
Figura 7 - Etapas da reação de oxidação do ácido graxo e seu éster	32
Figura 8 - Concentração de produtos de oxidação em função do tempo	32
Figura 9 - Sensores do nariz eletrônico ao serem expostos ao odor	38
Figura 10 - Resposta do sensor em função do tempo	39
Figura 11 - Colorímetro	44
Figura 12 - Aparato experimental da reação de produção do biodiesel.....	45
Figura 13 - Evolução da separação do biodiesel e do glicerol.....	45
Figura 14 - Nariz eletrônico	47
Figura 15 - Comportamento típico de um sinal do nariz eletrônico	49
Figura 16 - Equipamento Rancimat.	50
Figura 17 - Curva da condutividade versus tempo durante teste Rancimat.....	51
Figura 18 - Frascos utilizados para armazenamento biodiesel	52
Figura 19 - Amostras de biodiesel oriundo de óleo de soja comercial após armazenamento	61
Figura 20 - Amostras de biodiesel oriundo de OGR após armazenamento.....	62
Figura 21 - Espectro de infravermelho do biodiesel recém-produzido.	63
Figura 22 - Comparativo de espectros de infravermelho de biodiesel: região entre 3500-3400 cm^{-1}	64
Figura 23 - Comparativo de espectros de infravermelho de biodiesel: região entre 1750-1700 cm^{-1}	64
Figura 24 - Comparativo de espectros de infravermelho de biodiesel: região entre (a) 3050-2850 e (b) 1500-800 cm^{-1}	65
Figura 25 - <i>Scree plot</i> das componentes principais	66
Figura 26 - Contribuição das variáveis para a primeira componente principal	67
Figura 27 - Contribuição das variáveis para a segunda componente principal	68
Figura 28 - Contribuição das variáveis para a terceira componente principal.....	68

Figura 29 - Representação de cada variável com as três primeiras componentes principais	69
Figura 30 - Dispersão da estabilidade oxidativa do biodiesel de acordo com as três componentes principais.....	71
Figura 31 - Perfil olfativo de biodiesel.	72
Figura 32 - Dispersão da estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel (método Rancimat <i>versus</i> <i>e-nose</i> /modelo estocástico) avaliada usando os conjuntos: (a) treinamento, contendo 45 amostras e (b) validação, contendo 18 amostras	74
Figura 33 - Gráfico de <i>box plot</i> da variável preditiva <i>m</i> para o índice de estabilidade oxidativa (IEO)	75
Figura 34 - Gráfico de <i>box plot</i> da variável preditiva <i>a</i> para o índice de estabilidade oxidativa (IEO)	75
Figura 35 - Gráfico de <i>box plot</i> da variável preditiva <i>k</i> para o índice de estabilidade oxidativa (IEO).	76
Figura 36 – Gráfico de <i>box plot</i> da variável preditiva <i>c</i> para o índice de estabilidade oxidativa (IEO)	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução do BX no Brasil	21
Tabela 2 - Especificações do biodiesel conforme normas da ANP, ASTM e CEN	22
Tabela 3 - Composição de ácidos graxos típicas de óleos e gorduras mais utilizados para produção de biodiesel	34
Tabela 4 - Resultados da caracterização dos óleos utilizados	53
Tabela 5 - Análises do biodiesel recém-produzido.....	56
Tabela 6 - Análise do biodiesel armazenado em frascos de PEAD.....	58
Tabela 7 - Análise do biodiesel armazenado em frascos de aço-carbono AISI 1020.....	59
Tabela 8 - Parâmetros do modelo inicial de regressão linear múltiplo.....	69
Tabela 9 - Parâmetros do modelo final de regressão linear múltiplo.	70
Tabela 10 - Análise de variância do modelo de predição do índice de estabilidade oxidativa (IEO) baseado na modelagem estocástica	73
Tabela 11 - Caracterização das amostras de OGR e do óleo de soja comercial	88
Tabela 12 - Composição em ácidos graxos das amostras de OGR e do óleo de soja comercial.....	89
Tabela 13 - Teor de ésteres do biodiesel recém-produzido	90
Tabela 14 - Caracterização das amostras de biodiesel proveniente de óleo de soja comercial (1ª reação)	91
Tabela 15 - Caracterização das amostras de biodiesel proveniente de OGR (2ª reação)	92
Tabela 16 - Caracterização das amostras de biodiesel proveniente de OGR (3ª reação)	93
Tabela 17 - Caracterização das amostras de biodiesel proveniente de OGR (4ª reação)	94
Tabela 18 - Caracterização das amostras de biodiesel proveniente de OGR (5ª reação)	95
Tabela 19 - Caracterização das amostras de biodiesel proveniente de OGR (6ª reação)	96
Tabela 20 - Caracterização das amostras de biodiesel proveniente de OGR (7ª reação)	97

LISTA DE SIGLAS

AISI *American Iron and Steel Institute*

ANN Redes neurais artificiais

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM *American Society for Testing and Materials*

CEN *Comité Européen de Normalisation*

EN Norma europeia

ESALQ-USP Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo

FAME Éster metílico de ácido graxo

FID Detector de ionização por chama

FTIR Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

HC Hidrocarboneto

IEO Índice de estabilidade oxidativa

INT Instituto Nacional de Tecnologia

IV Infravermelho

KOH Hidróxido de potássio

MCTIC Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicações

MOS *Metal oxide sensors*

OGR Óleo e gordura residual

PCA Análise de Componentes Principais

PDSC Calorimetria exploratória diferencial sob pressão

PEAD Polietileno de alta densidade

PNPB Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

RMN¹H Ressonância Magnética Nuclear de Próton

SVM Máquina de vetores de suporte

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivos específicos.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1	Panorama nacional do biodiesel.....	18
3.2	Síntese do biodiesel	23
3.2.1	Catalisadores.....	25
3.2.2	Óleo e gordura residual como matéria-prima para a produção de biodiesel	27
3.3	Estabilidade oxidativa	30
3.3.1	Fatores que afetam a estabilidade oxidativa.....	33
3.3.2	Efeitos do biodiesel oxidado.....	37
3.4	Nariz eletrônico	38
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	41
4.1	Coleta e caracterização do óleo e gordura residual (OGR).....	41
4.1.1	Índice de acidez.....	41
4.1.2	Índice de peróxido	42
4.1.3	Determinação de densidade e viscosidade.....	42
4.1.4	Teor de água.....	43
4.1.5	Composição de ácidos graxos	43
4.1.6	Colorimetria.....	43
4.2	Síntese e purificação do biodiesel	44
4.3	Caracterização do biodiesel	45
4.3.1	Teor de ésteres	45
4.3.2	Índice de iodo	46
4.4	Obtenção do perfil olfativo	47
4.4.1	Análise estatística	48

4.5 Estabilidade oxidativa	49
4.6 Espectroscopia de infravermelho	51
4.7 Armazenamento do biodiesel	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 Análise do OGR.....	53
5.2 Análises do biodiesel recém-produzido	55
5.3 Análise do biodiesel armazenado.....	57
5.4 Espectroscopia de infravermelho	62
5.5 Perfil olfativo	65
5.5.1 Análise de componentes principais	66
5.5.2 Modelagem estocástica diferencial.....	71
6 CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS	78
APÊNDICE A – RESULTADOS DE ANÁLISES DO OGR	88
APÊNDICE B – RESULTADOS DE ANÁLISES DO BIODIESEL	90

1 INTRODUÇÃO

O petróleo e seus derivados sustentaram o crescimento industrial e econômico da humanidade no último século. A utilização de fontes alternativas de energia é uma das grandes prioridades atuais, que vem contribuindo significativamente para contornar os graves problemas ocasionados pelo desenvolvimento tecnológico. A expansão acentuada e contínua do consumo mundial de energia, as perspectivas de esgotamento das reservas de petróleo em médio prazo e a necessidade da redução das emissões de carbono responsáveis pelo aquecimento global vêm estimulando o mercado mundial de combustíveis renováveis (ARAÚJO *et al.*, 2017; AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018). Os biocombustíveis, como o biodiesel, constituem uma das prioridades de países emergentes como o Brasil, devido à sua importância e valorização crescente por razões ambientais, econômicas, sociais e estratégicas (MIRANDA *et al.*, 2018).

A principal matéria-prima do biodiesel no Brasil é o óleo de soja que, apesar de ser produzido em grande quantidade, apresenta desvantagens, uma vez que compete com a indústria de alimentos, demanda investimentos em grandes áreas plantáveis além de seu preço ter um peso significativo no processo. Dessa forma, a procura pela diversificação de fontes de triacilgliceróis, que sejam eficientes e contribuam para redução do custo de produção, é um fator desejável para a indústria de biodiesel (GARCEZ; VIANNA, 2009; BERGMANN *et al.*, 2013).

Nessa perspectiva, destaca-se a reutilização de óleo e gordura residual (OGR) de processos de fritura de alimentos (OGUNKUNLE; AHMED, 2019). Esta alternativa tem se mostrado atraente, na medida em que aproveita o óleo vegetal como matéria-prima para produção de combustível, após a sua utilização na cadeia alimentar, diminuindo assim os efeitos da degradação ambiental, uma vez que a maior parte deste resíduo é descartada na rede de esgotos, gerando uma sobrecarga adicional para o seu tratamento. Ademais, ressalta-se também o baixo custo dessa matéria-prima (ENWEREMADU; MBARAWA, 2009).

Entretanto, apesar de serem relatados bons resultados, é inevitável admitir que o óleo de fritura contém muitas impurezas oriundas do próprio processo de cocção de alimentos. Além disso, há a inconstância da composição do óleo residual que exige uma prévia caracterização da matéria-prima, para uma correta escolha da rota tecnológica a ser utilizada na reação necessária para a produção de biodiesel (YAAKOB *et al.*, 2013).

Apesar das vantagens do uso do biodiesel como alternativa ao cenário energético atual como do uso de óleo residual para a sua produção, deve ser considerada a tendência de oxidação desse biocombustível, principalmente se comparado ao óleo diesel mineral. Várias técnicas são descritas na literatura, como a Termogravimetria, o PetrOXY e o Rancimat, para avaliar ou até mesmo prever o desempenho do biocombustível e da estabilidade oxidativa. Porém, alguns métodos isoladamente não são conclusivos enquanto aqueles que apresentam resultados precisos tendem a ser custosos e lentos. Para fins práticos, como em locais de distribuição, postos de combustíveis ou até mesmo em laboratórios e indústrias, tais características não se mostram atrativas (JAIN; SHARMA, 2010; YAAKOB *et al.*, 2014).

Portanto, é importante o estudo, o desenvolvimento e a validação de métodos de análise da estabilidade oxidativa de biodiesel, que se caracterizem pelo baixo custo, pela precisão e resposta em curto período. Salienta-se nesse caso, a necessidade do desenvolvimento de sensores para o monitoramento das características do biodiesel em tempo real, desde a produção, distribuição e aplicação do produto (CAVALCANTI *et al.*, 2016).

Uma possível alternativa é o uso de sistemas multissensoriais, conhecidos como nariz eletrônico ou *e-nose*, que possuem uso contínuo nas indústrias de alimentos e bebidas, agricultura e silvicultura, medicina e assistência médica e nos sistemas de segurança civil e militar (WASILEWSKI *et al.*, 2019; ALI *et al.*, 2020). Esse dispositivo é composto por sensores que, ao serem expostos ao vapor de uma determinada amostra, apresentam uma resposta devido à variação de suas resistências elétricas (MAHMODI; MOSTAFAEI; MIRZAEI-GHALEH, 2019).

Perante o exposto, o objetivo dessa pesquisa foi desenvolver uma metodologia de avaliação de biodiesel e sua estocagem, produzido a partir de OGR proveniente da fritura de alimentos, através do auxílio do nariz eletrônico e de acordo com as normas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2 OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo principal desenvolver uma metodologia para predição do índice da estabilidade oxidativa do biodiesel, produzido a partir de óleo e gordura residual (OGR) proveniente da fritura de alimentos, através do método oficial (Rancimat) e do perfil olfativo.

2.1 Objetivos específicos

- a) Coleta e caracterização de alíquotas de OGR (índice de acidez, índice de peróxido, cor, densidade, viscosidade, composição de ácidos graxos e estabilidade oxidativa);
- b) Produção e purificação do biodiesel a partir das amostras pré-classificadas de OGR;
- c) Caracterização do biodiesel obtido de acordo com as normas da ANP (densidade, viscosidade, acidez, índice de iodo, cor e teor de ésteres);
- d) Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel, em função do tempo, temperatura e material de estocagem;
- e) Obtenção do perfil olfativo para validar a vida útil do biodiesel a partir dos resultados obtidos na estabilidade oxidativa, com o auxílio de técnicas estatísticas convencionais e o modelo estocástico já desenvolvido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Panorama nacional do biodiesel

A demanda de energia está aumentando de forma contínua devido à rápida industrialização, ao crescimento das cidades e aos sistemas de transporte. Cerca de 80% do fornecimento de energia é suprimido por combustíveis fósseis, como a gasolina e o óleo diesel. Aproximadamente um terço do consumo de energia global é atribuído ao setor de transportes (KHAN *et al.*, 2019). Estima-se que esse setor deve ser responsável por 63% de participação no aumento do consumo total global de combustíveis líquidos previstos até 2040. Além disso, o crescimento significativo da indústria mundial de motorização resultou no aumento das emissões de poluentes nocivos, responsáveis pela diminuição da qualidade do ar, como partículas finas, hidrocarbonetos (HC), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Aproximadamente 22% das emissões globais de gases de efeito estufa são oriundas do setor de transportes (MAHMUDUL *et al.*, 2017; MUJTABA *et al.*, 2020).

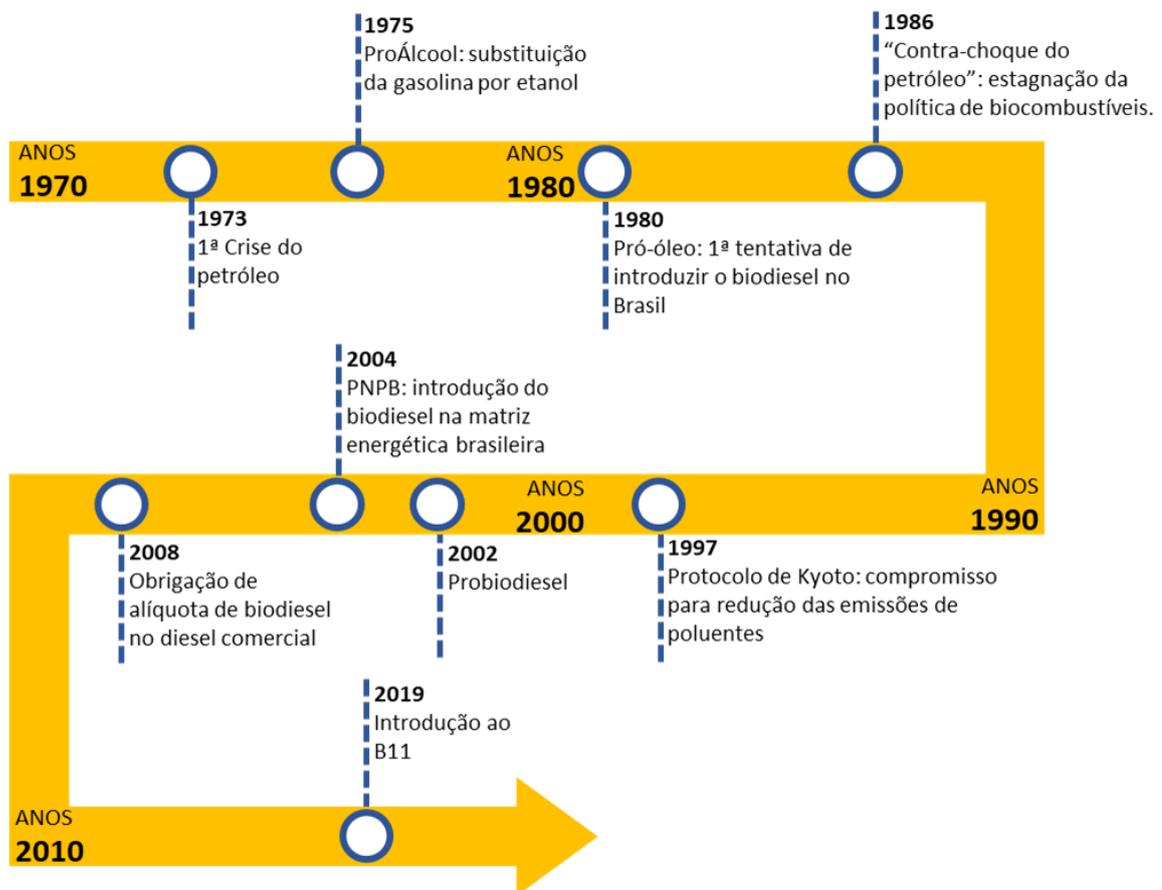
Uma questão fundamental é que as reservas de combustíveis fósseis são finitas e sua extração causa significativa degradação ambiental em todo o mundo. Esse cenário serviu de incentivo ao desenvolvimento de pesquisa de processos de produção de combustíveis alternativos à gasolina e ao diesel. Para alcançar esse objetivo, o combustível alternativo deve ser tecnicamente possível, ambientalmente sustentável, financeiramente razoável e prontamente disponível. O biodiesel se apresenta como uma importante solução para esses problemas (MAHMUDUL *et al.*, 2017).

O biodiesel é quimicamente definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, derivados de diferentes fontes de lipídeos de ocorrência natural, como óleos vegetais e gorduras animais. Esse biocombustível é obtido pela reação entre um triacilglicerol e um álcool de cadeia curta, usualmente etanol ou metanol, na presença de um catalisador, ácido ou básico e pode ser utilizado em motores diesel, na forma pura ou misturado ao óleo diesel comum (DEMIRBAS, 2007).

No Brasil, o termo começou a se popularizar a partir de 2004, quando foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com o objetivo de incluir o biodiesel na matriz energética nacional (a Figura 1 apresenta a evolução do biodiesel no país). A iniciativa brasileira não era isolada: muitos outros países também lançaram programas nacionais similares de biocombustíveis para atender à demanda e oferta

nacional de energia na última década. No entanto, o Brasil apresenta a peculiaridade desse não ser o primeiro programa nacional de biocombustíveis (RICO; SAUER, 2015). Em 1975, no contexto da crise do petróleo, foi introduzido no país o Programa Nacional Álcool Combustível (ProÁlcool), uma iniciativa elogiada por sua contribuição para a diversificação energética e soberania energética e pelos benefícios econômicos e de desenvolvimento que trouxe ao país (MAYER *et al.*, 2015).

Figura 1 - Histórico do desenvolvimento do biodiesel no Brasil.



Fonte: (STATTMAN; HOSPES; MOL, 2013; MAYER *et al.*, 2015; RICO; SAUER, 2015; ANP, 2020a).

Antes do PNPB, na década de 1970, simultaneamente ao ProÁlcool, o governo brasileiro também experimentou o Pró-Óleo, um programa análogo na área de biodiesel. Os objetivos e argumentos eram semelhantes entre os dois projetos: fortalecimento da soberania energética e diminuição das importações e da dependência de combustíveis fósseis. Ao contrário da política do etanol, em que o governo encontrou parceiros na indústria do açúcar, o programa de biodiesel não conseguiu naquele momento criar uma aliança política semelhante entre o setor de oleaginosas. Isto também ocorreu

devido ao fato de que a produção de óleo vegetal era menos estimulada e sua indústria de processamento não sofria flutuações no mercado mundial como a indústria açucareira. Conseqüentemente, o governo não conseguiu criar uma frente de trabalho significativa com capacidade para a introdução de biodiesel em grande escala, e a queda nos preços do petróleo em meados dos anos 80 paralisou o programa (STATTMAN; HOSPES; MOL, 2013).

A tentativa seguinte de introduzir biodiesel ocorreu em 2002, quando um programa de substituição de diesel foi introduzido pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT). Este programa foi nomeado de Probi biodiesel e focou na conversão de óleo de soja em biodiesel devido à grande oferta e o baixo custo de produção dessa oleaginosa (RICO; SAUER, 2015).

Em 2004, o Probi biodiesel passou a ser o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel e representou importante iniciativa a fim de viabilizar a utilização desse biocombustível como fonte alternativa de energia. No ano seguinte, a Lei federal 11.097/2005 introduziu o biodiesel na matriz energética do país e estabeleceu as condições legais para a obrigatoriedade de adição de uma porcentagem de biodiesel em todo óleo diesel comercializado no Brasil (BRASIL, 2005a). Essa mesma Lei atribuiu à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a competência de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis e regular a produção, o transporte, o armazenamento e a comercialização do biodiesel, com foco na proteção ao consumidor (OLIVEIRA; COELHO, 2017).

A nomenclatura BX é usada para designar a porcentagem de biodiesel contida no combustível comercializado, em que X é a porcentagem em volume do biodiesel na mistura. Assim, o biodiesel puro (com 100% de biodiesel) é nomeado B100 (KUSS *et al.*, 2015). Em 2020, o percentual mínimo obrigatório de biodiesel adicionado na mistura com o diesel comercializado no Brasil é de 12% (blenda B12), com perspectiva de aumento desse valor até 2023, quando o B15 se tornará obrigatório (CNPE, 2018; ANP, 2020a). A Tabela 1 apresenta a evolução desse percentual ao longo dos últimos anos.

Nos últimos anos, visando questões sociais, ambientais e econômicas, o governo brasileiro vem incentivando produtores de biodiesel no país. Atualmente, existem várias linhas de pesquisa nessa área, em especial, no desenvolvimento de novas fontes de obtenção do biocombustível (CALLEGARI *et al.*, 2020). A necessidade se dá também pelo fato do óleo diesel ser o combustível mais consumido no Brasil, justificado pelo fato do país ser caracterizado pela grande dependência do setor rodoviário e a sua frota de veículos

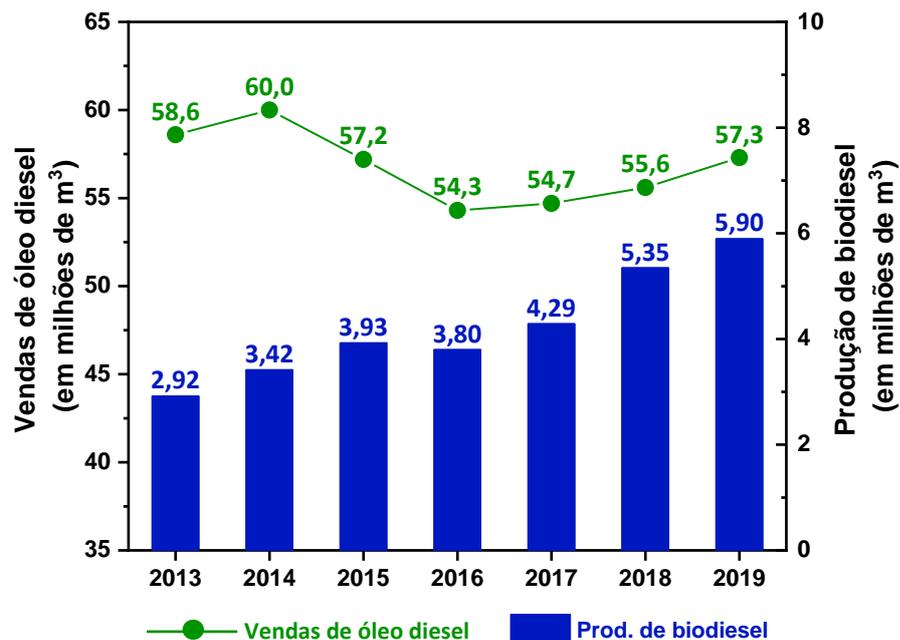
de carga ser movida por esse combustível (STATTMAN; HOSPES; MOL, 2013). Esse apoio pode ser visualizado através da Figura 2, que mostra a evolução da produção de biodiesel no Brasil e as vendas do óleo diesel comercial, comprovando a grande demanda por esse combustível no país.

Tabela 1 - Evolução do BX no Brasil

Data de vigência	Teor mínimo de biodiesel presente no diesel comercial
Janeiro/2008	2%
Julho/2008	3%
Julho/2009	4%
Janeiro/2010	5%
Agosto/2014	6%
Novembro/2014	7%
Março/2017	8%
Março/2018	10%
Março/2019	11%
Março/2020	12%

Fonte: (ANP, 2020a).

Figura 2 - Vendas de biodiesel e diesel comercial no Brasil



Fonte: (ANP, 2020b).

Embora seja esperada uma redução dos indicadores do uso de combustíveis em 2020, devido à pandemia de Covid-19, a expectativa é de que o consumo retorne aos níveis anteriores dentro de 2 a 3 anos. Vale ressaltar, no entanto, que a diminuição da poluição na maioria das grandes cidades registrada durante as medidas de isolamento social aumentará as demandas por fontes de energia renováveis e menos agressivas (ESA, 2020).

A Tabela 2 apresenta as especificações de qualidade do biodiesel no Brasil que são regulamentadas pela ANP através da Resolução n° 45/2014 e atualizada pela Resolução n° 798 de 01/08/2019. Também são expostas as normas internacionais mais utilizadas, que são a ASTM D6751-20, regida pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e seguida nos Estados Unidos, e a EN 14214, em vigor nos países da União Europeia e descrita pelo *Comité Européen de Normalisation* (CEN).

Tabela 2 - Especificações do biodiesel conforme normas da ANP, ASTM e CEN

Propriedade	Unidade	Normas		
		ANP	ASTM	EN 14214
Densidade (20°C)	kg.m ⁻³	850-900	-	860-900
Viscosidade cinemática (40°C)	mm ² . s ⁻¹	3,0-6,0	1,9-6,0	3,5-5,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200	-	500
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	-	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	130	120
Teor de éster, mín.	% (m/m)	96,5	-	96,5
Teor de enxofre, máx.	mg/kg	10	15	10
Número de cetano, mín.	-	Anotar	47	51
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,50	0,50
Glicerol livre, máx.	% (m/m)	0,02	0,02	0,02
Glicerol total, máx.	% (m/m)	0,25	0,24	0,25
Metanol ou etanol, máx.	% (m/m)	0,20	0,20	0,20
Índice de iodo, máx.	g/100g	Anotar	-	120
Estabilidade oxidativa (110°C) min.	h	12	3	8

Fonte: (CEN, 2012; ANP, 2019; ASTM, 2020).

Nota: Segundo a ANP, o produtor é obrigado a adicionar aditivo antioxidante na produção de biodiesel, independente da matéria-prima utilizada.

O uso do biodiesel, em comparação ao óleo diesel mineral, apresenta vantagens significativas: é derivado de recursos renováveis, biodegradável e atóxico, tem maior ponto de fulgor (150-180°C) em comparação com 70°C do diesel, levando a uma manipulação e armazenamento mais seguros. Também apresenta boa lubrificação, menor emissão de

escape, alto número de cetano e é livre de compostos sulfonados e aromáticos (DEMIRBAS, 2007).

Um dos desafios do processo de produção de biodiesel é viabilizar econômica e sustentavelmente seu processo de produção. Uma ênfase na redução de custos aliada à uma gestão é necessária para se atingir um processo de menor custo e que, ao mesmo tempo, promova a gestão efetiva da terra. Além disso, a estabilidade oxidativa do biodiesel é menor que a do diesel mineral, tornando o seu transporte e armazenamento em curto e médio prazo desafiador (MANAF *et al.*, 2019).

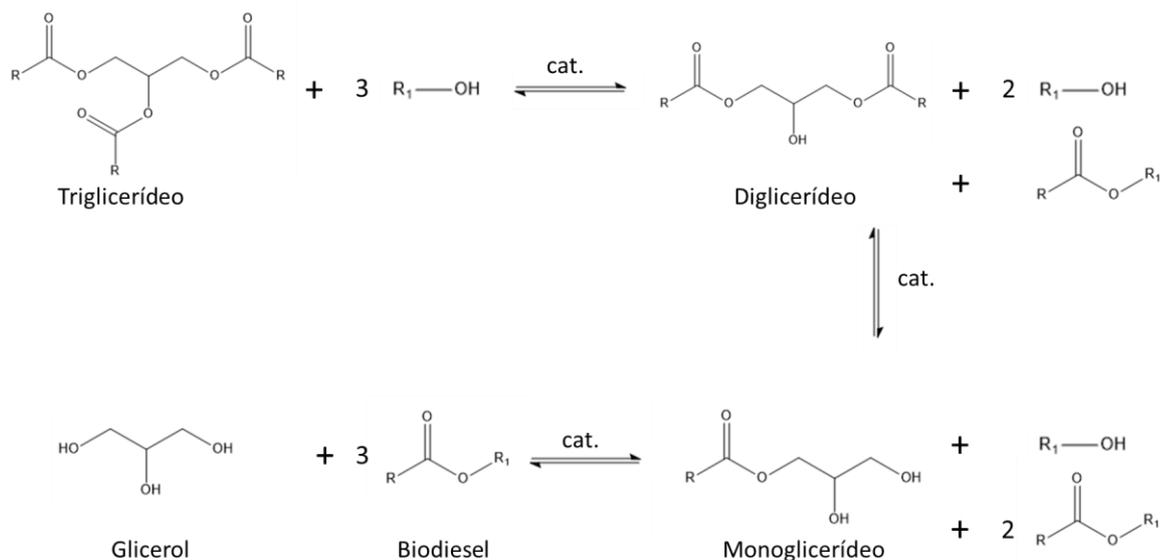
3.2 Síntese do biodiesel

O uso direto de óleos vegetais como combustíveis de motores diesel foi considerado insatisfatório e inviável tecnicamente devido à alta viscosidade, teor de ácidos graxos livres desses óleos, polimerização durante o armazenamento e combustão. Por essa razão, esses óleos precisam ser convertidos em biodiesel, ou seja, uma mistura de compostos (ésteres) com propriedades físicas mais adequadas e semelhantes ao óleo diesel. O biodiesel pode ser obtido através do processo de microemulsão, craqueamento térmico e transesterificação, sendo esse último o mais comum (ARANSIOLA *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2020).

A transesterificação é uma reação entre um triglicerídeo, proveniente de um óleo ou gordura, e um álcool, normalmente sob ação de um catalisador, formando três moléculas de ésteres e uma de glicerol (Figura 3). É uma reação reversível, exigindo excesso de álcool para deslocar o equilíbrio em favor da formação dos produtos. Esse excedente pode ser recuperado nas etapas de purificação do biodiesel (VELJKOVIĆ; AVRAMOVIĆ; STAMENKOVIĆ, 2012).

O álcool a ser utilizado como matéria-prima para produção de biodiesel agirá como agente acilante, sendo o metanol e o etanol os mais utilizados para esse fim. O primeiro é o preferido por muitas indústrias por apresentar alta reatividade, preço menor em muitos países quando comparado ao etanol, e pelo fato de dissolver facilmente o hidróxido de sódio, um dos catalisadores mais empregados. Além disso, a separação de ésteres metílicos e glicerol produzidos por essa via é facilitada. Entretanto, deve-se considerar tanto a sua toxicidade como o fato de a maior parte da produção de metanol é proveniente do gás de síntese ou do metano, ambos advindos de combustíveis fósseis (MUSA, 2016).

Figura 3 - Equação da reação de transesterificação



Fonte: Adaptado de (ANDREO-MARTÍNEZ *et al.*, 2018).

O etanol, por sua vez, possui o uso mais incentivado, devido principalmente ao seu processo de produção apresentar menor impacto ambiental, pois sua matéria-prima é renovável. Possui menor toxicidade e inflamabilidade e maior solubilidade em óleo, quando comparado ao metanol. Porém, por ser menos reativo, exige-se uma quantidade maior de etanol nas reações o que, conseqüentemente, requer equipamentos maiores e mais caros. Ademais, os ésteres etílicos possuem maior afinidade com o glicerol, dificultando o processo de purificação (VERMA; SHARMA; DWIVEDI, 2016).

Álcoois de cadeia maior, como propanol, butanol e isopropanol podem ser utilizados na produção de biodiesel, porém são evitados devido ao seu alto custo, menor reatividade e ao efeito estérico. Para qualquer álcool utilizado deve-se ter cuidado ao teor de água, pois a sua presença causa hidrólise dos ácidos graxos produzindo sabão e reduzindo o rendimento da reação de transesterificação (MUSA, 2016).

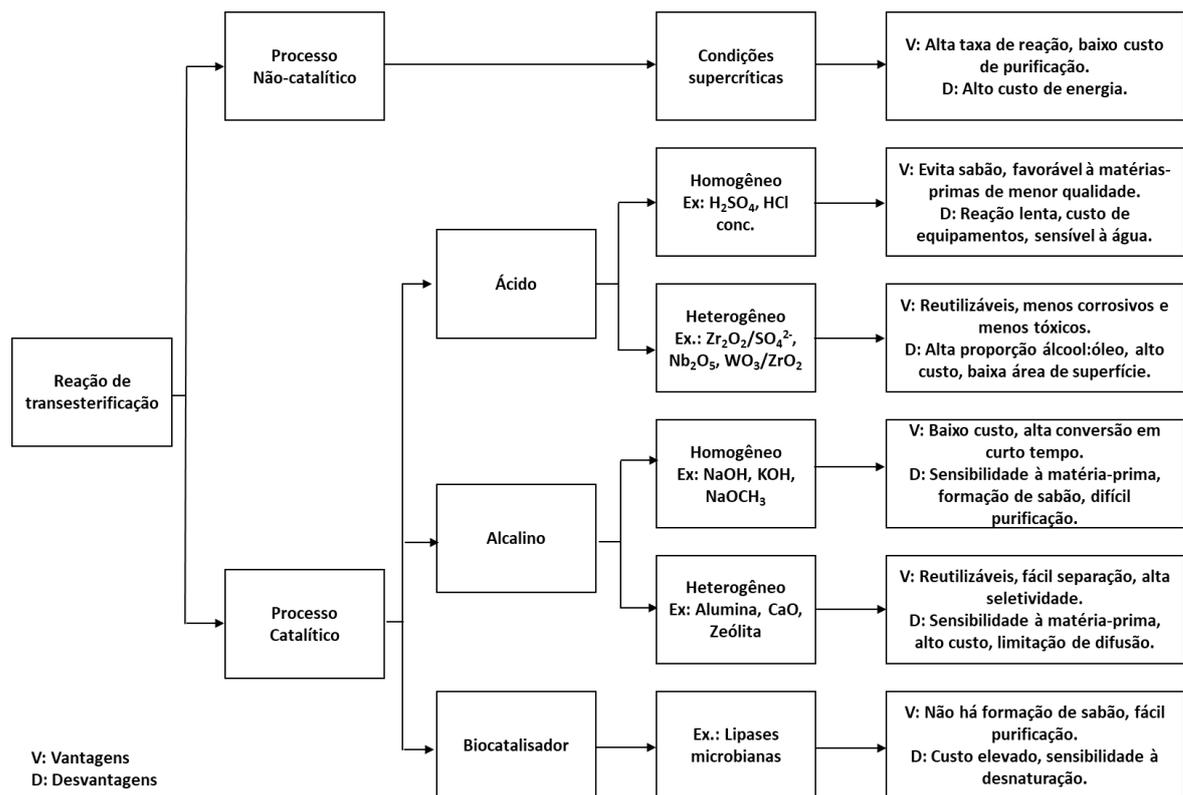
Um dos desafios do processo industrial via reação de transesterificação é a purificação e reutilização do glicerol, que representa 10% do volume de produto reacional. O glicerol puro é utilizado como matéria-prima e pode ser convertido em produto de valor agregado nas indústrias de cosméticos, alimentos e farmacêutica. Porém, o glicerol produzido por essa reação é chamado de “glicerol bruto” por conter impurezas como álcool e ésteres de ácidos graxos. Esse fato acarreta em alto custo de refino, inviabilizando o seu uso nas indústrias tradicionais. Contudo, o glicerol não refinado tem sido utilizado como

matéria-prima barata e uma alternativa para o setor de produção de energia (HE; MCNUTT; YANG, 2017).

3.2.1 Catalisadores

A reação de transesterificação pode ocorrer na presença de catalisadores químicos ácidos ou básicos, dissolvidos no meio (homogêneos) ou não (heterogêneos). Existem também os biocatalisadores, que são considerados uma alternativa aos catalisadores químicos. A escolha da condição está diretamente relacionada à qualidade da matéria-prima escolhida e ao custo-benefício do processo. A Figura 4 apresenta um fluxograma contendo os destaques de cada rota citada (CHUA *et al.*, 2020).

Figura 4 - Rotas utilizadas para a produção de biodiesel

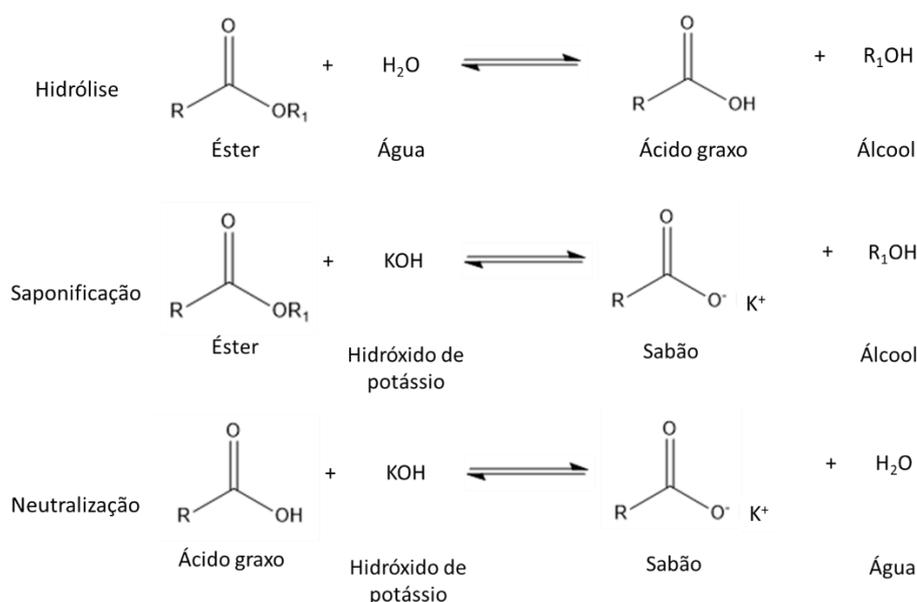


Fonte: Adaptado de (ARANSIOLA *et al.*, 2014; SIERRA-CANTOR; GUERRERO-FAJARDO, 2017).

A transesterificação alcalina homogênea é a mais comum em processos industriais e laboratoriais, por utilizarem catalisadores baratos e que não são corrosivos e tóxicos. Além disso, possuem alta atividade catalítica e exige curtos tempos de reação. No entanto,

esses catalisadores apresentam baixa seletividade e a matéria-prima a ser utilizada nesse método deve ter baixo teor de ácidos graxos e de umidade, para que não ocorram reações paralelas de hidrólise, saponificação e de neutralização com o catalisador (Figura 5). Um outro problema está na recuperação do glicerol e no tratamento dos resíduos gerados por essa via (ATADASHI *et al.*, 2013; CHUA *et al.*, 2020).

Figura 5 - Reações de hidrólise, saponificação e neutralização



Fonte: Adaptado de (MOSER, 2017).

A transesterificação por catálise heterogênea tem como característica a reciclagem e o reaproveitamento do catalisador várias vezes, minimizando custos. É um processo ambientalmente benigno e a separação do produto final é facilitada. O uso da transesterificação heterogênea alcalina é considerada interessante devido à simplificação do processo de purificação e redução de resíduos, além de apresentar uma boa relação custo-benefício (ARANSIOLA *et al.*, 2014).

O catalisador ácido (homogêneo ou heterogêneo) é o mais adequado para matérias-primas com alto índice de ácido graxos livres, mais baratas. Entretanto, é uma reação lenta, sensível à presença de água, e que exige alta concentração de catalisador e alta razão entre álcool:óleo. Esses catalisadores têm a capacidade de catalisar simultaneamente as reações de transesterificação e esterificação, o que os tornam interessantes ao se utilizar matérias-primas de baixa qualidade. Os heterogêneos destacam-

se por serem menos corrosivos e tóxicos em relação aos homogêneos (ARANSIOLA *et al.*, 2014).

A purificação do biodiesel, o tratamento dos resíduos e a recuperação do glicerol aumentam o custo da produção deste biocombustível. Como uma alternativa para solucionar esse problema e aos catalisadores químicos, há os biocatalisadores. As enzimas são eficazes por terem especificidade de substrato e grupo funcional. Dentre esse grupo, destacam-se as lipases microbianas. Elas possuem a capacidade de produzir ésteres a partir tanto dos triacilgliceróis quanto dos ácidos graxos livres, tornando o processo favorável para matérias-primas de menor qualidade. Porém são catalisadores suscetíveis à desnaturação e mais custosos (SOARES *et al.*, 2013).

Apesar da rota catalítica ser a mais comum, há também a possibilidade de sintetizar biodiesel em condições supercríticas, de alta pressão e temperatura, sem a presença de catalisadores. Essa via minimiza os problemas de purificação do produto e qualquer outro inconveniente que o uso do catalisador possa gerar, entretanto exige um alto consumo de energia e de álcool, o que, conseqüentemente, encarece a produção (AL-ZUHAIR *et al.*, 2012).

3.2.2 Óleo e gordura residual como matéria-prima para a produção de biodiesel

As matérias-primas para a produção de biodiesel podem ser de origem vegetal, como os óleos de milho, canola e soja, ou de origem animal, como o óleo de peixe, a gordura de porco e o sebo bovino. Fatores como custo, disponibilidade e clima estão relacionados com a escolha da fonte. A Europa utiliza em grande escala o óleo de colza, devido à sua abundância e excelente adaptação ao clima europeu. No Sudeste Asiático, o óleo de palma é o favorito. No caso brasileiro, a soja apresenta as melhores características de produção e custo-benefício (YAAKOB *et al.*, 2013).

Apesar da alta produtividade, a produção de biodiesel a partir da soja apresenta desvantagens como a exigência de grandes áreas plantáveis, o alto preço do óleo vegetal (cerca de 80% do custo do processo é determinado pela matéria-prima) além da concorrência com a indústria de alimentos. Com o objetivo de diversificar e reduzir custos da produção do biodiesel a partir de novas matérias-primas, o óleo e gordura residual (OGR), proveniente da fritura de alimentos, é considerado uma importante alternativa (CÉSAR *et al.*, 2017; JAMIL *et al.*, 2018; KHAN *et al.*, 2020).

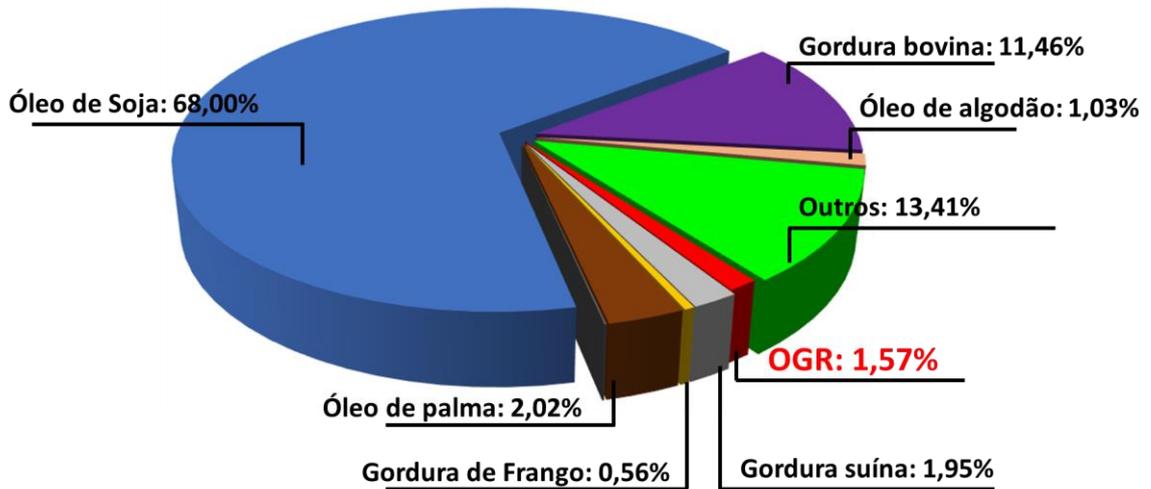
O óleo de cozinha está presente no dia-a-dia de grande parte dos brasileiros. O seu uso está relacionado ao preparo rápido de alimentos pelo processo de fritura. Em razão de fatores econômicos, técnicos e sociais, as famílias brasileiras estão tendo menos tempo para preparar seus alimentos e, com isso, a fritura tem sido muito utilizada com uma forma de obtenção rápida, com características agradáveis ao paladar. Estima-se que a produção de OGR no Brasil é de 1,2 milhão de toneladas. Porém, ainda existe uma dificuldade quanto à reciclagem desses óleos (FREIRE; MANCINI-FILHO; FERREIRA, 2013; FONSECA *et al.*, 2019).

Ao ser despejado na rede de esgoto, há o entupimento de instalações sanitárias e danos aos equipamentos das estações de tratamento de esgoto, tornando-o mais difícil e caro. Descartado na natureza, o óleo, por não ser biodegradável, não se decompõe no meio ambiente de forma natural. Quando depositado no solo, mata a vegetação e os microorganismos, penetra nos lençóis freáticos e contribui para a infertilidade da terra. Nos recursos hídricos, uma gota de óleo é capaz de contaminar mil litros. Além disso, ele tem a capacidade de impedir a oxigenação da água, bem como destruir a impermeabilidade que os animais aquáticos possuem, permitindo assim o contato da água com a pele desses seres, causando-lhes frio, e por conseguinte, a sua morte (PITTA JUNIOR *et al.*, 2009).

A reciclagem de OGR e o seu aproveitamento como matéria-prima para o processo de produção de biodiesel apresenta quatro vantagens. A primeira é em relação ao preço da matéria-prima, que por ser considerada resíduo, apresenta um custo muito baixo. A segunda, em relação ao caráter ambiental, já que a reciclagem de um produto qualquer evita o risco da contaminação do meio ambiente. A terceira, no âmbito social, já que há a possibilidade da criação de cooperativas com o objetivo de coletar óleos e gorduras semelhante ao que já ocorre em casos da produção de sabão. Isso geraria empregos e renda para as famílias envolvidas. A quarta, é de cunho tecnológico, já que o processo de produção de biodiesel por OGR assemelha-se ao processo tradicional, com a exceção de que o primeiro deles tem uma etapa a menos: não há a necessidade da extração do óleo vegetal (CÉSAR *et al.*, 2017; SAHAR *et al.*, 2018).

Contudo, o uso de OGR para produção de biodiesel no Brasil ainda é pequeno. Dados da ANP de 2019 (Figura 6) mostram que essa matéria-prima é responsável por aproximadamente 1,5% de toda a produção. Considerando somente a região sudeste esse percentual é superior a 10%. Entretanto, a maior parte da produção desse biocombustível do país é originária do centro-oeste, grande produtor de soja (ANP, 2020c).

Figura 6 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil



Fonte: (ANP, 2020c).

Apesar das vantagens, o uso deste material possui alguns problemas. As características físico-químicas dos óleos de fritura dependem do tipo de óleo, tempo e temperatura de uso, tipo de alimento cozido, exposição ao ar, tempo e condições de armazenamento. Esses fatores determinam os contaminantes que irão alterar as propriedades finais do óleo e isso pode afetar os rendimentos e a qualidade do produto final. A presença de água no produto cozido pode favorecer a liberação de ácidos graxos livres na alta temperatura de cozimento. A presença de impurezas sólidas exige um pré-tratamento dessa matéria-prima (YAAKOB *et al.*, 2013).

Além disso, o óleo residual apresenta algumas características físico-químicas diferentes em relação ao óleo vegetal *in natura*, como maior viscosidade, maior calor específico, menor índice de iodo (menor número de insaturações) e maior acidez (ARAÚJO *et al.*, 2013; KHAN *et al.*, 2019).

Considerando esses fatores, trabalhos têm demonstrado a eficiência do uso do OGR para a conversão em biodiesel por meio da transesterificação. Felizardo *et al.* (2006) estudaram as melhores condições de reação para se obter biodiesel a partir de óleo e gordura residual. No estudo, os pesquisadores utilizaram metanol como reagente alcoólico e hidróxido de sódio como catalisador. O tempo de reação foi de 1 hora. Os resultados mostraram que uma proporção metanol:óleo de 4,8 e catalisador:óleo de 0,6% m/m forneceram um rendimento maior e permitiram uma purificação eficiente dos ésteres metílicos.

Uzun *et al.* (2012) investigaram a influência do tipo de catalisador (alcóxidos, etóxidos e hidróxidos), tempo da reação, razão molar de metanol:óleo residual, temperatura e tipo de purificação. Os melhores resultados foram obtidos utilizando hidróxido de sódio, temperatura de 50°C, razão metanol:óleo 7,5:1, tempo de reação de 30 minutos e purificação com água destilada aquecida. O produto obtido apresentou teor de ésteres superior a 96,5% e o biodiesel estava de acordo com as normas internacionais. Os autores apontaram o OGR como matéria-prima de alto potencial para produção de biodiesel, dado as boas características do combustível obtido e também o fato dos motores atuais não necessitarem de nenhuma alteração para serem acionados com esse produto.

Sahar *et al.* (2018) estudaram as melhores condições para produção de biodiesel via catálise básica com óleos com alto teor de ácidos graxos livres. Para isso, foi realizada uma etapa adicional de esterificação através de catalisadores ácidos antes da reação, a fim de reduzir o índice de acidez e tornar viável a transesterificação alcalina. O melhor resultado para o pré-tratamento do óleo foi obtido com o catalisador ácido sulfúrico em proporção molar ácido:óleo 1:8. Esse pré-tratamento reduziu a acidez em 88%. A reação de transesterificação foi realizada em melhores condições com a presença de hidróxido de potássio 1% e razão óleo:metanol de 3:1 sob temperatura de 60°C. Os autores concluíram que o pré-tratamento ácido seguido pela reação catalisada por base de OGR é um processo viável para a produção de biodiesel, bem como a utilização de óleo residual como alternativa energética.

3.3 Estabilidade oxidativa

Apesar do uso crescente e das vantagens e benefícios para o setor energético e meio ambiente, um fator que merece atenção no estudo do biodiesel é a sua estabilidade quando armazenado ao longo de um determinado tempo. A estabilidade de um combustível é definida como a sua resistência a processos de degradação, que formam compostos indesejáveis, alteram as propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, torna-o inviável para o uso. O biodiesel, apesar de ser um combustível promissor, apresenta instabilidade em suas propriedades em períodos curtos de tempo (PULLEN; SAEED, 2012; JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

Esse estudo torna-se desafiador ao se considerar a dimensão continental do Brasil, que necessita de uma rede logística eficiente, que possa garantir não somente o abastecimento em todo o seu vasto território, como também, a qualidade do produto final.

Além disso, a grande diversidade climática e de matérias-primas no país são fatores impactantes na armazenagem do biocombustível (CAVALCANTI *et al.*, 2016).

O processo de degradação deriva de diferentes agentes, que podem atuar simultaneamente sobre o biocombustível. Como consequência da atuação desses agentes, o biodiesel está sujeito aos seguintes processos (CAVALCANTI *et al.*, 2016):

- a) degradação por oxidação;
- b) degradação térmica;
- c) degradação hidrolítica;
- d) foto-oxidação;
- e) cristalização a frio;
- f) degradação oxidativa catalisada por metais;
- g) degradação microbiana.

A degradação por oxidação é uma das principais preocupações da estabilidade do armazenamento, e ocorre devido ao biodiesel ser vulnerável devido a fatores naturais como o ar e a umidade.

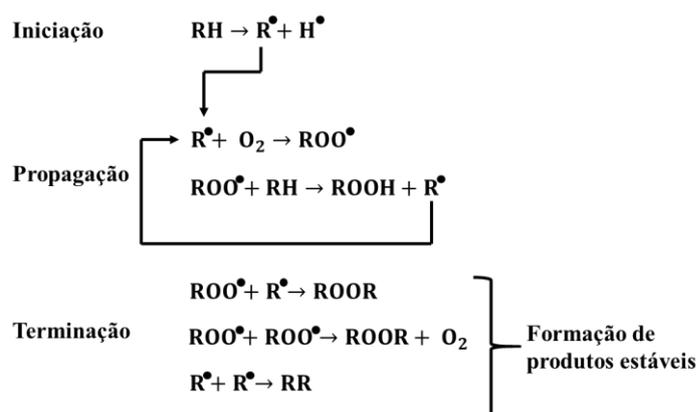
A oxidação é um conjunto de reações que ocorrem sob a presença do oxigênio molecular, em que os produtos primários (hidroperóxidos) são formados e em seguida, decompõem-se e interagem entre si formando outros produtos, como aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos, etc. A oxidação de triglicerídeos e derivados é composta pelas etapas de iniciação, propagação e terminação e está esquematizada na Figura 7. A primeira etapa é lenta e caracterizada pela remoção de hidrogênio do ácido graxo para formar um radical livre à base de carbono. O iniciador normalmente é traço de metal presentes na matéria-prima ou no tanque de armazenamento. A temperatura também pode atuar como iniciador (PULLEN; SAEED, 2012).

Na segunda etapa ocorre o estágio de propagação da oxidação, envolvendo a reação entre os radicais formados na etapa anterior, com o oxigênio produzindo hidroperóxidos. À medida que a oxidação avança, o radical hidroperóxido alimenta as reações. Além disso, há a formação dos hidroperóxidos de alquila, a partir da reação do radical hidroperóxido com o componentes do óleo (PULLEN; SAEED, 2012).

Por fim, o estágio de terminação se inicia quando os hidroperóxidos acumulados em grande concentração começam a combinar entre si, e com os radicais livres gerados pela iniciação. Nesta fase, a taxa de degradação do peróxido ultrapassa a taxa de formação do peróxido. Os hidroperóxidos produzidos juntamente com outros produtos de degradação podem ser polimerizados ou convertidos em aldeídos, álcoois ou ácidos de cadeia curta

(PULLEN; SAEED, 2012). A Figura 8 apresenta graficamente o comportamento da concentração de compostos formados durante os três estágios de oxidação em função do tempo.

Figura 7 - Etapas da reação de oxidação do ácido graxo e seu éster



Fonte: Adaptado de (SILVA *et al.*, 2016).

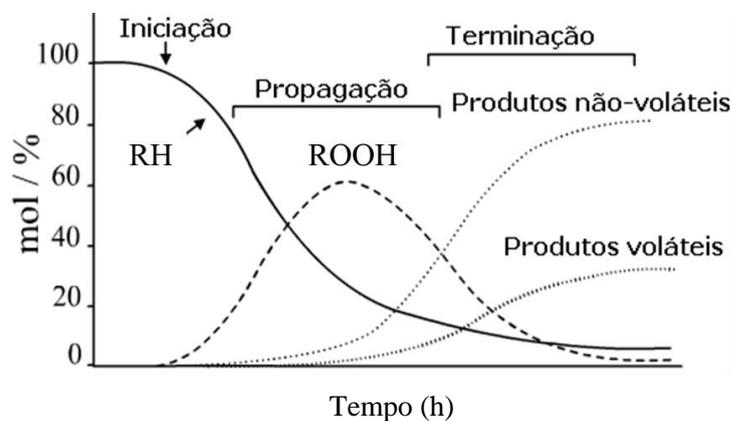
Nota: RH: ácido graxo ou derivado;

R[•]: radical livre;

ROO[•]: radical peróxido;

ROOH: hidroperóxido.

Figura 8 - Concentração de produtos de oxidação em função do tempo



Fonte: Adaptado de (RAMALHO *et al.*, 2011; CAVALCANTI *et al.*, 2016).

O Quadro 1 apresenta algumas técnicas que permitem avaliar o grau de deterioração geral das amostras de biodiesel, durante a sua estocagem. Essas técnicas são consideradas complementares entre si, uma vez que avaliam diferentes estágios de degradação ou propriedades químicas do biodiesel (YAAKOB *et al.*, 2014).

Quadro 1 - Lista de técnicas para análise da oxidação do biodiesel

Tipo de medição	Análise
Análise composicional	Cromatografia em fase gasosa ou líquida Índice de acidez Índice de iodo Eletroforese Espectroscopia de Infravermelho
Níveis do produto de oxidação primária	Índice de peróxido
Níveis secundários do produto de oxidação	Níveis de polímeros Análise gravimétrica
Propriedades físicas	Viscosidade e densidade
Análise térmica	Termogravimetria
Testes de oxidação acelerada	Rancimat Calorimetria exploratória diferencial sob pressão (PDSC) PetroOXY

Fonte: (JAIN; SHARMA, 2010; YAAKOB *et al.*, 2014).

Apesar dessas técnicas serem amplamente conhecidas, o estudo envolvendo a degradação tem muito ainda a evoluir, destaca-se também a necessidade de se desenvolver novas metodologias laboratoriais e sensores para um monitoramento em tempo real, das características físico-químicas de interesse. Sua aplicação seria de grande importância para setores de produção, distribuição e venda de biodiesel e suas blends (CAVALCANTI *et al.*, 2016).

3.3.1 Fatores que afetam a estabilidade oxidativa

Vários fatores influenciam o processo de oxidação do biodiesel, dentre eles a estrutura dos ácidos graxos, a presença de certos metais, a temperatura elevada, as impurezas, os peróxidos, bem como a área de superfície exposta entre o biodiesel e o ar. Esses fatores atuam como catalisadores no processo de iniciação da oxidação.

3.3.1.1 Estrutura do ácido graxo

O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos, com concentrações variáveis de compostos saturados e insaturados de cadeia longa, que incluem compostos monoinsaturados e poli-insaturados. A química da degradação do biodiesel é considerada a

mesma que a dos óleos graxos dos quais são derivados. A composição em ácidos graxos e a estrutura química dos ésteres do biodiesel está diretamente relacionada à matéria-prima lipídica (KUMAR, 2017). A Tabela 3 apresenta as composições típicas de ácidos graxos das principais matérias-primas utilizadas na fabricação de biodiesel.

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos típicas de óleos e gorduras mais utilizados para produção de biodiesel

Óleo ou gordura	Composição de ácidos graxos (% em massa)								
	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1
Canola				1,5-6,0	1,0-2,5	52,0-67,0	16,0-31,0	6,0-14,0	1,0-2,0
Milho			0,0-0,3	7,0-17,0	1,0-3,0	20,0-43,0	39,0-63,0	0,5-1,5	
Linhaça				6,0-7,0	3,0-5,0	13,0-67,0	5,0-23,0	26,0-60,0	
Oliva		0,0-1,3	7,0-20,0	0,5-5,0	55,0-85,0	4,0-21,0			
Palma	0,0-0,4	0,5-2,4	32,0-48,0	3,5-6,3	36,0-53,0	6,0-12,0			
Amendoim			0,0-0,5	6,0-14,0	2,0-6,0	36,0-67,0	13,0-43,0		0,0-0,3
Colza			0,0-1,5	1,0-6,0	0,5-3,5	8,0-60,0	9,5-23,0	1,0-13,0	5,0-64,0
Soja				2,0-13,0	2,0-6,0	8,0-31,0	49,0-57,0	2,0-11,0	0,0-0,3
Girassol				3,5-7,6	1,3-6,5	14,0-43,0	44,0-74,0		
Sebo bovino			2,0-7,0	25,0-37,0	9,5-34	9,5-34,0	26,0-50,0		

Fonte: (KNOTHE; KRAHL; GERPEN, 2010).

A susceptibilidade à oxidação do biodiesel pode ser justificada pelo fato da maioria de suas matérias-primas serem compostos por cadeias de ácidos graxos insaturados. Altos níveis de insaturação na cadeia carbônica dos ácidos o tornam mais instáveis devido à alta reatividade das ligações duplas com o oxigênio molecular presente no ar atmosférico (JAIN; SHARMA, 2011).

Além disso, a localização das ligações na cadeia também influencia a sua estabilidade. Compostos que apresentam ligações duplas conjugadas são mais propensos a reações com o oxigênio do que naqueles em que há mais átomos de carbono separando as ligações. Ácidos graxos que possuem insaturação mais próxima da carbonila também são mais instáveis (YAAKOB *et al.*, 2014).

Embora a estabilidade oxidativa seja influenciada majoritariamente pela natureza das insaturações, o peso molecular também pode influenciar essa propriedade do biodiesel. Knothe e Dunn (2003) relataram que, se dois compostos diferentes apresentassem um número constante de ligações duplas por molécula, porém com tamanhos de cadeia

carbônica diferentes, aquele com maior peso molecular apresentaria menor densidade das instaurações e, conseqüentemente, maior estabilidade.

É fundamental também o controle do teor de ácidos graxos livres no biodiesel. Ácidos carboxílicos livres são mais instáveis à oxidação do que seus ésteres correspondentes, o que justifica a limitação do índice de acidez nas especificações de qualidade do biocombustível (KNOTHE; DUNN, 2003).

3.3.1.2 Condições externas

A oxidação do biodiesel não requer qualquer iniciação externa. No entanto, condições externas ajudam a acelerar esse tipo de reação. Fatores como temperatura, tempo, exposição à luz solar e presença de ar influenciam na velocidade da degradação. Além disso, o biodiesel possui a tendência de absorver umidade, o que também potencializa esse processo (KUMAR, 2017).

Bouaid, Martinez e Aracil (2007) avaliaram a estabilidade oxidativa de diferentes amostras de biodiesel produzidos a partir de óleo de girassol sob condições variadas, por um período de 30 meses. Os autores relataram que o processo de oxidação acelerou com o aumento do tempo de armazenamento para as amostras testadas. Amostras expostas à luz solar apresentaram uma taxa de degradação maior, visualizada também no aumento do índice de acidez e peróxido. Foi descrito que o aumento da temperatura acelera significativamente o processo de oxidação, fato este evidenciado pela maior perda por evaporação provocada pela formação de produtos voláteis, devido à quebra da cadeia dos ésteres. Os produtos voláteis formados durante o processo de oxidação incluíram peróxidos, álcoois, aldeídos, cetonas e outros compostos de baixo peso molecular.

Lin e Chiu (2009) realizaram experiências para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de palma a 20°C e 60°C. As atividades de degradação foram mais intensas para a amostra de biodiesel acondicionada em temperatura mais elevada.

Aquino *et al.* (2012) mostraram que a degradação do biodiesel é altamente acelerada na presença de alta temperatura e de luz, atuando como catalisadores da reação de iniciação e propagação. Os pesquisadores concluíram que a condição mais favorável para o armazenamento de biodiesel é na ausência de luz e à temperatura ambiente. Portanto, controlar as condições de armazenamento pode reduzir substancialmente a degradação do biodiesel, como por exemplo, armazená-lo em tanques subterrâneos.

3.3.1.3 Materiais de armazenamento

Os resquícios de materiais que são acumulados no biodiesel durante a sua produção e o armazenamento também desempenham um papel crítico em sua qualidade e estabilidade. Além disso, o biodiesel quando armazenado em um recipiente ou após aplicação no motor, entra em contato com materiais metálicos como cobre, zinco, chumbo, estanho e bronze, podendo ocasionar um aumento na taxa de degradação através da oxidação catalisada por metais (KNOTHE; STEIDLEY, 2018). No entanto, o efeito dos metais sobre a estabilidade é menor quando comparado com a composição química dos ácidos graxos (KUMAR, 2017).

Os metais presentes no biodiesel atuam como catalisadores de uma reação que resulta na aceleração da formação de radicais livres, favorecendo a formação de hidroperóxidos e a degradação do biocombustível, semelhante ao exemplificado na Figura 7 (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018). Fazal, Jakeria e Haseeb (2014) descreveram também que a higroscopicidade do biodiesel aumenta quando é exposto a uma superfície metálica, acarretando na hidrólise dos ésteres.

Sarin *et al.* (2009) estudaram a influência do metal contaminado na estabilidade oxidativa do biodiesel B100 proveniente do óleo de pinhão-manso. Mesmo em pequenas concentrações, os autores observaram que a presença dos metais foi prejudicial na estabilidade deste biocombustível. Embora todos os materiais testados (ferro, níquel, manganês e cobalto) tenham apresentado uma influência negativa, o cobre foi o que apresentou o maior efeito. No caso do ferro, Pullen e Saeed (2012) relatam que esse metal é um potente decompositor de hidroperóxido, além de incrementar a acidez de forma mais expressiva do que o cobre.

Portanto, salienta-se que a escolha do material a ser utilizado para a estocagem do biodiesel é de extrema relevância a fim de se evitar a degradação e manter a sua qualidade. Teflon[®], polietileno de alta densidade, fibra de vidro e nylon são materiais que podem ser utilizados para armazenamento sem exercer efeito catalítico sobre o biodiesel. No caso de metais e ligas, os materiais mais compatíveis incluem aço-carbono e aço inoxidável (HU *et al.*, 2012; THOMPSON *et al.*, 2013; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016).

3.3.2 Efeitos do biodiesel oxidado

A alteração nas propriedades do biodiesel devido à polimerização leva à formação de gomas, que podem entupir os filtros ou sistemas de injeção veiculares. Além disso, a presença de hidroperóxidos juntamente com o alto nível de ácidos livres, como os ácidos carboxílicos originados da oxidação, pode estimular a corrosão no sistema de combustível. O desempenho do motor pode deteriorar-se devido a essas e outras razões (SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017).

A oxidação do biodiesel também reduz significativamente sua capacidade de fornecer lubrificação. Os peróxidos que são formados durante as primeiras horas de oxidação, podem destruir a estabilidade do filme de adsorção do lubrificante e assim prejudicar o seu desempenho. Durante o processo de oxidação, os ésteres são reconvertidos em diferentes ácidos monocarboxílicos, como o ácido fórmico, o ácido acético e o ácido propiônico, compostos que levam a um aumento no desgaste corrosivo (KREIVAITIS *et al.*, 2013).

Kumar, Varun e Chauhan (2015) enfatizaram que a oxidação do biocombustível é um dos fatores influentes na determinação do desgaste dos componentes do motor. Os resultados, em testes de resistência por 512 h, mostraram a ocorrência de desgaste corrosivo por amostras de B40, em peças como bocal de injeção, pistão e cilindro. O desempenho de peças constituídas de liga de cobre, como buchas, bombas de combustível e rolamentos também pode ser afetado pelo biodiesel oxidado.

Além dos problemas com componentes metálicos, o produto instável da oxidação pode reagir com os elastômeros e afetar gravemente o seu desempenho. Hidroperóxidos e ácidos carboxílicos são relatados para atuar como agentes plastificantes para esses materiais. A mangueira de combustível de borracha nitrílica exposta ao biodiesel oxidado em alta concentração tem sua resistência à tração reduzida causando deformação e rachaduras (CORONADO *et al.*, 2014).

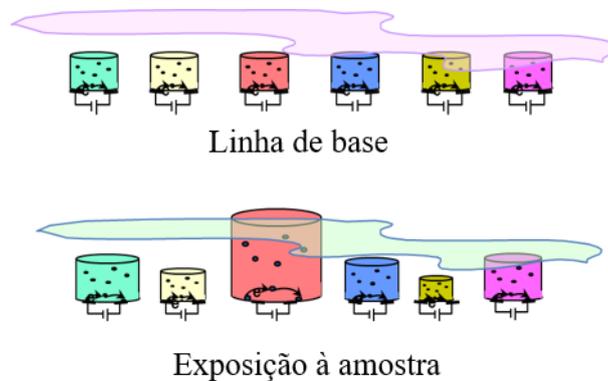
A oxidação do biodiesel altera a composição química desse biocombustível, reduzindo a eficiência da combustão e de sua economia quando comparado ao biodiesel puro e ao petrodiesel. A combustão do biodiesel oxidado emite uma quantidade inferior de monóxido de carbono e fumaça. Esse comportamento deve-se ao fato de que esse biodiesel possui maior concentração de oxigênio e por essa razão realiza uma combustão mais completa. Entretanto, a emissão de NO_x para biodiesel degradado é maior devido ao

elevado teor de produtos oxigenados dissolvidos (PATTAMAPROM; PAKDEE; NGAMJAROEN, 2012).

3.4 Nariz eletrônico

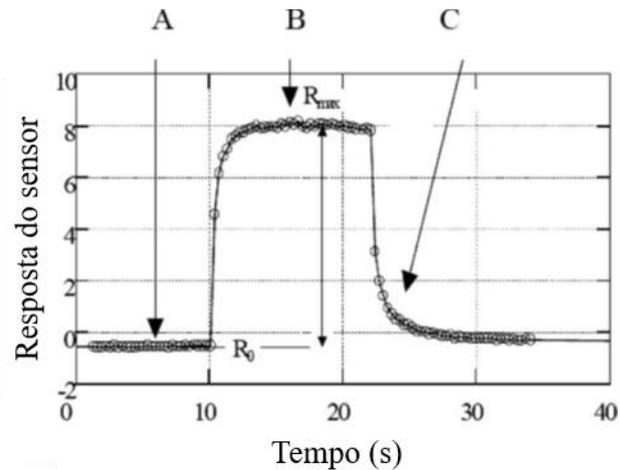
O sensor olfativo artificial, popularmente conhecido como nariz eletrônico (*e-nose*), é um equipamento que mimetiza o sistema olfatório humano, sendo composto por duas partes básicas: os sensores propriamente ditos, que captam sinais elétricos gerados pela absorção ou adsorção de vapores e um sistema de aquisição de dados contendo um conjunto de ferramentas matemáticas e estatísticas que faz a interpretação destes sinais. Os tipos mais comuns de sensores empregados são os dos óxidos metálicos (MOS, da sigla inglesa para *Metal Oxide Sensors*) e a dos polímeros condutores, que modernamente podem ser produzidos de compósitos de polímeros e nanopartículas de carbono. Em ambos os casos, o sensores, ao serem expostos a uma mudança de atmosferas, incham ou encolhem fazendo alterar a resistência elétrica do material, cuja resposta é registrada e interpretada pelo sistema, o que se pode chamar de pós-processamento, uma vez que se extraem os dados já inicialmente processados pelo equipamento para um novo trabalho de identificação externo. Se outro composto for detectado pelo equipamento, as respostas dos sensores serão diferentes (LISBOA; PAGE; GUY, 2009; CASTRO *et al.*, 2011). A Figura 9 esquematiza a mudança do tamanho dos sensores e a Figura 10 mostra a representação gráfica típica dos dados gerada pelo equipamento.

Figura 9 - Sensores do nariz eletrônico ao serem expostos ao odor



Fonte: Adaptado de (LISBOA; PAGE; GUY, 2009).

Figura 10 - Resposta do sensor em função do tempo



Fonte: Adaptado de (GIORDANI *et al.*, 2008).

Nota: A: Linha de base.

B: Exposição à amostra;

C: Purga e atualização do sensor.

A ideia do nariz eletrônico como um sistema inteligente de sensores químicos foi descrita pela primeira vez nos anos 1980, enquanto os primeiros equipamentos comerciais foram desenvolvidos na década seguinte. Inicialmente sua aplicação foi introduzida na área de controle da qualidade de alimentos. Resultados bem sucedidos nesse setor contribuíram para a expansão do uso deste equipamento em demais áreas do conhecimento (MAJCHRZAK *et al.*, 2018). O seu uso na área de biocombustíveis é recente, por isso a literatura é escassa, com trabalhos obtendo de maneira positiva uma classificação qualitativa das amostras estudadas.

Giordani *et al.* (2008) propuseram um método utilizando o nariz eletrônico para classificação de quatro amostras de biodiesel produzidos por diferentes matérias-primas e a determinação da porcentagem de biodiesel em blends com petrodiesel. Os resultados indicaram que o nariz eletrônico foi capaz de reconhecer a origem da amostra através da Análise dos Componentes Principais (PCA) e identificar as amostras BX por meio das Redes Neurais Artificiais (ANN) nas condições estudadas.

Mahmodi, Mostafei e Mirzaee-Ghalen (2019) abordaram a classificação de amostras de biodiesel de diferentes fontes: óleo de canola com metanol e etanol e óleo de milho com metanol e etanol. Esses autores também misturaram o biodiesel produzido com diferentes porcentagens de volume do petrodiesel. Os resultados mostraram maior eficácia utilizando-se o método Máquina de Vetores de Suporte (SVM) na discriminação e classificação do diesel puro e do biodiesel, com precisão superior a 80%.

O nariz eletrônico possui a vantagem de realizar análises de forma direta, sem a exigência de solventes e gases, em curto tempo, além de ser um equipamento de baixo custo, se comparado às técnicas tradicionais, como a cromatografia. No entanto, a análise de processamento dos sinais ainda carece de desenvolvimento, uma vez que, em sua grande maioria, as técnicas usam apenas parte das informações produzidas pelos sensores como dados de entrada. O sucesso da análise no nariz eletrônico está na formulação apropriada do algoritmo de classificação das amostras analisadas. A saída de um sistema multissensorial apresenta um conjunto complexo de dados, exigindo métodos de análise de dados que possam interpretar corretamente o seu significado. (DESHMUKH *et al.*, 2015).

Como os equipamentos modernos possuem vários sensores, as técnicas mais usadas, como Análise de Componentes Principais (PCA, da sigla em inglês) ou Redes Neurais Artificiais conseguem produzir boas respostas qualitativas, uma vez que usam um conjunto de valores como um perfil olfativo da substância em questão. Entretanto, respostas quantitativas já ficam bastante prejudicadas pela perda das informações interpretadas. Por essa razão, softwares e modelos matemáticos estão sendo desenvolvidos para descrever o comportamento da resposta dos sensores olfativos (XU *et al.*, 2016; JIANG, S. *et al.*, 2017, JIANG, X. *et al.* 2017).

Siqueira *et al.* (2018) propuseram um modelo cinético empírico baseado na sorção e no estado precursor capaz de descrever a variação nas resistências elétricas dos sensores olfativos em leituras de amostras caracterizadas de OGR de diferentes fontes. Além disso, uma nova abordagem para modelar seu ruído foi desenvolvida por meio da equação diferencial estocástica. A equação proposta mostrou-se adequada para modelar a variabilidade da resposta dos sensores e esse modelo foi superior às técnicas tradicionais (PCA, ANN e Análise Discriminante) na classificação dos óleos em termos de acidez, viscosidade, densidade, peróxido e cor.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Coleta e caracterização do óleo e gordura residual (OGR)

Seis amostras de OGR provenientes do processo de fritura de alimentos foram obtidas através de um fornecedor local. Uma amostra de óleo de soja comercial Liza™ foi utilizada como padrão de referência ao longo do trabalho. Após a coleta, as amostras foram purificadas por meio de filtração à vácuo para a remoção de impurezas sólidas e resíduos alimentares. A caracterização do OGR envolveu as análises de índice de acidez, peróxido, densidade, viscosidade absoluta, teor de água, composição de ácidos graxos e colorimetria. Essas etapas se mostram importantes para a avaliação da conservação dos óleos, e do procedimento reacional a ser adotado para a conversão dessa matéria-prima em biodiesel.

4.1.1 Índice de acidez

O índice de acidez, por definição é a quantidade de hidróxido de potássio capaz de neutralizar um grama da amostra do óleo, foi determinado conforme a norma. O objetivo dessa análise foi verificar o estado de conservação do óleo, que pode sofrer, com o passar do tempo, um processo de decomposição por hidrólise, oxidação ou fermentação. Essa alteração quase sempre modifica a concentração de íons hidrogênio (H^+) (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

O método consistiu em adicionar 25 mL de uma solução neutra de éter etílico:álcool etílico, na proporção 2:1, a uma massa de 2 g do óleo. Titulou-se em branco e o óleo, em triplicata, com solução padronizada de hidróxido de potássio (KOH), de concentração 0,01 mol/L, utilizando-se fenolftaleína como indicador (AOCS, 2017). Os volumes foram registrados e acidez calculada conforme a Equação (1):

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) \times 56,11 \times C_{\text{base}}}{m_{\text{óleo}}} \quad (1)$$

Em que:

V_{amostra} : volume da solução de KOH utilizado na titulação da amostra (mL);

V_{branco} : volume da solução de KOH utilizado na titulação em branco (mL);

C_{base} : concentração da solução de hidróxido de potássio (mol/L);

$m_{\text{óleo}}$: massa da amostra de óleo (g).

4.1.2 Índice de peróxido

O índice de peróxido fornece o grau de oxidação apresentado pela gordura ou pelo óleo. É medida pela quantidade de peróxidos (expressa em miliequivalente de oxigênio ativo por quilograma da amostra) que causam a oxidação do iodeto de potássio (AOCS, 2017).

Pesou-se 5 g do óleo, que foram dissolvidos em 30 mL de uma solução de 3:2 de ácido acético:clorofórmio. Em seguida, foi adicionado 0,5 mL de uma solução saturada com corpo de fundo de iodeto de potássio, dando início a uma reação. A amostra foi levada a um local em ausência de luz e após 1 minuto, adicionou-se 30 mL de água destilada. A titulação foi realizada com solução padronizada de tiosulfato de sódio de concentração 0,01 mol/L utilizando o amido como indicador. A titulação com o óleo foi realizada em triplicata, além da realização da análise em branco. Os volumes de tiosulfato foram registrados e o índice de peróxido calculado através da Equação (2):

$$\text{Índice de Peróxido} = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) \times V_{\text{tiosulfato}} \times 1000}{m_{\text{óleo}}} \quad (2)$$

Em que:

V_{amostra} : volume da solução de tiosulfato utilizado na titulação da amostra (mL);

V_{branco} : volume da solução de tiosulfato utilizado na titulação em branco (mL);

$C_{\text{tiosulfato}}$: concentração da solução de tiosulfato de sódio (mol/L);

$m_{\text{óleo}}$: massa da amostra de óleo (g).

4.1.3 Determinação de densidade e viscosidade

A viscosidade absoluta foi medida em função da taxa de deformação e seus valores fornecidos pelo viscosímetro Brookfield Modelo LVDVIII (Brookfield Viscometers Ltd) empregando-se o cone CP 42, à temperatura de 40 °C, e volume de 2,0 mL de amostra.

Os valores de densidade foram determinados com o auxílio do densímetro digital portátil Modelo DMA 35N EX, marca Anton Paar, à temperatura de 20°C. Utilizou-se 2,0

mL de amostra. A viscosidade cinemática foi obtida a partir da razão entre a viscosidade absoluta e a densidade.

4.1.4 Teor de água

O teor de água dos óleos foi determinado por meio do titulador coulométrico automático Karl Fischer Koehler AKF5000, conforme a norma ASTM D6304-16e1. As análises foram realizadas em triplicata.

4.1.5 Composição de ácidos graxos

A composição em ácidos graxos da matéria-prima foi determinada como éster metílico de ácido graxo (FAME) empregando o cromatógrafo em fase gasosa Varian CP 380 equipado com auto injetor (CP 8410) e detector de ionização por chama (FID). A coluna capilar TR™-FAME utilizada possui 30 m de comprimento; 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme. O gás nitrogênio foi utilizado como fase móvel com uma vazão de 1,0 mL/min e injeção de amostra de 1 µL. A temperatura do detector foi mantida em 250°C e a do injetor em 200°C. A temperatura da coluna inicialmente foi mantida a 50°C por 1 min e aquecida para 150°C a 15°C/min, elevada a 180°C a 2°C/min e em seguida a 250°C a 15°C/min, permanecendo nessas condições por 5 minutos (CARVALHO *et al.*, 2017).

4.1.6 Colorimetria

O equipamento para a determinação da cor é o colorímetro ColorQuest XE da Hunter Lab (Figura 11). O equipamento faz a leitura por transmitância total, e inclui tanto a luz que atravessa quanto a que é desviada pelo líquido, na região do espectro de luz entre 400-700 nm. O meio analisado foi adicionado em uma cubeta de 10 mm de passo óptico, com cerca de 30 mL de amostra. Esse equipamento foi calibrado para fonte de luz D65 e ângulo de observação de 10° (D65/10) e todas as leituras foram realizadas em triplicata.

Para essa avaliação, o sistema CIELAB foi o utilizado, por ser o mais recomendado para grande parte das aplicações industriais e ter como característica linearizar as diferenças de cores e se aproximar ao espectro perceptível ao olho humano (SANT'ANNA *et al.*, 2013). Esse sistema baseia-se em três coordenadas: L*, a* e b*, O

índice L^* refere-se a luminosidade variando de preto ($L^*=0$) ao branco ($L^*=100$). As medidas a^* e b^* variam de -128 a 127, sendo que a primeira indica variação do verde (valores negativos) ao vermelho (valores positivos). O índice b^* apresenta variações de azul (valores negativos) ao amarelo (valores positivos) (BORGES *et al.*, 2016).

Figura 11 - Colorímetro

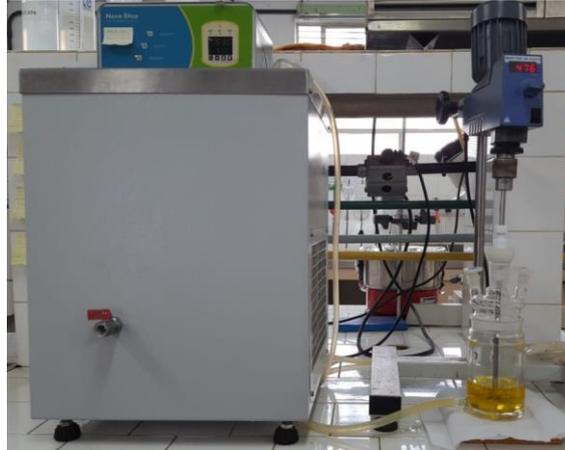


Fonte: Próprio autor.

4.2 Síntese e purificação do biodiesel

Considerando os valores do índice de acidez, a metodologia empregada neste trabalho foi a transesterificação do óleo com etanol (razão molar álcool:OGR 9:1), utilizando hidróxido de potássio como catalisador (1% m/m em relação a matéria-prima oleaginosa), que foi previamente dissolvido no álcool. A reação foi realizada durante 2h em um reator batelada encamisado (Figura 12) a 60°C e sob agitação mecânica constante de 500 rpm. Após o término da reação, os produtos foram transferidos para um funil de separação à 60°C para separação do biodiesel (fase superior) e glicerol (fase inferior). O controle da lavagem foi realizado a partir da verificação do pH da água residual, que garante também a retirada do catalisador. A Figura 13 mostra a evolução do biodiesel ao longo de sucessivas lavagens. Em seguida, o biodiesel foi submetido por 40 minutos ao processo de evaporação rotativa a 80°C e à secagem com sulfato de sódio anidro sob agitação (SIQUEIRA *et al.*, 2019).

Figura 12 - Aparato experimental da reação de produção do biodiesel



Fonte: Próprio autor.

Figura 13 - Evolução da separação do biodiesel e do glicerol



Fonte: Próprio autor.

4.3 Caracterização do biodiesel

O biodiesel foi caracterizado em termos de índice de acidez, cor, densidade e viscosidade conforme citado no item 4.1. Além disso, também foi obtido o teor de ésteres e o índice de iodo. Todas as análises foram realizadas com amostras de biodiesel recém-produzidas como naquelas em armazenamento.

4.3.1 Teor de ésteres

Para ser considerado biodiesel, o teor de éster do produto da transesterificação deve ser de no mínimo 96,5% (ANP, 2019). Os teores de ésteres dos produtos da reação de transesterificação foram obtidos por Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN^1H)

com espectrômetro Varian, modelo Mercury-300 MHz. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3) da Merck.

A conversão do triglicerídeo foi determinada com base nos dados gerados pelo RMN, utilizando o método validado por Paiva *et al.* (2013), que se baseia no uso da Equação (3) em que são utilizadas as integrais dos sinais presentes na região entre 4,05 e 4,35 ppm.

$$\%EE = [(Ac_4 \times 8)/A_{dd+ee}] \times 100 \quad (3)$$

Em que:

%EE: porcentagem de ésteres etílicos;

Ac₄: área do componente c4. Esse valor é obtido através da integração do pico a 4,08 ppm;

A_{dd+ee}: área total do sinal entre 4,35 e 4,05 ppm.

4.3.2 Índice de iodo

O índice de iodo é uma análise titulométrica indireta e tem como objetivo determinar o grau de instauração dos ésteres presentes no biodiesel. O resultado desta análise é expresso como grama de iodo que reagem com as instaurações em 100 g de amostra. (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Inicialmente foram preparadas duas soluções alcoólicas de volumes iguais. Uma delas contendo 5% m/v de iodo sólido dissolvido e a outra contendo 6% m/v cloreto de mercúrio totalmente dissolvido. Essas soluções foram misturadas, formando uma única solução, utilizada antes da titulação. A solução iodo:cloreto de mercúrio somente pôde ser utilizada entre 12 e 24 horas após sua preparação, e preservada em local protegido da luz.

Para a titulação, pesou-se 0,25 g de biodiesel, que foram dissolvidos com 10 mL de clorofórmio e 20 mL da solução de iodo:cloreto de mercúrio. A amostra foi levada a um local com ausência de luz e após 1 hora, adicionou-se 100 mL de água e 10 mL de uma solução de iodeto de potássio 15% m/v. A titulação foi realizada com solução padronizada de tiosulfato de sódio de concentração 0,1 mol/L utilizando o amido como indicador. A titulação com o óleo foi realizada em triplicata, além da realização da análise em branco (DANTAS *et al.*, 2011). Os volumes de tiosulfato foram registrados e o índice de peróxido calculado através da Equação (4).

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}}) \times 253,8 \times C_{\text{tiossulfato}} \times 0,1}{2 \times m_{\text{amostra}}} \quad (4)$$

Em que:

V_{amostra} : volume da solução de tiosulfato utilizado na titulação da amostra (mL);

V_{branco} : volume da solução de tiosulfato utilizado na titulação em branco (mL);

$C_{\text{tiossulfato}}$: concentração da solução de tiosulfato de sódio (mol/L);

m_{amostra} : massa da amostra de óleo (g).

4.4 Obtenção do perfil olfativo

O perfil olfativo das amostras de biodiesel recém-produzidas e armazenadas foi obtido através do nariz eletrônico modelo Cyranose 320 da empresa Smiths Detection, mostrado na Figura 14. A medida é baseada na variação das resistências elétricas de 32 sensores quando expostos a um vapor, os sensores deste aparelho são do tipo compósitos polímero condutor + nanopartículas de carbono. Cada amostra de biodiesel foi dividida em 10 alíquotas iguais, de aproximadamente 4 mL, para frascos apropriados para a leitura no nariz eletrônico, para a realização de 10 replicatas, criando um espaço amostral representativo para cada espécie. Portanto, para cada amostra foram obtidos 10 perfis olfativos. Para a realização das análises, todas as amostras foram estabilizadas a 23°C para que fosse alcançado o equilíbrio líquido-vapor dentro dos frascos apropriados. O equipamento foi configurado para 20 s de leitura de cada amostra interposto de 10 s para formação de linha de base e 35 s de purga de gases e atualização dos sensores.

Figura 14 - Nariz eletrônico



Fonte: Próprio autor.

4.4.1 Análise estatística

A fim de prever quantitativamente a estabilidade oxidativa do biodiesel, duas metodologias foram aplicadas com o uso dos *softwares* R versão 3.5 e o Minitab versão 18. Em ambas, o nível de significância utilizado foi de 10% e o Teste de Anderson-Darling foi aplicado para avaliar a normalidade dos resíduos dos dados do modelo de regressão.

A primeira metodologia trata da aplicação de Análise de Componentes Principais (PCA) aos valores máximos da resposta de cada um dos 32 sensores do nariz eletrônico, seguida pela Análise de Regressão Linear Múltipla. Essa técnica é comumente empregada para a análise do perfil olfativo e recomendada pelo fabricante do equipamento, enquanto a análise de regressão linear múltipla é a técnica mais conhecida para prever dados quantitativos (GIORDANI *et al.*, 2008; MILDNER-SZKUDLARZ; JELEŃ, 2008; WEN *et al.*, 2019; ALI *et al.*, 2020).

A segunda análise é baseada na aplicação da equação diferencial estocástica descrita por Siqueira *et al.* (2018). Esse modelo utiliza o comportamento médio e a variabilidade do sinal obtido pelo *e-nose* durante a sorção e a dessorção dos vapores emanados do biodiesel é parametrizado com cinco parâmetros, conforme mostra a Equação (5):

$$dX_t = \left(a + \frac{bk}{e^{kt}} \right) dt + \frac{c}{(t+1)^p} dW_t \quad (5)$$

Nessa modelagem, a informação da curva de cada perfil olfativo é representada através de 5 parâmetros (a, b, k, c, p), todos dependentes de X_t , que é a medida do sinal da variabilidade da resistência dos sensores no tempo t , em minutos. O parâmetro W_t representa o movimento Browniano para modelar o ruído do sinal. Além disso, a combinação dos parâmetros ($a + bk$) é proporcional à concentração de material volátil na região dos sítios ativos dos sensores.

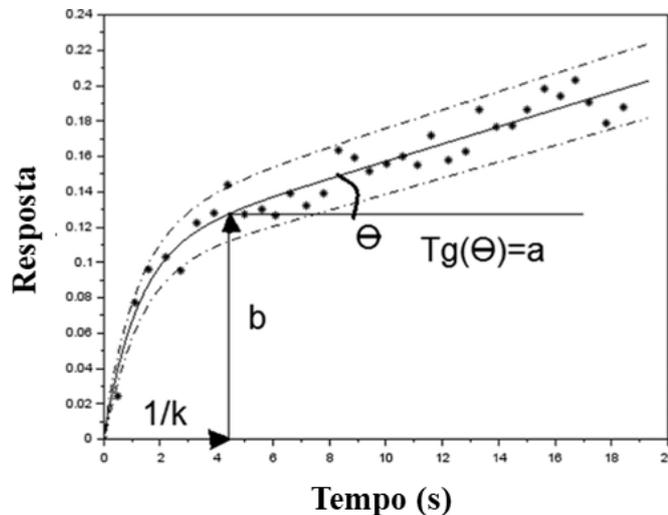
Geralmente, a análise clássica do nariz eletrônico baseia-se em utilizar a máxima variação da resistência elétrica dos sensores no momento da aquisição do sinal. Quando o sinal se estabiliza, essa medida fica perfeitamente definida, entretanto, é possível que não ocorra essa estabilização, de forma que a definição deste valor máximo passa a ser arbitrária, como por exemplo, a média dos pontos a partir de um certo instante de tempo da aquisição do sinal. Um outro problema é o ruído do sinal, que dificulta a obtenção deste

valor máximo. Por outro lado, o parâmetro b representa uma estimativa para o incremento máximo do sinal do *e-nose*. Dessa forma, pela análise clássica, o parâmetro b somente foi utilizado na análise de componentes principais aplicado em um conjunto de 32 sensores do nariz eletrônico (SIQUEIRA *et al.*, 2018).

O parâmetro $1/k$ indica o tempo requerido para o sinal atingir o início do patamar da curva. A variável a está relacionada com a inclinação e b é a altura no início desse patamar. Os parâmetros c e p são relativos ao limite dos intervalos de 95% de confiança para as medidas do nariz eletrônico considerando que quanto maior o valor de p , menor é a variabilidade do sinal (SIQUEIRA *et al.*, 2018).

A Figura 15 ilustra a aplicação dos parâmetros do modelo estocástico no sinal do nariz eletrônico. A variação desse sinal pode ser descrita por uma curva média (linha sólida), em que há um rápido crescimento seguido de um patamar. As tracejadas indicam o limite dos intervalos de confiança.

Figura 15 - Comportamento típico de um sinal do nariz eletrônico



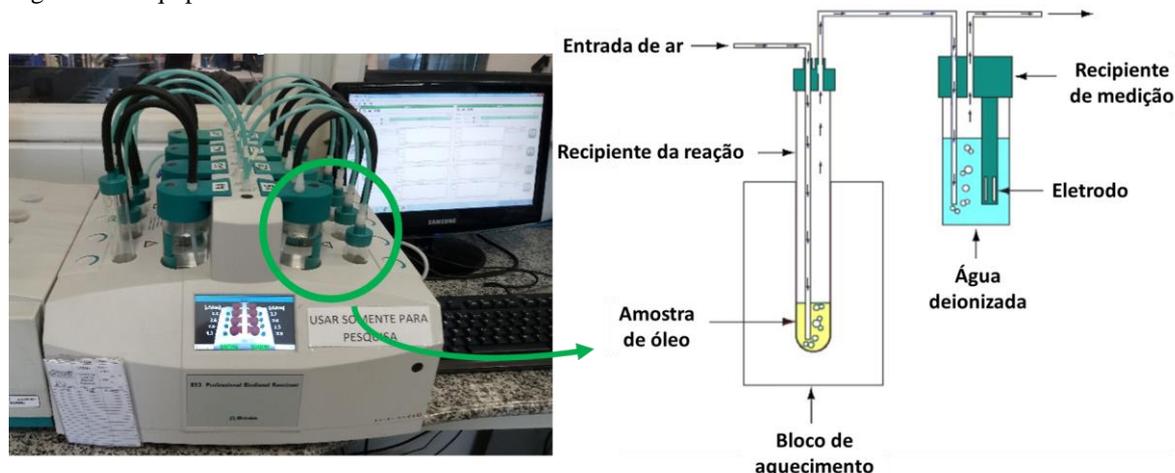
Fonte: Adaptado de (SIQUEIRA *et al.*, 2019).

4.5 Estabilidade oxidativa

O método Rancimat foi o adotado neste projeto para determinação da estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel recém-produzidas e armazenadas. Essa metodologia é oficialmente aceita pela ANP e por grande parte das normas internacionais, como a EN 14112 (SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016). A Figura 16 apresenta o equipamento utilizado nesse estudo, trata-se do 873 Professional Biodiesel Rancimat, marca Methrom, cujo

funcionamento se dá através da aceleração do processo de oxidação do biodiesel, pela ação da temperatura e do oxigênio do ar atmosférico.

Figura 16 - Equipamento Rancimat.



Fonte: Adaptado de (JAIN; SHARMA, 2010).

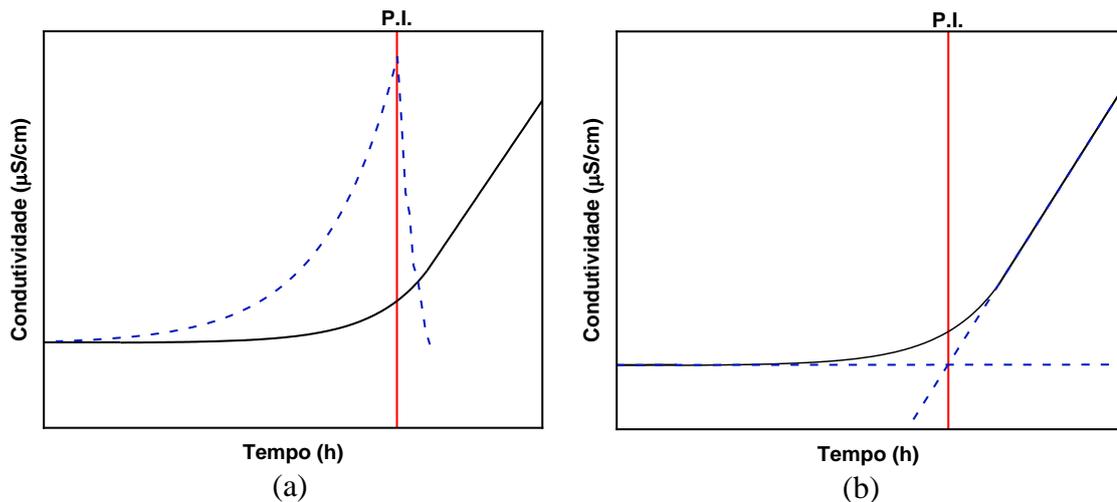
A metodologia baseia-se em um estudo de degradação acelerada proposto inicialmente por Hadorn e Zurcher, o qual consiste em expor 3,0 g de amostra em tubo de ensaio inserido em um bloco aquecedor sob um fluxo de ar (10 L/h) a 110°C. A corrente de ar purificado conduz os vapores liberados durante esse processo para um recipiente contendo 50 mL de água deionizada dotado de um eletrodo medidor de condutividade elétrica (PULLEN; SAEED, 2012; FOCKE; WESTHUIZEN; OOSTHUYSEN, 2016).

Os compostos orgânicos voláteis de baixo peso molecular produzidos durante o processo de degradação são absorvidos pela água e aumentam sua condutividade, que é registrada pelo *software*, sendo obtida uma curva em função do tempo. O índice de estabilidade oxidativa (ou período de indução – P.I.) é definido como o tempo necessário para que a condutividade aumente repentinamente, por consequência da detecção destes compostos, representando o início da etapa de terminação. Valores maiores indicam alta resistência aos processos oxidativos (BÄR *et al.*, 2018).

O cálculo é realizado automaticamente pelo *software* a partir do ponto de máximo da segunda derivada da curva de condutibilidade (gráfico (a) da Figura 17). Para valores próximos de zero, o cálculo foi realizado manualmente obtendo-se o ponto de inflexão da curva, no qual há a intersecção de duas tangentes, como mostra o gráfico (b) Figura 17. Os testes foram realizados, pelo menos, em duplicata (FOCKE; WESTHUIZEN; OOSTHUYSEN, 2016).

As análises de estabilidade oxidativa foram realizadas paralelamente em laboratório de duas instituições: no Laboratório de Corrosão e Degradação do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), unidade de pesquisa vinculada ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicações (MCTIC), localizado no Rio de Janeiro-RJ e no Laboratório Multi Usuário de Bioquímica e Análise Instrumental da ESALQ-USP.

Figura 17 - Curva da condutividade versus tempo durante teste Rancimat



Fonte: Adaptado de (FOCKE; WESTHUIZEN; OOSTHUYSEN, 2016).

Nota: (a) Método da segunda derivada;

(b) Método da intersecção de tangentes.

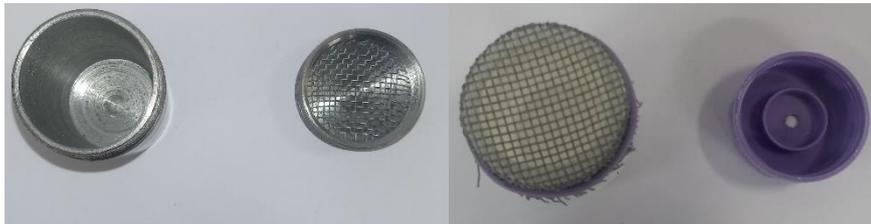
4.6 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia da região do infravermelho (IV) é uma técnica fácil, simples e rápida para análise de amostras. A análise dos picos característicos fornece informações importantes a respeito das funções orgânicas presentes na amostra. As reações de degradação provocam mudanças químicas consideráveis nas moléculas, que podem ser visualizadas no espectro do IV. As amostras foram analisadas em um espectrômetro de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) modelo Frontier marca Perkin Elmer. Os espectros na região do FTIR foram registrados na região do infravermelho vibracional, com número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} .

4.7 Armazenamento do biodiesel

O biodiesel produzido foi homogeneizado e distribuído em alíquotas iguais e transferidos em frascos de aço-carbono AISI 1020 e de polietileno de alta densidade (PEAD) de aproximadamente 60 mL, cujas tampas possuem uma proteção de nylon, que impede a entrada de materiais grosseiros. A Figura 18 mostra os frascos de armazenamento. A escolha desses materiais se deve por estes serem os dois mais comuns no armazenamento deste combustível (CHANDRAN, 2020). Metade das amostras de cada material foi armazenada em temperatura ambiente, enquanto a outra foi estocada à 43°C em degradação acelerada, conforme a norma ASTM D4625-14, durante 30 e 60 dias. No total foram oito condições de armazenamento para cada biodiesel produzido. A temperatura e a umidade foram registradas. As amostras foram abertas na medida da necessidade de se realizar as análises citadas nos períodos pré-determinados.

Figura 18 - Frascos utilizados para armazenamento biodiesel



Fonte: Próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise do OGR

As análises das amostras de OGR estudadas neste trabalho foram realizadas através de algumas medidas descritivas, cujo resultado pode ser visto na Tabela 4. A fim de comparar estes resultados obtidos, optou-se por utilizar uma amostra de óleo de soja refinado (OS), cujas medidas também são apresentadas. Os resultados completos dessas análises são apresentados no Apêndice A.

Tabela 4 - Resultados da caracterização dos óleos utilizados

Parâmetro		OGR	OS
Índice de Acidez (mg base/g óleo)		0,44 ± 0,03	0,36
Índice de Peróxido (mEq/kg óleo)		47,88 ± 3,03	3,33
Teor de água (ppm)		484,33 ± 36,97	369,50
Densidade (g/cm ³)		0,90 ± 0,02	0,92
Visc. cinem. (mm ² /s)		37,66 ± 1,10	32,60
Colorimetria	L*	43,45 ± 3,46	72,85
	a*	-0,63 ± 0,59	23,41
	b*	26,13 ± 2,70	13,90
Estabilidade oxidativa (h)		2,60 ± 0,27	6,04
Composição de Ácidos Graxos (%)	C16	13,36 ± 0,15	12,94
	C18	4,14 ± 0,09	3,74
	C18:1	26,69 ± 0,50	20,23
	C18:2	51,14 ± 0,23	57,84
	C18:3	4,68 ± 0,26	5,25

Fonte: Próprio autor.

Em relação ao índice de acidez, as amostras de OGR apresentaram valores maiores que o óleo de soja, entre 0,37 e 0,52 mg KOH/g óleo, pois o processo de fritura acarretou aumento de ácidos graxos livres. Esses resultados foram compatíveis ao descrito

pela literatura (FELIZARDO *et al.*, 2006). Segundo Phan e Phan (2008), acidez superior a 1 mg KOH/g óleo pode acarretar em desativação do catalisador alcalino e levar à formação de sabões.

Os valores obtidos para o índice de peróxido das amostras de OGR estavam na faixa de 37,3 a 51,0 mEq/kg óleo e 14 vezes superior ao óleo de soja. A estabilidade oxidativa do óleo de fritura variou entre 3,58 e 1,52 h, valor correspondente a 43% do tempo de indução do óleo de soja. Essas duas propriedades indicaram que as amostras de OGR sofreram considerável degradação oxidativa, devido às suas condições de uso e de armazenamento. Além disso, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) recomenda que, para o uso alimentício, óleo de fritura possua peróxido inferior a 10 mEq/kg óleo. Portanto, o OGR deste trabalho não poderia ser utilizado para o processo de preparação de alimentos, reforçando a necessidade de sua reciclagem (BRASIL, 2005b).

A densidade não variou de forma significativa entre as duas categorias de óleos utilizadas, enquanto a viscosidade média do OGR foi 15% superior ao óleo de soja. Esse valor é coerente pelo fato de óleo ao ser submetido ao processo de fritura tem sua viscosidade incrementada pela formação de novos compostos. Segundo Cordero-Ravelo e Schallenberg-Rodriguez (2018) a viscosidade do óleo recomendada para transesterificação alcalina deve ser inferior a 38,46 mm²/s. Uma das alíquotas de OGR se apresentou como *outlier*, obtendo uma densidade 13% menor que a média, o que, conseqüentemente, influenciou na viscosidade cinemática, sendo essa a única superior ao valor recomendado pela literatura. Porém durante a síntese não foi observada nenhuma dificuldade quando comparada às demais, indicando a possibilidade de erro experimental nessa análise específica.

O teor de água apresentou, conforme esperado, maior valor para o OGR, oscilando entre 426 e 655 ppm. Esses valores foram inferiores ao limite máximo recomendado por Canakci e Gerpen (1999) para produção de biodiesel pela via alcalina, que é de 1000 ppm. A presença, mesmo que pequena, de água deve ser minimizada por processos de secagem, pois favorece a formação de ácidos graxos livres e reações paralelas no processo de transesterificação, diminuindo o rendimento da reação (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

Em relação à colorimetria, verificou-se uma diferença expressiva nas três variáveis do sistema CIELAB. A coordenada L* indicou a tendência ao escuro do OGR enquanto OS tende ao branco. O índice a* sinalizou que o óleo de soja apresentou uma variação ao vermelho sendo neutro para o OGR. A coordenada b* mostrou uma inclinação

maior ao amarelo por parte do óleo residual. Esses resultados mostraram que as mudanças físico-químicas da fritura influenciaram a cor do óleo, entretanto, todos resultados estão dentro da faixa registrada pela literatura (SIQUEIRA *et al.*, 2019).

A análise de composição em ácidos graxos é importante para determinar a origem do OGR coletado, pois essa propriedade pode variar consideravelmente, dependendo do óleo ou da gordura utilizada (PULLEN; SAEED, 2012). Além disso, a escolha da rota tecnológica de produção e algumas características do biodiesel são influenciadas pela matéria-prima utilizada. Os dados da Tabela 4 mostraram que o OGR utilizado apresentou baixa variabilidade de composição entre si e se assemelha ao óleo de soja referência, cujos valores são próximos ao encontrado na literatura (Tabela 3). As diferenças mais evidentes nas moléculas insaturadas, podem ser explicadas pela quebra das ligações durante o processo químico de fritura (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2004).

5.2 Análises do biodiesel recém-produzido

As amostras de biodiesel foram analisadas após sua produção com o objetivo de verificar se os parâmetros estabelecidos pelas normas vigentes foram alcançados. Esses resultados, além de informar sobre a qualidade do processo de produção do biodiesel, também foram utilizados como referência para as amostras em estocagem. A Tabela 5 mostra a apuração destas análises, cujo resultado foi tratado através de algumas medidas descritivas. Para fins comparativos, são apresentados separadamente as propriedades do biodiesel proveniente do óleo de soja refinado (BD-OS). Os resultados completos das análises são apresentados no Apêndice B.

O índice de acidez encontrado para o biodiesel produzido a partir de fonte residual (BD-OGR) e do óleo de soja refinado apresentou baixa variância oscilando entre 0,21 e 0,34 mg KOH/g biodiesel, sendo que todos estão abaixo do limite máximo exigido pela ANP, que é de 0,5 mg KOH/g de biodiesel. Altos índices de ácidos graxos livres podem causar, dentre outros problemas, a corrosão do motor e outros componentes (BASHIR *et al.*, 2018).

O índice de iodo indica a concentração de insaturações nas moléculas de ésteres etílicos. Uma alta concentração pode indicar uma tendência maior de oxidação. Todas as amostras estavam dentro da especificação da EN 14214, única norma a prever um limite máximo, que é de 120 g I₂/100 mL óleo. Os valores oscilaram entre 101,68 e 114,82 g I₂/100 mL óleo para o biodiesel de óleo residual. Verificou-se que o biodiesel de soja

refinada apresentou um índice 4 % superior, em média. Isso pode ser explicado pelo OGR ter sido submetido ao processo de fritura, que pode acarretar reações sobre as insaturações das moléculas do óleo.

Tabela 5 - Análises do biodiesel recém-produzido

Parâmetro	BD-OGR	BD-OS
Índice de Acidez (mg base/g óleo)	0,26 ± 0,02	0,22
Índice de Iodo (g I ₂ /100 mL óleo)	107,74 ± 2,55	112,00
Teor de ésteres (%)	97,77 ± 0,57	99,00
Densidade (g/cm ³)	0,88 ± 0,00	0,88
Visc. cinem. (mm ² /s)	4,97 ± 0,04	4,71
Teor de água (ppm)	278,31 ± 48,71	399,50
Colorimetria	L*	39,48 ± 0,21
	a*	-0,20 ± 0,09
	b*	21,71 ± 0,69
Estabilidade Oxidativa (h)	5,20 ± 0,62	6,22

Fonte: Próprio autor.

O teor de ésteres é uma propriedade essencial para avaliação da conversão dos óleos em biodiesel. Segundo a ANP, esse percentual deve ser de, no mínimo, 96,5%. Apenas uma das amostras de biodiesel (teor de éster 95,6%), sendo esta proveniente de OGR, não alcançou essa especificação, o que reduziu o valor médio do BD-OGR em comparação ao BD-OS.

Não foi observada variação significativa nos valores de densidade entre todas as amostras de biodiesel, cujos valores estão entre 0,85 a 0,90 g/cm³, faixa recomendada pela ANP. Para a viscosidade do BD-OGR observou-se uma variação pequena entre 4,89 e 5,06 mm²/s, com todas as amostras adequadas, segundo a norma brasileira, que exige entre 3,0 e 6,0 mm²/s. Uma viscosidade reduzida confirma o alto teor de ésteres e favorece o desempenho de injeção e do motor (USMANOV *et al.*, 2015). O BD-OS também se mostrou adequado, com viscosidade 5% inferior, o que confirmou a maior concentração de ésteres.

O teor de água variou de 196 a 491 ppm para as amostras de biodiesel proveniente de OGR, sendo que para a maioria delas esse índice foi inferior ao biodiesel proveniente do

óleo refinado. Considerando as recomendações da ANP (limite máximo de 200 ppm), 33% das amostras produzidas por OGR, além do BD-OS, se mostraram adequadas. Todo o biodiesel produzido é compatível à norma EN 14214, vigente na União Europeia, cujo teor máximo é de 500 ppm.

Em relação às variáveis colorimétricas, ambas amostras apresentaram tendência à cor escura maior que suas respectivas matérias-primas e baixa influência da coordenada a^* na cor, não evidenciando tendência ao vermelho ou verde. O índice b^* foi mais intenso no biodiesel residual e um fator que pode explicar este comportamento é o fato de que seus óleos já possuíam um maior valor, quando comparados ao óleo de soja refinado.

A estabilidade oxidativa oscilou entre 3,52 h e 7,74 h para o BD-OGR. Mesmo apresentando pequena variação da composição da matéria-prima residual, a estabilidade apresentou diferenças consideráveis. Somente uma amostra apresentou estabilidade maior que o obtido pelo biodiesel de soja refinada. Isso pode ser explicado pela diferença de qualidade das matérias-primas utilizadas. Segundo a ANP, o biodiesel produzido deve apresentar estabilidade superior a 12 h, porém considerando-se o uso de antioxidante, que não foi utilizado neste estudo. Existe uma dificuldade em se alcançar maiores valores de estabilidade para o B100 oriundo de OGR e óleo de soja sem a adição de aditivos (BHARTI; SINGH, 2020). Entretanto, todas as amostras estão de acordo com as normas da ASTM, às quais recomendam um período de indução mínimo de 3 h.

5.3 Análise do biodiesel armazenado

A análise do biodiesel após seu período de armazenamento é importante para a compreensão do comportamento das propriedades físico-químicas e da estabilidade oxidativa em cada condição estudada (KUMAR, 2017). Durante o período de armazenagem, as condições ambiente registram oscilações entre 20,8 e 28,6°C na temperatura e 34 a 70% de umidade relativa do ar.

Os resultados destas análises são apresentados por meio de análises descritivas para o biodiesel armazenado em recipiente de PEAD (Tabela 6) e aço-carbono AISI 1020 sob as condições de tempo e temperatura estudadas são apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente. O Apêndice B inclui os resultados completos de cada amostra estudada.

Tabela 6 - Análise do biodiesel armazenado em frascos de PEAD

Parâmetro	Estocagem em condição ambiente				Estocagem a 43°C				
	30 dias		60 dias		30 dias		60 dias		
	BD-OGR	BD-OS	BD-OGR	BD-OS	BD-OGR	BD-OS	BD-OGR	BD-OS	
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,36 ± 0,04	0,28	0,43 ± 0,04	0,31	0,59 ± 0,07	0,70	1,00 ± 0,07	0,91	
Índice de iodo (g I ₂ /100 mL óleo)	109,68 ± 2,35	111,39	108,22 ± 2,17	112,73	107,52 ± 1,57	110,62	102,58 ± 1,87	104,03	
Teor de água (ppm)	482,00 ± 89,86	808,00	544,42 ± 74,02	745,00	719,61 ± 307,23	1603,50	499,47 ± 80,88	942,00	
Densidade (g/cm ³)	0,88 ± 0,00	0,88	0,88 ± 0,00	0,88	0,88 ± 0,00	0,88	0,88 ± 0,00	0,88	
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	5,05 ± 0,04	4,81	5,03 ± 0,04	4,97	5,13 ± 0,05	4,83	5,23 ± 0,05	5,47	
Colorimetria	L*	40,17 ± 0,34	44,83	45,40 ± 5,84	41,58	39,78 ± 0,18	42,54	45,26 ± 5,94	39,55
	a*	-0,13 ± 0,19	0,30	3,70 ± 3,61	0,91	0,34 ± 0,31	-0,16	4,72 ± 4,10	1,58
	b*	20,00 ± 0,47	13,24	20,21 ± 0,98	11,42	20,87 ± 1,57	13,20	24,69 ± 3,75	19,70
Estabilidade oxidativa (h)	2,97 ± 0,33	2,85	1,81 ± 0,48	0,94	1,53 ± 0,18	1,68	0,68 ± 0,18	1,01	

Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 - Análise do biodiesel armazenado em frascos de aço-carbono AISI 1020

Parâmetro	Estocagem em condição ambiente				Estocagem a 43°C				
	30 dias		60 dias		30 dias		60 dias		
	BD-OGR	BD-OS	BD-OGR	BD-OS	BD-OGR	BD-OS	BD-OGR	BD-OS	
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,38 ± 0,03	0,28	0,50 ± 0,07	0,37	0,68 ± 0,07	0,75	1,24 ± 0,04	1,14	
Índice de iodo (g I ₂ /100 mL óleo)	109,03 ± 2,54	114,13	105,92 ± 1,76	113,30	105,87 ± 2,75	107,22	98,66 ± 2,97	102,02	
Teor de água (ppm)	460,06 ± 86,41	748,33	540,42 ± 70,49	2206,00	556,92 ± 95,74	1396,00	699,22 ± 83,66	1121,50	
Densidade (g/cm ³)	0,88 ± 0,00	0,88	0,88 ± 0,01	0,88	0,88 ± 0,00	0,89	0,89 ± 0,00	0,89	
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	5,08 ± 0,04	4,75	5,15 ± 0,05	5,03	5,14 ± 0,05	5,62	5,71 ± 0,08	5,97	
Colorimetria	L*	39,59 ± 0,73	41,97	43,80 ± 5,56	40,03	39,15 ± 0,36	45,65	46,56 ± 5,22	40,78
	a*	2,12 ± 0,71	0,53	6,18 ± 3,19	2,26	1,90 ± 0,26	-0,16	2,79 ± 3,45	-0,19
	b*	26,50 ± 2,17	11,50	27,84 ± 1,90	20,29	25,36 ± 0,89	9,67	17,20 ± 1,41	13,66
Estabilidade Oxidativa (h)	0,69 ± 0,15	1,14	0,53 ± 0,13	0,55	0,47 ± 0,14	0,10	0,57 ± 0,44	0,13	

Fonte: Próprio autor.

Verificou-se que o índice de acidez aumentou para todas as amostras armazenadas, sendo o incremento maior para aquelas que ficaram em maior tempo e temperatura. Isso se justifica pelas reações de hidrólise que ocorrem durante o processo de degradação do éster, formando ácidos graxos livres. Em média, para todas as condições estudadas, o BD-OS apresentou menores valores por ter uma acidez inicial inferior ao do BD-OGR. Todas as amostras passados 30 dias em temperatura ambiente estavam com especificação dentro do permitido pela ANP, enquanto 65% se mostraram inadequadas após este período sob aquecimento. Após 60 dias, 35% das amostras, todas em condição ambiente se adequaram à norma nacional. Em relação ao material, índices mais elevados foram verificados para materiais armazenados em frascos de aço.

O índice de iodo apresentou, em média, ligeira redução ao decorrer do tempo e com o aumento de temperatura. Essa variação foi mais expressiva para amostras em armazenamento nos frascos de aço após 60 dias, indicando uma redução da concentração de ésteres insaturados após reações com oxigênio molecular. Porém, apesar de quantificar insaturações, esse parâmetro não identifica a natureza e a localização delas, considerando-as igualmente reativas. Esse fator torna mais difícil uma correlação entre a estabilidade oxidativa e o índice de iodo (BOUAID; MARTINEZ; ARACIL, 2007).

Não se observou variação significativa da densidade em nenhuma das condições estudadas. Em relação à viscosidade cinemática foi observado um aumento mais expressivo para as amostras em condições de degradação acelerada após 60 dias de armazenamento, sendo maior em frascos de aço-carbono. Nas demais condições não foi possível visualizar uma relação entre as condições de armazenamento e a viscosidade. Trabalhos anteriores indicam que a degradação tem pouco impacto sobre essas duas propriedades físicas (CAVALCANTI *et al.*, 2019). A literatura destaca que a alteração desses parâmetros está relacionada com a formação de produtos pesados (gomas e polímeros) e ácidos graxos (BERRIOS *et al.*, 2012). Considerando a norma da ANP, apenas uma das amostras em armazenamento apresentou viscosidade fora da faixa recomendada, que é de 3,0 a 6,0 mm²/s.

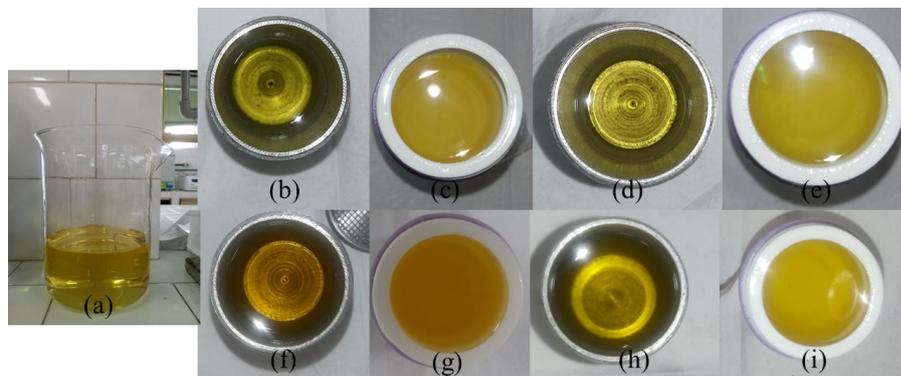
O teor de água aumentou ao longo do armazenamento em todas as condições em relação ao biodiesel recém-produzido, sendo que 66% das amostras armazenadas não se mostraram adequadas aos parâmetros do CEN e nenhuma delas em relação às normas da ANP. O biodiesel é higroscópico e a presença de água nesse biocombustível é responsável pelo crescimento microbiano em equipamentos e tanques de combustível e de reações de hidrólise, que produz ácidos graxos livres (FREGOLENTE; FREGOLENTE; WOLF

MACIEL, 2012). A variação do conteúdo de água entre as condições estudadas sugere a absorção do vapor presente na umidade do ar pelo biodiesel como no seu consumo em reações de hidrólise durante a estocagem. Verificou-se que o biodiesel proveniente de óleo de soja armazenado em aço-carbono por 60 dias, apresentou teor de água 5,5 vezes maior que o respectivo recém-produzido.

Considerando os parâmetros colorimétricos, para o BD-OGR, a variável a^* registrou aumento para amostras estocadas entre o período de 30 a 60 dias, indicando tendência ao vermelho. Porém não foi possível observar uma correlação dessas coordenadas com as variáveis tempo, temperatura e material de armazenamento do biodiesel.

Todas as amostras ao serem retiradas da estocagem mostraram limpidez, entretanto três delas armazenadas em frascos de aço por 60 dias sob aquecimento, apresentaram um pequeno precipitado escuro na superfície do biodiesel. Não foram registradas formação de gomas e borras. As Figuras 19 e 20 apresentam a aparência, no momento de abertura dos frascos, de amostras de BD-OS e BD-OGR, respectivamente, em todas as condições estudadas.

Figura 19 - Amostras de biodiesel oriundo de óleo de soja comercial após armazenamento



Fonte: Próprio autor.

Nota: (a) Biodiesel recém-produzido;

(b) Armazenamento em aço-carbono por 30 dias/ambiente;

(c) Armazenamento em PEAD por 30 dias/ambiente;

(d) Armazenamento em aço-carbono por 30 dias/aquecimento;

(e) Armazenamento em PEAD por 30 dias/aquecimento;

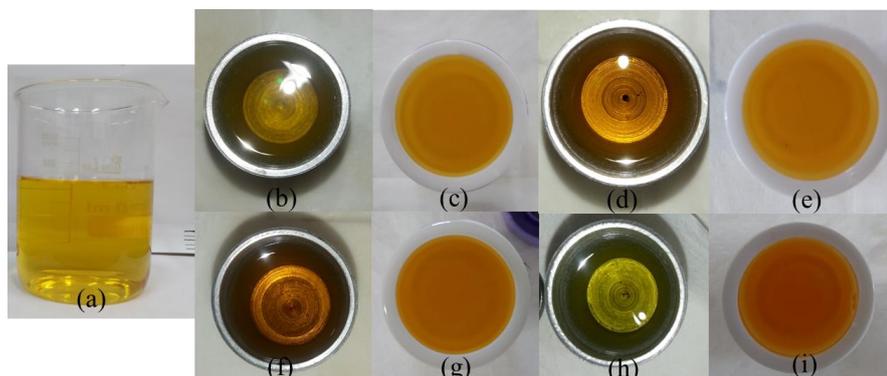
(f) Armazenamento em aço-carbono por 60 dias/ambiente;

(g) Armazenamento em PEAD por 60 dias/ambiente;

(h) Armazenamento em aço-carbono por 60 dias/aquecimento;

(i) Armazenamento em PEAD por 60 dias/aquecimento.

Figura 20 - Amostras de biodiesel oriundo de OGR após armazenamento



Fonte: Próprio autor.

Nota: (a) Biodiesel recém-produzido;

- (b) Armazenamento em aço-carbono por 30 dias/ambiente;
- (c) Armazenamento em PEAD por 30 dias/ambiente;
- (d) Armazenamento em aço-carbono por 30 dias/aquecimento;
- (e) Armazenamento em PEAD por 30 dias/aquecimento;
- (f) Armazenamento em aço-carbono por 60 dias/ambiente;
- (g) Armazenamento em PEAD por 60 dias/ambiente;
- (h) Armazenamento em aço-carbono por 60 dias/aquecimento;
- (i) Armazenamento em PEAD por 60 dias/aquecimento.

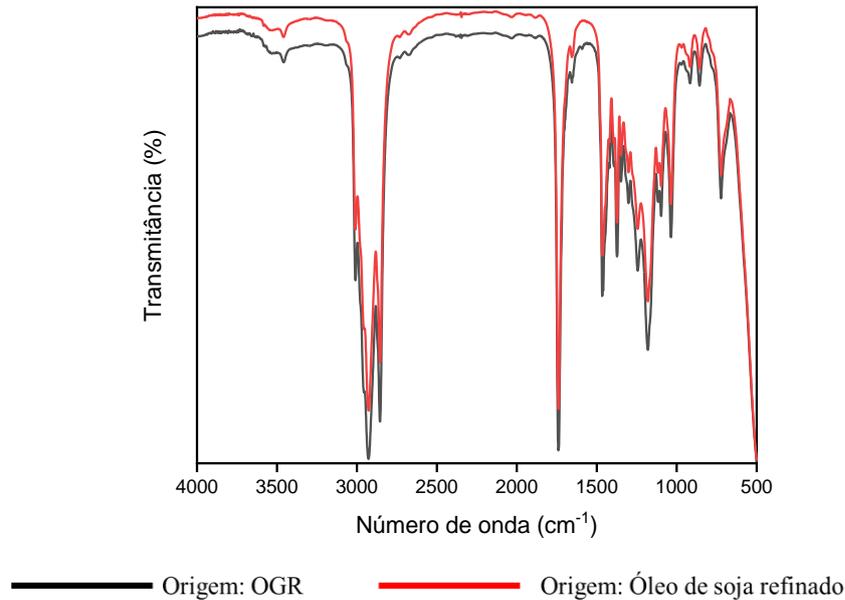
Por fim, o índice de estabilidade oxidativa foi menor para amostras armazenadas em aquecimento, o que sugeriu uma ação catalítica da temperatura no processo de degradação. Em aço-carbono, três amostras após 30 dias apresentaram período de indução superior a 1 h após 30 dias. Dessas, apenas uma permaneceu com estabilidade acima desse valor decorridos 60 dias, constatando que a taxa de oxidação média foi maior nestes frascos. Chendynski *et al.* (2019) observaram que o biodiesel armazenado em aço-carbono apresentou uma aceleração na reação de oxidação, devido à formação de radicais livres. Levando-se em consideração apenas a estabilidade, 93% de todas as amostras em estocagem estavam inadequadas para o uso segundo normas ASTM, indicando a dificuldade em manter as propriedades do B100 sem aditivos mesmo em curto prazo. Em geral, o biodiesel oriundo de soja apresentou estabilidade ligeiramente maior que o proveniente de OGR.

5.4 Espectroscopia de infravermelho

Espectros de infravermelho podem fornecer importantes informações sobre estrutura e composição do biodiesel, sendo um método rápido, menos custoso e complementar aos procedimentos convencionais (FURLAN *et al.*, 2010).

A Figura 21 apresenta espectro de infravermelho de duas amostras de biodiesel recém-produzidas, sendo uma de OGR e a outra do óleo de soja refinado. Ambos indicam fortes picos em 1750 cm^{-1} (vibração éster $\text{C} = \text{O}$), 1300 a 800 cm^{-1} (vibração $\text{C} - \text{O}$) e em 3050 a 2850 cm^{-1} (ligações carbono-carbono em grande quantidade), todos característicos do biodiesel (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIMLE, 2005; RUSCHEL *et al.*, 2014).

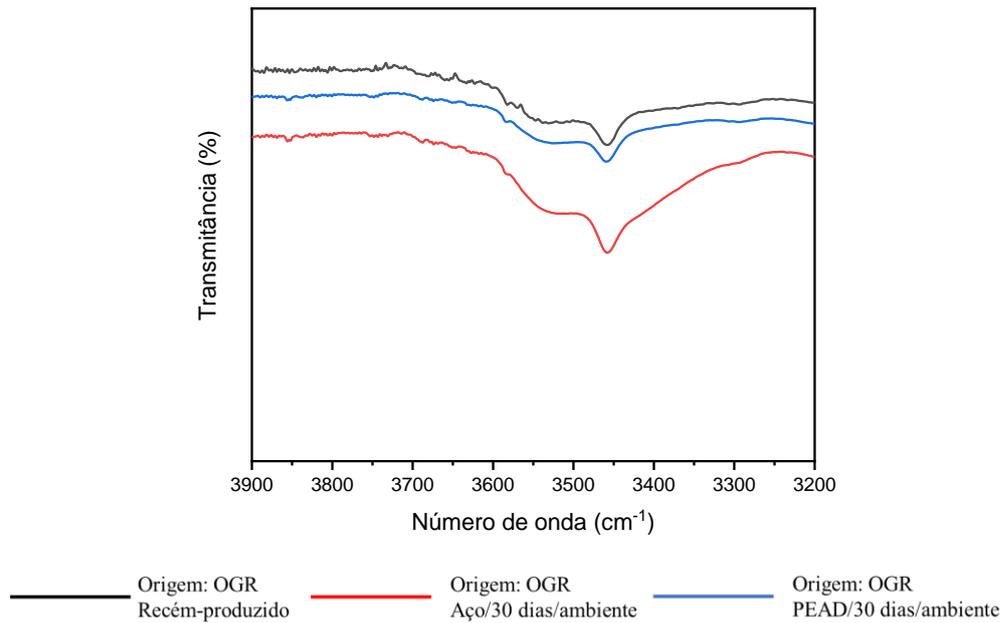
Figura 21 - Espectro de infravermelho do biodiesel recém-produzido.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 22 apresenta os espectros do biodiesel recém-produzido e de amostras mantidas em 30 dias sob temperatura ambiente, porém estocadas com materiais diferentes. Nesse conjunto de espectros, é visualizado um ombro na região de 3600 - 3400 cm^{-1} , sendo este mais alargado no frasco de aço. Segundo Furlan *et al.* (2010), durante o processo oxidativo, nota-se um incremento considerável na faixa citada, característica do grupo $-\text{OH}$. Essa região é útil na avaliação da estabilidade, pois durante o processo oxidativo as reações com oxigênio formam hidroperóxidos e outros compostos que contém hidroxilas. Nota-se que o biodiesel armazenado em frascos de aço apresentou menor estabilidade oxidativa.

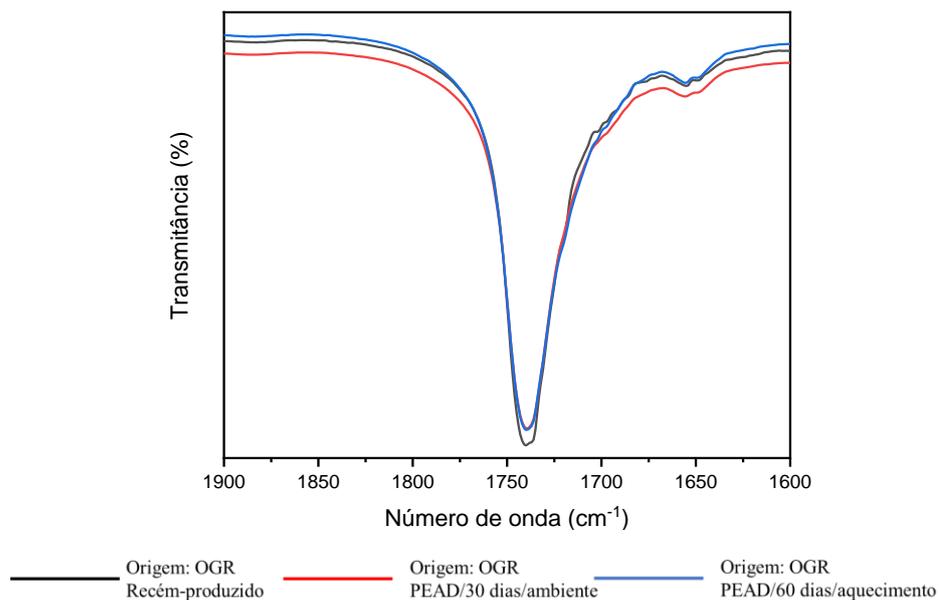
Figura 22 - Comparativo de espectros de infravermelho de biodiesel: região entre 3500-3400 cm^{-1}



Fonte: Próprio autor.

Os espectros apresentados na Figura 23 destacam a região próxima ao pico de carbonila de éster para duas amostras mantidas durante 30 dias em frascos de PEAD em temperaturas diferentes, comparadas ao biodiesel recém-produzido. Visualiza-se pequena redução do sinal para as amostras sob armazenamento, o que pode indicar hidrólise de éster (STRÖMBERG; SARAMAT; ERIKSSON, 2013).

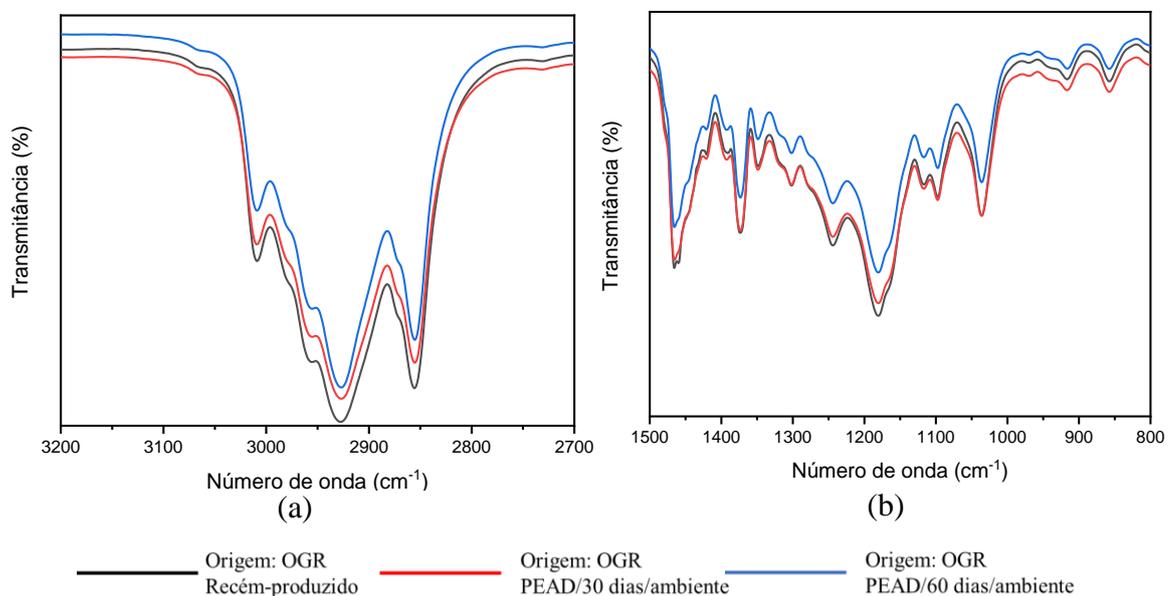
Figura 23 - Comparativo de espectros de infravermelho de biodiesel: região entre 1750-1700 cm^{-1}



Fonte: Próprio autor.

A Figura 24 apresenta espectros de amostras armazenadas por períodos diferentes, com destaque às duas regiões. Observa-se na Figura 24 (a) ilustra que, neste conjunto, houve aumento da transmitância na região das ligações entre carbonos, sugerindo ruptura de ligações duplas que existem ao longo da cadeia com o decorrer do tempo. Os espectros da Figura 24 (b) mostram incremento da transmitância na região destacada, que é caracterizada pela formação de compostos oxidados. (FURLAN *et al.*, 2010; STRÖMBERG; SARAMAT; ERIKSSON, 2013). Os resultados desta análise, de modo geral, estão de acordo com o visualizado nas discussões anteriores do trabalho.

Figura 24 - Comparativo de espectros de infravermelho de biodiesel: região entre (a) 3050-2850 e (b) 1500-800 cm^{-1}



Fonte: Próprio autor.

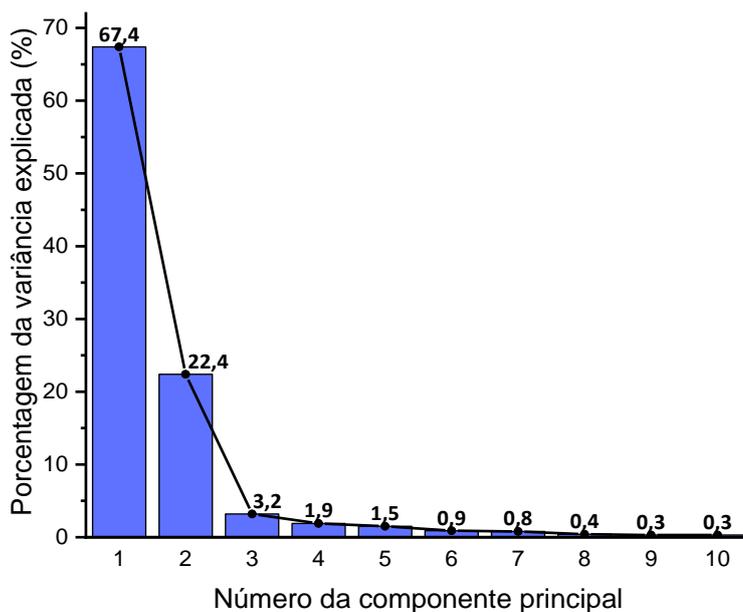
5.5 Perfil olfativo

Para avaliação da qualidade de predição do modelo de regressão das duas propostas, do total de 63 observações (7 amostras de biodiesel recém-produzido + 8 condições de armazenamento sendo $n_{OGR} = 6$ e $n_{OS} = 1$). 45 observações (5 amostras de biodiesel recém produzidos e suas 8 condições de armazenamento) foram utilizadas para a construção do modelo e 18 (2 amostras de biodiesel recém-produzidos e suas 8 condições de armazenamento) foram utilizadas para a validação.

5.5.1 Análise de componentes principais

A primeira proposta de modelagem foi a Análise de Componentes Principais (PCA) associada ao modelo de regressão linear múltiplo, onde a variável resposta foi o índice de estabilidade oxidativa (IEO). Esta análise foi feita a partir dos valores do parâmetro b de cada um dos 32 sensores do nariz eletrônico utilizando o pacote *FactoMineR*. Por meio do PCA foi possível reduzir a grande quantidade de informação presente neste conjunto de valores, em um número menor de variáveis (componentes). Para verificar quantas componentes deveriam ser consideradas nas análises utilizou-se o *Scree Plot* (Figura 25), que representou graficamente a porcentagem de variância explicada por cada componente.

Figura 25 - *Scree plot* das componentes principais



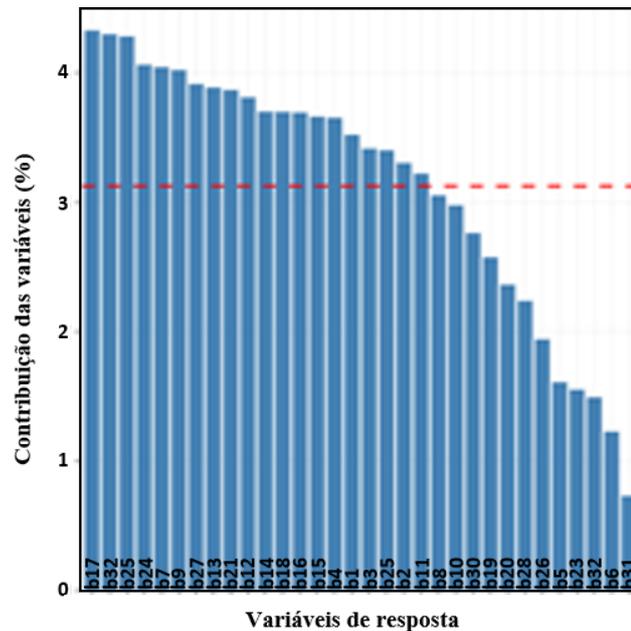
Fonte: Próprio autor.

A partir do *Scree Plot* foi possível observar que as três primeiras componentes explicam aproximadamente 93% da variabilidade total dos dados e serão utilizadas nas etapas seguintes da análise. Além disso, estas três componentes principais foram as únicas que apresentaram autovalores maiores ou iguais a 1.

As contribuições das variáveis em cada uma das componentes principais podem ser visualizadas nas Figuras 26 a 28. As linhas tracejadas vermelhas indicam a contribuição média, que é de 3,125 para as três componentes.

A partir da Figura 26, observou-se que 20 dos 32 sensores avaliados apresentaram contribuição acima da média para a primeira componente principal, indicando que esta componente pode ser escrita como uma combinação dos parâmetros b de uma grande quantidade de sensores. Verificou-se que os sensores 17, 32 e 25 são os que possuem contribuição maior, enquanto os sensores 6 e 31 apresentaram menor peso para esta componente principal.

Figura 26 - Contribuição das variáveis para a primeira componente principal

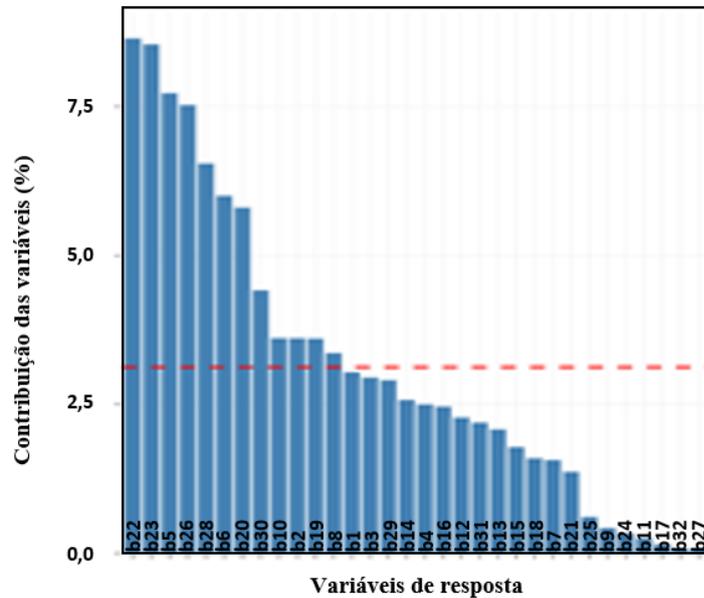


Fonte: Próprio autor.

A Figura 27 indica que 12 dos 32 sensores avaliados apresentaram contribuição acima da média para a segunda componente principal. Notou-se que os sensores 22, 23, 5 e 26 são os que possuem maior contribuição, enquanto os sensores 17, 32 e 27 têm menor peso para esta componente principal.

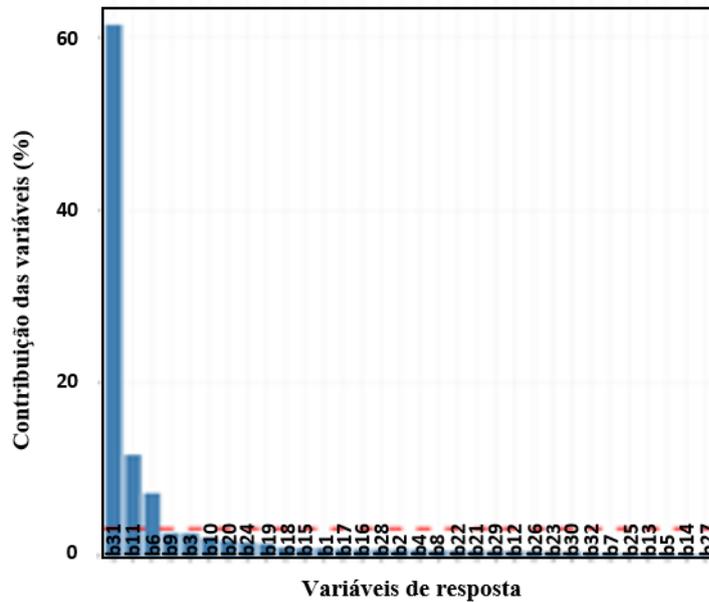
A Figura 28 mostra que apenas 3 dos 32 sensores apresentaram contribuição acima da média para a terceira componente principal, sendo que o sensor 31 possui contribuição de 61,33%, bastante elevada em comparação aos demais sensores. Pelos resultados, observou-se que os sensores 31, 11 e 6 têm grande peso e importância para esta componente principal, enquanto os demais pouco contribuem.

Figura 27 - Contribuição das variáveis para a segunda componente principal



Fonte: Próprio autor.

Figura 28 - Contribuição das variáveis para a terceira componente principal.

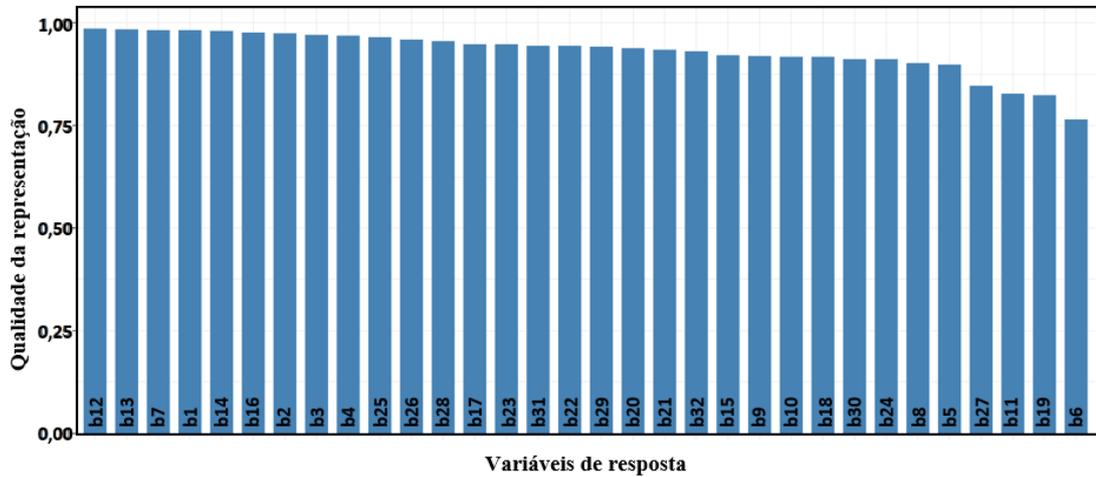


Fonte: Próprio autor.

A Figura 29 apresenta a qualidade de representação de cada variável ao se utilizar as três primeiras componentes principais. Esses resultados indicam que, ao se considerar estas componentes principais, todas as variáveis possuem boa representação, com qualidade de representação superior a 0,75, sem perda de informações. Se a variável é

perfeitamente representada pelas componentes principais, sua qualidade de representação é igual a 1.

Figura 29 - Representação de cada variável com as três primeiras componentes principais



Fonte: Próprio autor.

Considerando as três componentes selecionadas como variáveis explicativas (CP1, CP2 e CP3), foi realizado o primeiro modelo de regressão linear múltiplo. O índice de estabilidade oxidativa (IEO) foi a variável resposta. No total de 63 amostras de biodiesel, 45 foram utilizadas para a construção do modelo e 18 amostras foram utilizadas para a validação. Os resultados do modelo inicial proposto encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros do modelo inicial de regressão linear múltiplo.

Coefficiente	Estimativa	Erro Padrão	Valor-t	Valor-p
Intercepto	1,38882	0,20343	6,827	<0,00010
CP1	0,12109	0,04437	2,729	0,00931
CP2	-0,11787	0,07755	-1,520	0,13620
CP3	0,41012	0,17891	2,292	0,02709

Fonte: Próprio autor.

A qualidade do ajuste foi avaliada a partir dos valores de $R^2_{\text{treinamento}}$ e R^2_{ajustado} ($R^2_{\text{treinamento}} = 0,2449$ e $R^2_{\text{ajustado}} = 0,1897$). Já a qualidade de predição foi avaliada pelo cálculo do R^2 obtido a partir das 18 amostras de validação do modelo ($R^2_{\text{validação}} = 0,5494$). A 2ª Componente Principal (CP2) não foi significativa no modelo inicial (valor-p =

0,13620). Dessa maneira, um novo modelo foi construído retirando-se esta variável, e o resultado é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros do modelo final de regressão linear múltiplo.

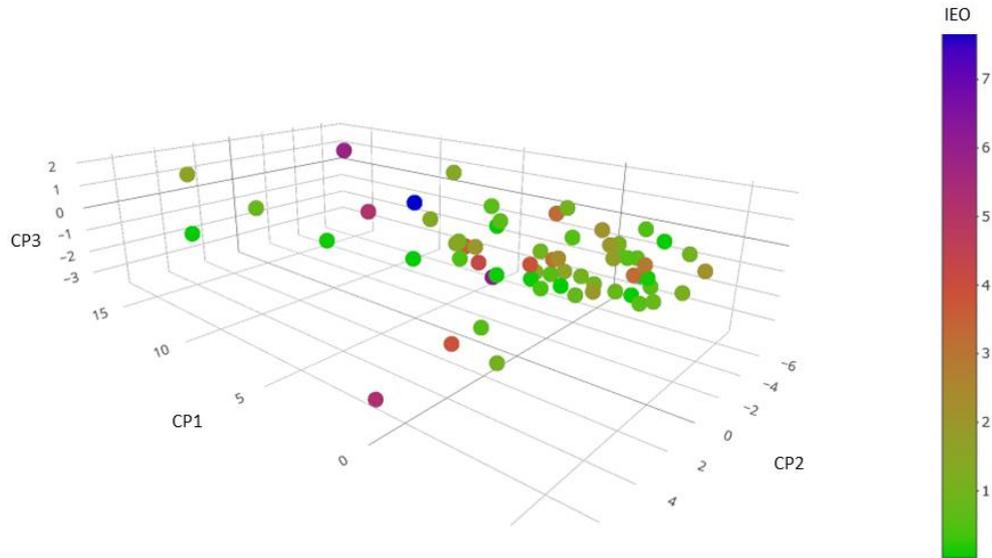
Coefficiente	Estimativa	Erro Padrão	Valor-t	Valor-p
Intercepto	1,41951	0,20556	6,906	<0,00010
CP1	0,11863	0,04502	2,635	0,01170
CP3	0,37198	0,17988	2,068	0,04480

Fonte: Próprio autor.

Neste modelo, a qualidade do ajuste obtida foi $R^2_{\text{treinamento}} = 0,2024$ e $R^2_{\text{ajustado}} = 0,1644$ e a qualidade de predição, avaliada pelo cálculo do R^2 obtido a partir das 18 amostras de validação do modelo, foi $R^2_{\text{validação}} = 0,4119$. De acordo com o Teste de Anderson Darling, a hipótese de normalidade dos resíduos é rejeitada, pois valor-p = 0,018 é menor que o nível de significância de 10%. Isso comprometeria a aplicação desse modelo para análises futuras.

A Figura 30 apresenta o gráfico de dispersão do índice de estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel de acordo com as três componentes principais. Observa-se graficamente que, as amostras estão dispersas sem padrões de agrupamento reconhecíveis, pelos quais não foi possível discriminá-las com base nos compostos orgânicos voláteis, produzidos pelo processo de degradação. Esses resultados implicam que, apesar do PCA, aliado ao modelo de regressão linear múltiplo, ser uma análise estatística comumente utilizada e recomendada para interpretação do perfil olfativo, esse método não foi adequado para predição da estabilidade oxidativa do biodiesel.

Figura 30 - Dispersão da estabilidade oxidativa do biodiesel de acordo com as três componentes principais



Fonte: Próprio autor.

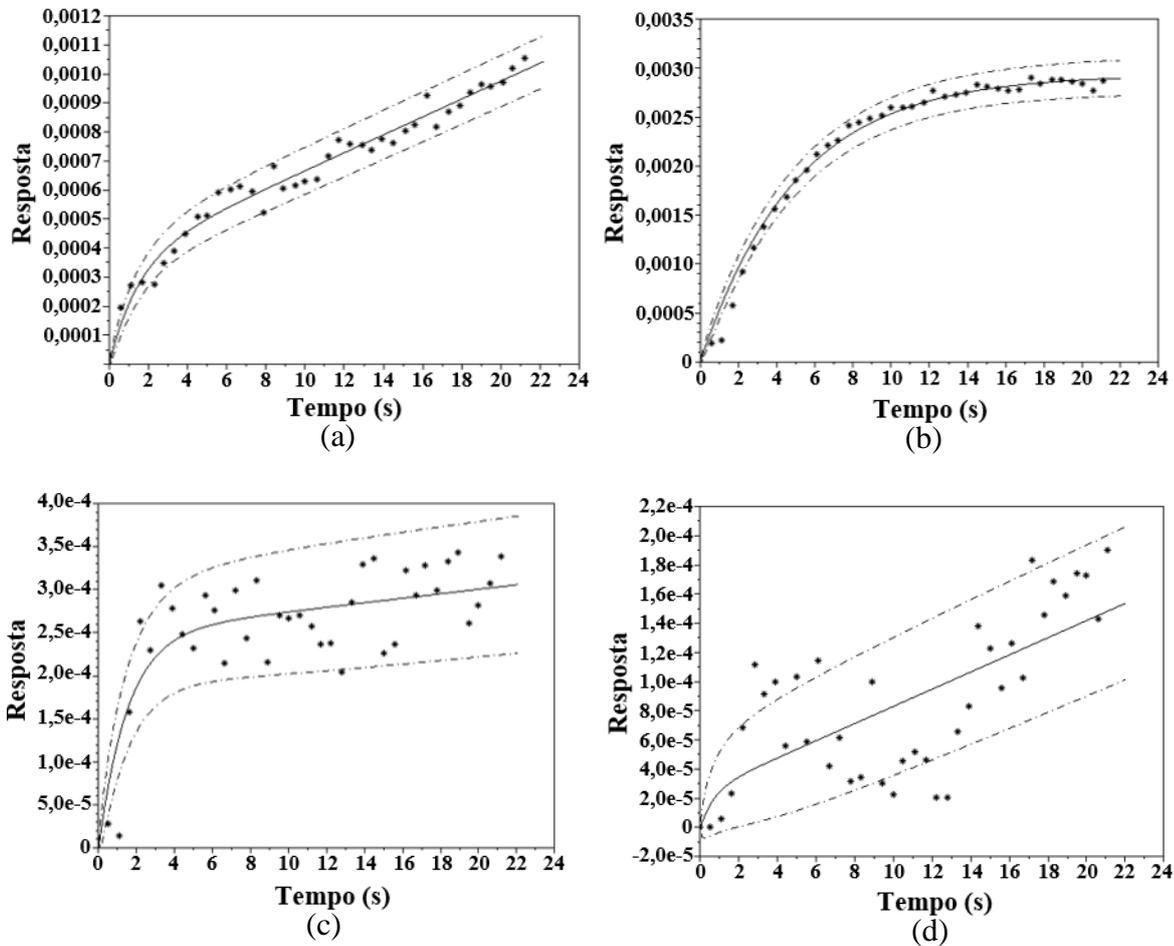
5.5.2 Modelagem estocástica diferencial

Para que seja encontrada a correlação entre o perfil olfativo dos compostos voláteis e a estabilidade oxidativa optou-se pela modelagem estocástica diferencial, técnica que apresentou resultados quantitativos superiores às análises tradicionais em trabalhos anteriores (SIQUEIRA *et al.*, 2018).

Porém, uma questão importante referente à metodologia de modelagem do sinal do nariz eletrônico é a grande quantidade de parâmetros obtidos. O uso de todos os sensores para classificar uma conjunto de amostras pode não fornecer uma boa previsão (BOEKER, 2014). Por essa razão, selecionou-se as variáveis significantes do modelo estocástico obtidas em todas análises realizadas com os 32 sensores do equipamento.

A Figura 31 exibe o perfil olfativo típico de amostras de biodiesel recém-produzido e armazenado para dois sensores. O sensor 10 foi escolhido por mostrar medidas com menor dispersão em relação à curva central do modelo estocástico (Figura 31 (a) e (b)) e o sensor 8 foi selecionado por exibir grande variabilidade nas medidas de resistência elétrica (Figura 31 (c) e (d)). Em todas essas amostras o modelo estocástico proposto ajustou-se bem às medidas dos sensores. Para aglutinar todas as informações obtidas das diferentes amostras de biodiesel, utilizou-se o modelo de regressão considerando os diferentes parâmetros estimados pelo modelo estocástico como variáveis de entrada.

Figura 31 - Perfil olfativo de biodiesel



Fonte: Próprio autor.

Nota: (a) Biodiesel recém-produzido no sensor 10;

(b) Biodiesel estocado 60 dias a 43°C em aço-carbono no sensor 10;

(c) Biodiesel recém-produzido no sensor 8;

(d) Biodiesel estocado 60 dias a 43°C em aço-carbono no sensor 8;

A linha contínua indica valor médio e a tracejada o intervalo de confiança de 95% do modelo.

Na modelagem estocástica foram considerados como variáveis preditivas os parâmetros (a , b , k , c , p , m , sendo $m = a + bk$) obtidos do perfil olfativo e como variável resposta, a estabilidade oxidativa obtida pelo equipamento Rancimat. Utilizando-se o algoritmo *Stepwise* para a inclusão/exclusão das variáveis não significantes do modelo, obteve-se o modelo final (Equação 6), cujos resultados de análise de variância podem ser vistos na Tabela 10.

$$\begin{aligned} \text{IEO} = & 0,1031 k_8 + 121314 c_{15} - 193829 c_{17} - 0,2645 \frac{1}{k_{21}} + 0,3088 \frac{1}{k_{26}} - \\ & 7644168 m_{11} \cdot a_2 + 309455853 m_{19} \cdot a_6 - 8710842758 a_6 \cdot a_8 + \\ & 210266881 m_{31} \cdot a_{30} \end{aligned} \quad (6)$$

Tabela 10 - Análise de variância do modelo de predição do índice de estabilidade oxidativa (IEO) baseado na modelagem estocástica

Variável preditiva	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Estatística F	Valor-p
Regressão	9	178,225	19,8028	40,77	0,000
<i>k</i> (sensor 8)	1	1,940	1,9403	3,99	0,053
<i>c</i> (sensor 15)	1	5,620	5,6196	11,57	0,002
<i>c</i> (sensor 17)	1	4,246	4,2455	8,74	0,005
<i>1/k</i> (sensor 21)	1	6,203	6,2027	12,77	0,001
<i>1/k</i> (sensor 26)	1	12,581	12,5806	25,90	0,000
<i>m</i> (sensor 11) * <i>a</i> (sensor 2)	1	2,180	2,1801	4,49	0,041
<i>m</i> (sensor 19) * <i>a</i> (sensor 6)	1	5,186	5,1859	10,68	0,002
<i>a</i> (sensor 6) * <i>a</i> (sensor 8)	1	1,679	1,6792	3,46	0,071
<i>m</i> (sensor 31) * <i>a</i> (sensor 30)	1	15,118	15,1178	31,12	0,000
Erro	36	17,486	0,4857		
Total	45	195,711			

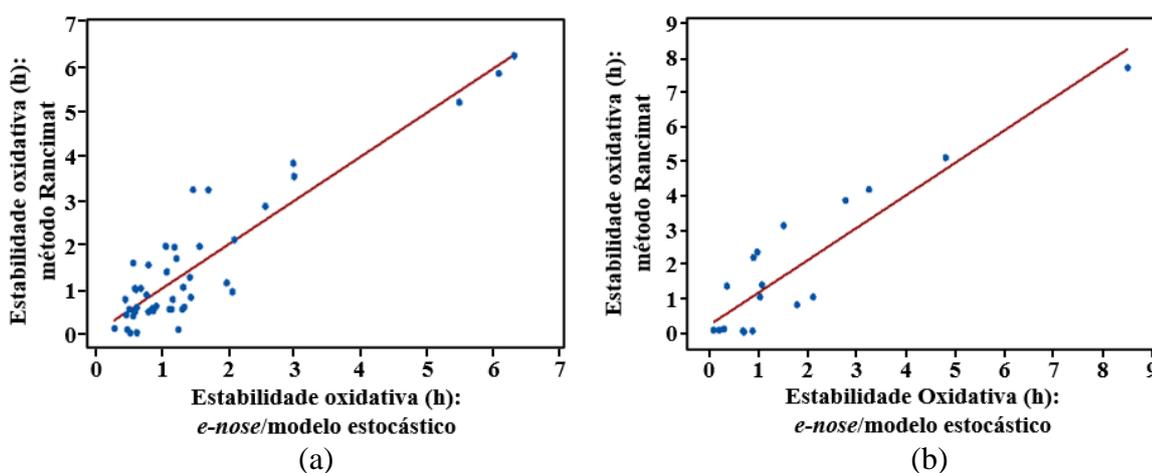
Fonte: Próprio autor.

Neste modelo, a qualidade do ajuste obtida foi $R^2_{\text{treinamento}} = 0,91$ e $R^2_{\text{ajustado}} = 0,89$ e $R^2_{\text{predito}} = 0,85$. A qualidade de predição foi testada no conjunto de validação, contendo 18 amostras, onde se obteve um $R^2_{\text{validação}} = 0,84$, bem próximo ao R^2_{predito} . De acordo com o Teste de Anderson-Darling, a hipótese de normalidade dos resíduos não é rejeitada (valor-p = 0,23).

Através dos resultados da Tabela 10 aliados à Equação (6), foi possível afirmar que as variáveis mais importantes para medida do IEO são, na sequência: a interação entre a quantidade de material volátil que alcança o sensor 31 com a inclinação do patamar do sensor 30; o tempo para o sinal do *e-nose* atingir o patamar nos sensores 26 e 31, respectivamente; a medida da variabilidade do sinal do sensor 15.

Na Figura 32 é apresentada a dispersão dos dados observados *versus* valores estimados pelo modelo (6) no conjunto (a) treinamento e (b) validação, com o objetivo de avaliar a existência de algum valor discrepante. Os resultados evidenciam que a combinação das informações destes 11 sensores avaliados, dentre os 32 existentes foram suficientes para a obtenção de uma boa predição da estabilidade oxidativa.

Figura 32 - Dispersão da estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel (método Rancimat *versus* *e-nose*/modelo estocástico) avaliada usando os conjuntos: (a) treinamento, contendo 45 amostras e (b) validação, contendo 18 amostras

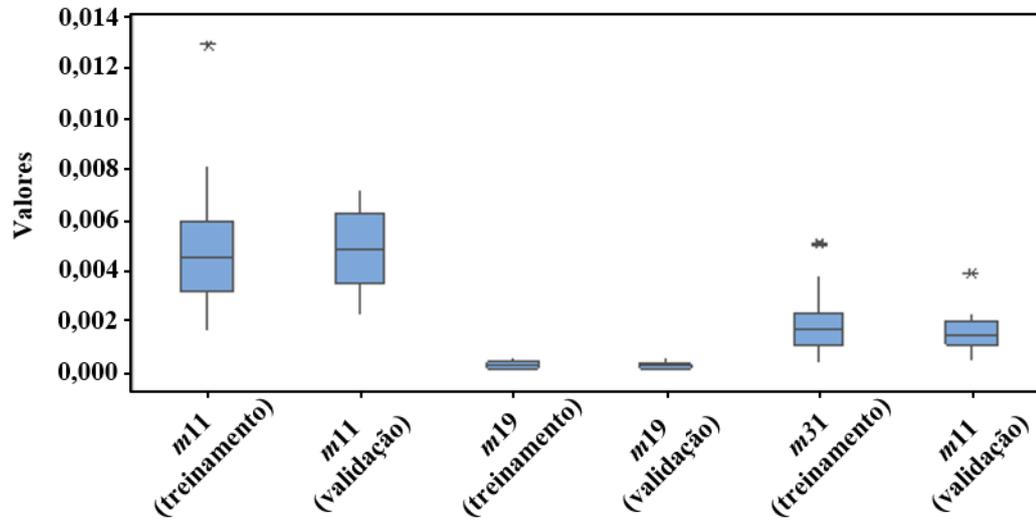


Fonte: Próprio autor.

Dessa forma, esses resultados mostraram que os 11 sensores (02, 06, 08, 11, 15, 17, 19, 21, 30 e 31) foram suficientes como variáveis explicativas para prever a estabilidade oxidativa, com precisão satisfatória quando comparados aos resultados obtidos a partir do equipamento Rancimat. Importante salientar que, de acordo com o fabricante, o sensor 02 é sensível às substâncias não polares (hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos), os sensores 06 e 31 são sensíveis às substâncias polares e ligações de hidrogênio e os demais são sensíveis a grupos intermediários entres esses dois de materiais voláteis.

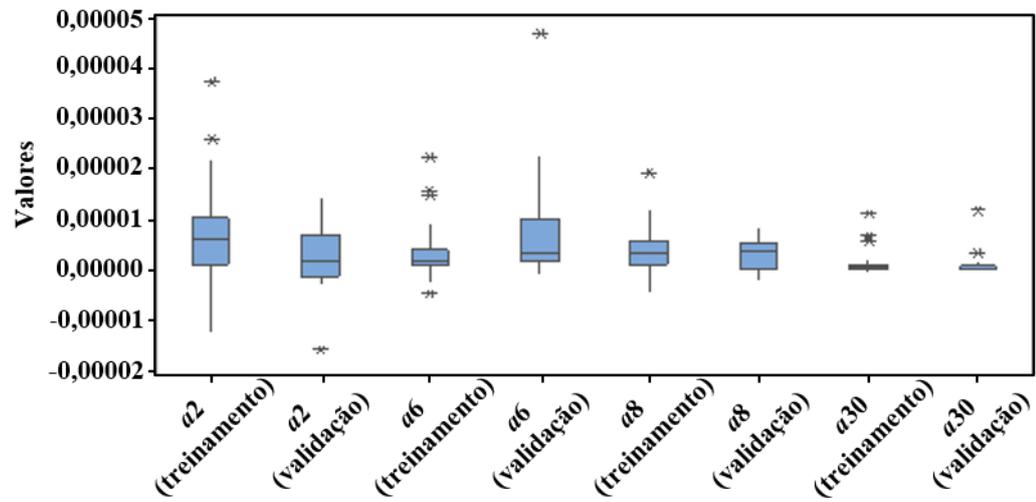
Para garantir que o modelo de regressão da Equação (6) apresentasse resultados satisfatórios na previsão do tempo de oxidação, foi necessário que os valores utilizados em suas variáveis preditivas estivessem em intervalos semelhantes aos observados nas Figuras 33 a 36 do *box plot*, como no conjunto de treinamento e validação apresentados. Este fato garantiu a não ocorrência de extrapolação do modelo multivariado.

Figura 33 - Gráfico de *box plot* da variável preditiva *m* para o índice de estabilidade oxidativa (IEO)



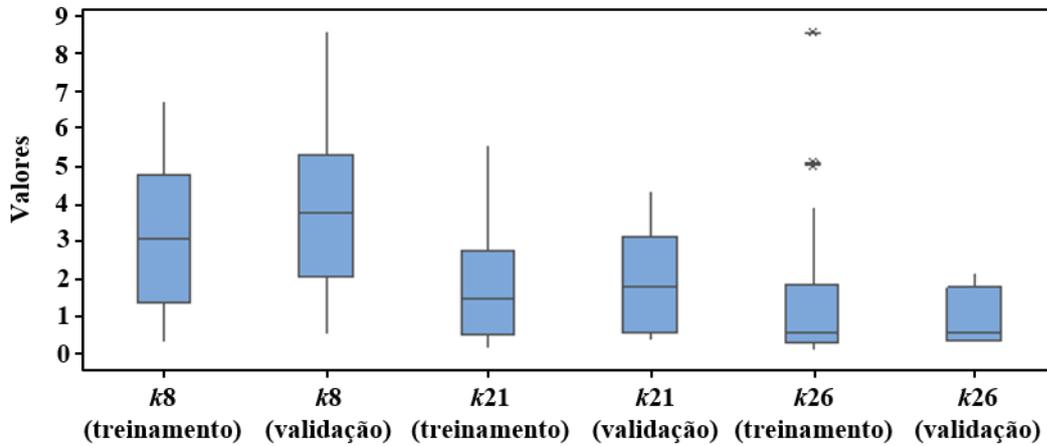
Fonte: Próprio autor.

Figura 34 - Gráfico de *box plot* da variável preditiva *a* para o índice de estabilidade oxidativa (IEO)



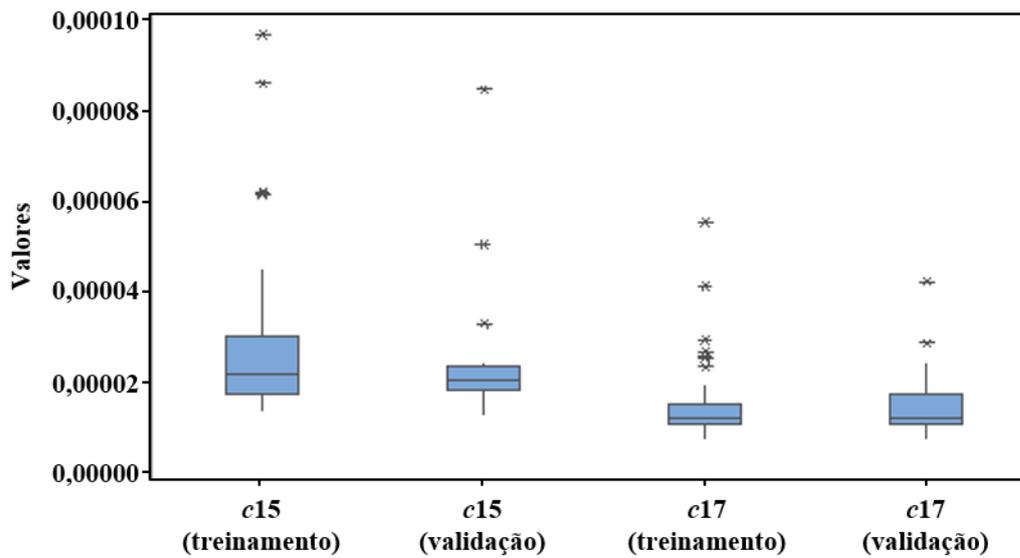
Fonte: Próprio autor.

Figura 35 - Gráfico de *box plot* da variável preditiva *k* para o índice de estabilidade oxidativa (IEO).



Fonte: Próprio autor.

Figura 36 – Gráfico de *box plot* da variável preditiva *c* para o índice de estabilidade oxidativa (IEO)



Fonte: Próprio autor.

Estes resultados mostraram-se promissores, uma vez que o espaço amostral utilizado contém uma variabilidade significativa de valores de estabilidade oxidativa (0,02 a 7,74 horas), além de um número considerável de amostras (63 medidas experimentais do IEO). Isso mostra que técnicas estatísticas convencionais podem apresentar limitações nessas condições, sendo a modelagem estocástica diferencial uma importante ferramenta para a interpretação dos resultados obtidos através do perfil olfativo.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que é possível produzir biodiesel a partir de óleo e gordura residual (OGR), e alcançar uma caracterização que esteja dentro das normas internacionais em relação à acidez, teor de ésteres, teor de água, densidade e viscosidade cinemática.

A estabilidade oxidativa do biodiesel recém-produzido apresentou valores entre 3,52 a 7,74 horas. Entretanto, o biodiesel armazenado em PEAD (30 e 60 dias) apresentou qualidade superior quando comparado ao aço-carbono.

A estabilidade oxidativa do biodiesel armazenado em ambos materiais variou de 0,02 a 4,17 horas.

O biodiesel armazenado à 43°C apresentou uma redução de sua estabilidade oxidativa, quer seja sob o armazenamento em PEAD ou aço-carbono.

As análises complementares (acidez, índice de iodo, teor de água e infravermelho) indicaram que o processo de degradação do biodiesel ocasionou alterações físico-químicas na mistura de ésteres.

A metodologia do perfil olfativo aliado ao modelo estocástico apresentada mostrou-se satisfatória para a previsão da estabilidade oxidativa de biodiesel armazenado. Após o treinamento obtido com os dados do Rancimat, essa técnica pode ser utilizada para avaliação da estabilidade oxidativa de forma rápida e no local de armazenagem do biodiesel, sem a necessidade do uso deste equipamento, reduzindo tempo e custos.

Os resultados contribuíram para validar a utilização do nariz eletrônico na análise da estabilidade oxidativa do biocombustível, podendo ser utilizado para o monitoramento em tempo real dessa propriedade durante o armazenamento.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP. **Biodiesel**. Brasília, 2020a. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 15 mar. 2020.

____. **Dados estatísticos**. Brasília, 2020b. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>. Acesso em: 15 mar. 2020.

____. **Informações de mercado**. Brasília, 2020c. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>. Acesso em: 15 mar. 2020.

____. **Resolução ANP N° 798/2019**. Brasília, 2019. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2019/agosto&item=ranp-798-2019>. Acesso em: 15 mar. 2020.

ALI, M. M.; HASHIM, N.; ABD AZIZ, S.; LASEKAN, O. Principles and recent advances in electronic nose for quality inspection of agricultural and food products. **Trends in Food Science & Technology**, v. 99, p. 1-10, 2020.

AL-ZUHAIR, S.; HUSSEIN, A.; AL-MARZOUQI, A. H.; HASHIM, I. Continuous production of biodiesel from fat extracted from lamb meat in supercritical CO₂ media. **Biochemical Engineering Journal**, v. 60, p. 106-110, 2012.

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 356-369, 2018.

ANDREO-MARTÍNEZ, P.; GARCÍA-MARTÍNEZ, N.; DURÁN-DEL-AMOR, M. D. M.; QUESADA-MEDINA, J. Advances on kinetics and thermodynamics of non-catalytic supercritical methanol transesterification of some vegetable oils to biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 173, p. 187-196, 2018.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY - AOCS. **Official methods and recommended practices**. 7th ed. São Paulo: Pharmabooks, 2017. 3000 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM D6751-20**: Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock for Middle Distillate Fuel. West Conshohocken, 2020. 11 p.

____. **ASTM D6304-16e1**: Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration. West Conshohocken, 2016. 6 p.

____. **ASTM D4625-14**: Standard Test Method for Middle Distillate Fuel Storage Stability at 43°C (110°F). West Conshohocken, 2014. 6 p.

AQUINO, I. P.; HERNANDEZ, R. P. B.; CHICOMA, D. L.; PINTO, H. P. F.; AOKI, I. V. Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass. **Fuel**, v. 102, p. 795-807, 2012.

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276-297, 2014.

ARAÚJO, C. D. M.; ANDRADE, C. C.; SILVA, E. S.; DUPAS, F. A. Biodiesel production from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 445-452, 2013.

ARAÚJO, K.; MAHAJAN, D.; KERR, R.; SILVA, M. Global biofuels at the crossroads: An overview of technical, policy, and investment complexities in the sustainability of biofuel development. **Agriculture (Switzerland)**, v. 7, n. 4, 2017.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 14-26, 2013.

BÄR, F.; HOPF, H.; KNORR, M.; KRAHL, J. Rancimat and PetroOxy oxidation stability measurements of rapeseed oil methyl ester stabilized with hydrazides and antioxidants. **Fuel**, v. 232, p. 108-113, 2018.

BASHIR, M. A.; THIRI, M.; YANG, X.; YANG, Y.; SAFDAR, A. M. Purification of biodiesel via pre-washing of transesterified waste oil to produce less contaminated wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 466-471, 2018.

BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÁ, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411-420, 2013.

BERRIOS, M.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Storage effect in the quality of different methyl esters and blends with diesel. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 119-125, 2012.

BHARTI, R.; SINGH, B. Green tea (*Camellia assamica*) extract as an antioxidant additive to enhance the oxidation stability of biodiesel synthesized from waste cooking oil. **Fuel**, v. 262, p. 116658, 2020.

BOEKER, P. On 'Electronic Nose' methodology. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 204, p. 2-17, 2014.

BORGES, D. L.; GUEDES, S. T. C. M.; NASCIMENTO, A. R.; PINTO, P. M. Detecting and grading severity of bacterial spot caused by *Xanthomonas* spp. in tomato (*Solanum lycopersicon*) fields using visible spectrum images. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 125, p. 149-159, 2016.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel**, v. 86, n. 16, p. 2596-2602, 2007.

BRASIL. Lei nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 jan. 2005a. Seção 1, p. 13.

____. Resolução RDC ANVISA/MS nº. 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 set. 2005b. Seção 1, p. 372-373.

CALLEGARI, A.; BOLOGNESI, S.; CECCONET, D.; CAPODAGLIO, A. G. Production technologies, current role, and future prospects of biofuels feedstocks: A state-of-the-art review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 4, p. 384-436, 2020.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. Biodiesel Production via Acid Catalysis. **Transactions of the ASAE**, v. 42, n. 5, p. 1203-1210, 1999.

CARVALHO, A. K. F.; CONCEIÇÃO, L. R. V.; SILVA, J. P. V.; PEREZ, V. H.; CASTRO, H. F. Biodiesel production from *Mucor circinelloides* using ethanol and heteropolyacid in one and two-step transesterification. **Fuel**, v. 202, p. 503-511, 2017.

CASTRO, M.; KUMAR, B.; FELLER, J. F.; HADDI, Z.; AMARI, A.; BOUCHIKHI, B. Novel e-nose for the discrimination of volatile organic biomarkers with an array of carbon nanotubes (CNT) conductive polymer nanocomposites (CPC) sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 159, n. 1, p. 213-219, 2011.

CAVALCANTI, E. H. S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; BENTO, F. M. Armazenamento, Estabilidade e Problemas Associados. In: MENEZES, R. S. **Biodiesel no Brasil: Impulso Tecnológico**. 1. ed. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2016. p. 170-189.

CAVALCANTI, E. H. S.; ZIMMER, A. R.; BENTO, F. M.; FERRÃO, M. F. Chemical and microbial storage stability studies and shelf life determinations of commercial Brazilian biodiesels stored in carbon steel containers in subtropical conditions. **Fuel**, v. 236, p. 993-1007, 2019.

CÉSAR, A. S.; WERDERITS, D. E.; SARAIVA, G. L. O.; GUABIROBA, R. C. S. The potential of waste cooking oil as supply for the Brazilian biodiesel chain. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 246-253, jan. 2017.

CHANDRAN, D. Compatibility of diesel engine materials with biodiesel fuel. **Renewable Energy**, v. 147, p. 89-99, 2020.

CHENDYNSKI, L. T.; MANTOVANI, A. C. G.; SAVADA, F. Y.; MESSIAS, G. B.; SANTANA, V. T.; SALVIATO, A.; MAURO, E.; BORSATO, D. Analysis of the formation of radicals in biodiesel in contact with copper and metallic alloys via electronic paramagnetic resonance (EPR). **Fuel**, v. 242, p. 316-322, 2019.

CHUA, S. Y.; PERIASAMY, L. A.; GOH, C. M. H.; TAN, Y. H.; MUBARAK, N. M.; KANSEDO, J.; KHALID, M.; WALVEKAR, R.; ABDULLAH, E. C. Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste - A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 81, p. 41-60, 2020.

COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION. **EN 14112**: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of oxidation stability, Bruxelas, 2016. 22 p.

____. **EN 14214**: Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and tests, Bruxelas, 2012. 28 p.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA - CNPE. **Resolução nº 16, de 29 de outubro de 2018**. Brasília, 2018. Disponível em:

http://www.mme.gov.br/documents/36074/265770/Resolucao_16_CNPE_29-10-18.pdf/03661cf7-007d-eb99-10b4-61ee59c30941. Acesso em: 15 mar. 2020.

CORDERO-RAVELO, V.; SCHALLENBERG-RODRIGUEZ, J. Biodiesel production as a solution to waste cooking oil (WCO) disposal. Will any type of WCO do for a transesterification process? A quality assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 228, p. 117-129, 2018.

CORONADO, M.; MONTERO, G.; VALDEZ, B.; STOYTICHEVA, M.; ELIEZER, A.; GARCÍA, C.; CAMPBELL, H.; PÉREZ, A. Degradation of nitrile rubber fuel hose by biodiesel use. **Energy**, v. 68, p. 364-369, 2014.

DANTAS, M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS, A. K.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 773-778, 2011.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v. 35, n. 9, p. 4661-4670, 2007.

DESHMUKH, S.; BANDYOPADHYAY, R.; BHATTACHARYYA, N.; PANDEY, R. A.; JANA, A. Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring - An overview. **Talanta**, v. 144, p. 329-340, 2015.

ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2205-2224, 2009.

EUROPEAN SPACIAL AGENCY - ESA. **Coronavirus: nitrogen dioxide emissions drop over Italy**. Paris, 2020. Disponível em: <https://www.esa.int/eseach?q=air+pollution>. Acesso em: 19 maio 2020.

FAZAL, M. A.; JAKERIA, M. R.; HASEEB, A. S. M. A. Effect of copper and mild steel on the stability of palm biodiesel properties: A comparative study. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 8-14, 2014.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, n. 5, p. 487-494, 2006.

FOCKE, W. W.; WESTHUIZEN, I. V.; OOSTHUYSEN, X. Biodiesel oxidative stability from Rancimat data. **Thermochimica Acta**, v. 633, p. 116-121, 2016.

FONSECA, J. M.; TELEKEN, J. G.; ALMEIDA, V. C.; SILVA, C. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. **Energy Conversion and**

Management, v. 184, p. 205-218, 2019.

FREGOLENTE, P. B. L.; FREGOLENTE, L. V.; MACIEL, M. R. W. Water Content in Biodiesel, Diesel, and Biodiesel-Diesel Blends. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 6, p. 1817-1821, 2012.

FREIRE, P. C. M.; MANCINI-FILHO, J.; FERREIRA, T. A. P. C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: Regulamentação e efeitos na saúde. **Revista de Nutrição**, v. 26, n. 3, p. 353-358, 2013.

FURLAN, P. Y.; WETZEL, P.; JOHNSON, S.; WEDIN, J.; OCH, A. Investigating the Oxidation of Biodiesel From Used Vegetable Oil by FTIR Spectroscopy: Used Vegetable Oil Biodiesel Oxidation Study by FTIR. **Spectroscopy Letters**, v. 43, n. 7-8, p. 580-585, 2010.

GARCEZ, C. A. G.; VIANNA, J. N. S. Brazilian Biodiesel Policy: Social and environmental considerations of sustainability. **Energy**, v. 34, n. 5, p. 645-654, 2009.

GIORDANI, D. S.; SIQUEIRA, A. F.; SILVA, M. L. C. P.; OLIVEIRA, P. C.; CASTRO, H. F. Identification of the Biodiesel Source Using an Electronic Nose. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2743-2747, 2008.

HE, Q.; MCNUTT, J.; YANG, J. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 63-76, 2017.

HU, E.; XU, Y.; HU, X.; PAN, L.; JIANG, S. Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 371-378, 2012.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1937-1947, 2010.

_____. Long term storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel. **Energy**, v. 36, n. 8, p. 5409-5415, 2011.

JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 154-163, 2014.

JAMIL, F.; AL-MUHTASEB, A.; MYINT, M. T. Z.; AL-HINAI, M.; AL-HAJ, L.; BAAWAIN, M.; AL-ABRI, M.; KUMAR, G.; ATABANI, A. E. Biodiesel production by valorizing waste *Phoenix dactylifera* L. Kernel oil in the presence of synthesized heterogeneous metallic oxide catalyst (Mn@MgO-ZrO₂). **Energy Conversion and Management**, v. 155, p. 128-137, 2018.

JIANG, S.; WANG, J.; WANG, Y.; CHENG, S. A novel framework for analyzing MOS E-nose data based on voting theory: Application to evaluate the internal quality of Chinese pecans. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 242, p. 511-521, 2017.

JIANG, X.; JIA, P.; LUO, R.; DENG, B.; DUAN, S.; YAN, J. A novel electronic nose learning technique based on active learning: EQBC-RBFNN. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 249, p. 533-541, 2017.

KHAN, H. M.; ALI, C. H.; IQBAL, T.; YASIN, S.; SULAIMAN, M.; MAHMOOD, H.; RAASHID, M.; PASHA, M.; MU, B. Current scenario and potential of biodiesel production from waste cooking oil in Pakistan: An overview. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 10, p. 2238-2250, 2019.

KHAN, I. W.; NAEEM, A.; FAROOQ, M.; MAHMOOD, T.; AHMAD, B.; HAMAYUN, M.; AHMAD, Z.; SAEED, T. Catalytic conversion of spent frying oil into biodiesel over raw and 12-tungsto-phosphoric acid modified clay. **Renewable Energy**, v. 155, p. 181-188, 2020.

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**, v. 80, n. 10, p. 1021-1026, 2003.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. **The Biodiesel Handbook**. 2nd ed. Cambridge (MA): Elsevier, 2010. 494 p.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. The effect of metals and metal oxides on biodiesel oxidative stability from promotion to inhibition. **Fuel Processing Technology**, v. 177, p. 75-80, 2018.

KREIVAITIS, R.; GUMBYTĖ, M.; KAZANCEV, K.; PADGURSKAS, J.; MAKAREVIČIENĖ, V. A comparison of pure and natural antioxidant modified rapeseed oil storage properties. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 511-516, 2013.

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. **Fuel**, v. 190, p. 328-350, 2017.

KUMAR, N.; VARUN; CHAUHAN, S. R. Evaluation of endurance characteristics for a modified diesel engine runs on jatropha biodiesel. **Applied Energy**, v. 155, p. 253-269, 2015.

KUSS, V. V.; KUSS, A. V.; ROSA, R. G.; ARANDA, D. A. G.; CRUZ, Y. R. Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1013-1020, 2015.

LIN, C.Y.; CHIU, C.C. Effects of Oxidation during Long-term Storage on the Fuel Properties of Palm Oil-based Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 6, p. 3285-3289, 2009.

LISBOA, H. DE M.; PAGE, T.; GUY, C. Gestão de odores: fundamentos do Nariz Eletrônico. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 9-18, 2009.

LÔBO, I.; FERREIRA, S.; CRUZ, R. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MAHMODI, K.; MOSTAFAEI, M.; MIRZAEI-GHALEH, E. Detection and classification

of diesel-biodiesel blends by LDA, QDA and SVM approaches using an electronic nose. **Fuel**, v. 258, p. 116114, 2019.

MAHMUDUL, H. M.; HAGOS, F. Y.; MAMAT, R.; ADAM, A. A.; ISHAK, W. F. W.; ALENEZI, R. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 497-509, jan. 2017.

MAJCHRZAK, T.; WOJNOWSKI, W.; DYMERSKI, T.; GĘBICKI, J.; NAMIEŚNIK, J. Electronic noses in classification and quality control of edible oils: A review. **Food Chemistry**, v. 246, p. 192-201, 2018.

MANAF, I. S. A.; EMBONG, N. H.; KHAZAAI, S. N. M.; RAHIM, M. H. A.; YUSOFF, M. M.; LEE, K. T.; MANIAM, G. P. A review for key challenges of the development of biodiesel industry. **Energy Conversion and Management**, v. 185, p. 508-517, 2019.

MAYER, F. D.; FERIS, L. A.; MARCILIO, N. R.; HOFFMANN, R. Why small-scale fuel ethanol production in Brazil does not take off? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 687-701, 2015.

MILDNER-SZKUDLARZ, S.; JELEŃ, H. H. The potential of different techniques for volatile compounds analysis coupled with PCA for the detection of the adulteration of olive oil with hazelnut oil. **Food Chemistry**, v. 110, n. 3, p. 751-761, 2008.

MIRANDA, A. C.; SILVA FILHO, S. C.; TAMBOURGI, E. B.; CURVELO, J. C. S.; VANALLE, R. M.; GUERHARDT, F. Analysis of the costs and logistics of biodiesel production from used cooking oil in the metropolitan region of Campinas (Brazil). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 373-379, 2018.

MOSER, B. R. Biodiesel. *In*: KONUR, O. **Bioenergy and Biofuels**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017. p. 121-144.

MUJTABA, M. A.; MUK CHO, H.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ONG, H. C.; GUL, M.; HARITH, M. H.; YUSOFF, M. N. A. M. Critical review on sesame seed oil and its methyl ester on cold flow and oxidation stability. **Energy Reports**, v. 6, p. 40-54, 2020.

MUSA, I. A. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 21-31, 2016.

OGUNKUNLE, O.; AHMED, N. A. A review of global current scenario of biodiesel adoption and combustion in vehicular diesel engines. **Energy Reports**, v. 5, p. 1560-1579, 2019.

OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 168-179, 2017.

PAIVA, E. J. M.; SILVA, M. L. C. P.; BARBOZA, J. C. S.; OLIVEIRA, P. C.; CASTRO, H. F.; GIORDANI, D. S. Non-edible babassu oil as a new source for energy production - a

feasibility transesterification survey assisted by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 3, p. 833-838, 2013.

PATTAMAPROM, C.; PAKDEE, W.; NGAMJAROEN, S. Storage degradation of palm-derived biodiesels: Its effects on chemical properties and engine performance. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 412-418, 2012.

PHAN, A. N.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**, v. 87, n. 17-18, p. 3490-3496, 2008.

PITTA JUNIOR, O. S. R.; NOGUEIRA NETO, M. S.; SACOMANO, J. B.; LIMA, J. L. A. **Reciclagem do óleo de cozinha usado: uma contribuição para aumentar a produtividade do processo**. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION - KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANCE, 2., 2009, São Paulo. **Anais [...]** São Paulo: Universidade Paulista, 2009. Disponível em: <http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/sessoes/4b/2/m.%20s.%20nogueira%20-%20resumo%20exp.pdf> . Acesso em: 19 maio 2020.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5924-5950, 2012.

RAMALHO, E. F. S. M.; ALBUQUERQUE, A. R.; SOUZA, A. L.; BARRO, A. K.; MAIA, A. S.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Use of different techniques in the evaluation of the oxidative stability of poultry fat biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 3, p. 787-791, 2011.

RICO, J. A. P.; SAUER, I. L. A review of Brazilian biodiesel experiences. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 513-529, 2015.

RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C. TE; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F. Exploratory analysis applied to attenuated total reflectance fourier transform infrared (ATR-FTIR) of biodiesel/diesel blends. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 810-815, 2014.

SAHAR; SADAF, S.; IQBAL, J.; ULLAH, I.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S.; HABIB-UR-REHMAN; NISAR, J.; IQBAL, M. Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel. **Sustainable Cities and Society**, v. 41, p. 220-226, 2018.

SALUJA, R. K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866-881, 2016.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. Perfil de ácidos graxos trans de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 1, p. 27-31, 2004.

SANT'ANNA, V.; GURAK, P. D.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Tracking bioactive compounds with colour changes in foods – A review. **Dyes and Pigments**, v. 98, n. 3, p. 601-608, 2013.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R. K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy**, v. 34, n. 9, p. 1271-1275, 2009.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2355-2373, 2008.

SIERRA-CANTOR, J. F.; GUERRERO-FAJARDO, C. A. Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 774-790, 2017.

SILVA, W. L. G.; SALOMÃO, A. A.; VILA, M. M. D. C.; TUBINO, M. Influence of Water and Ultraviolet Irradiation on the Induction Period of the Oxidation of Biodiesel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 38, n. 4, p. 676-680, 2016.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIMBLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compound**. 7th ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2005. 464 p.

SINGH, D.; SHARMA, D.; SONI, S. L.; SHARMA, S.; KUMAR, P. S.; JHALANI, A. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, v. 262, p. 116553, 2020.

SIQUEIRA, A. F.; MELO, M. P.; GIORDANI, D. S.; GALHARDI, D. R. V.; SANTOS, B. B.; BATISTA, P. S.; FERREIRA, A. L. G. Stochastic modeling of the transient regime of an electronic nose for waste cooking oil classification. **Journal of Food Engineering**, v. 221, p. 114-123, 2018.

SIQUEIRA, A. F.; VIDIGAL, I. G.; MELO, M. P.; GIORDANI, D. S.; BATISTA, P. S.; FERREIRA, A. L. G. Assessing Waste Cooking Oils for the Production of Quality Biodiesel Using an Electronic Nose and a Stochastic Model. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 4, p. 3221-3226, 2019.

SOARES, D.; PINTO, A. F.; GONÇALVES, A. G.; MITCHELL, D. A.; KRIEGER, N. Biodiesel production from soybean soapstock acid oil by hydrolysis in subcritical water followed by lipase-catalyzed esterification using a fermented solid in a packed-bed reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 81, p. 15-23, 2013.

STATTMAN, S. L.; HOSPES, O.; MOL, A. P. J. Governing biofuels in Brazil : A comparison of ethanol and biodiesel policies. **Energy Policy**, v. 61, p. 22-30, 2013.

STRÖMBERG, N.; SARAMAT, A.; ERIKSSON, H. Biodiesel degradation rate after refueling. **Fuel**, v. 105, p. 301-305, 2013.

SUNDUS, F.; FAZAL, M. A.; MASJUKI, H. H. Tribology with biodiesel: A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 399-412, 2017.

THOMPSON, M. R.; MU, B.; EWASCHUK, C. M.; CAI, Y.; OXBY, K. J.; VLACHOPOULOS, J. Long term storage of biodiesel/petrol diesel blends in polyethylene fuel tanks. **Fuel**, v. 108, p. 771-779, 2013.

USMANOV, R. A.; MAZANOV, S. V.; GABITOVA, A. R.; MIFTAKHOVA, L. K.; GUMEROV, F. M.; MUSIN, R. Z.; ABDULAGATOV, I. M. The Effect of Fatty Acid Ethyl Esters Concentration on the Kinematic Viscosity of Biodiesel Fuel. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 11, p. 3404-3413, 2015.

UZUN, B. B.; KILIÇ, M.; ÖZBAY, N.; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 347-351, 2012.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2017-2028, 2018.

VELJKOVIĆ, V. B.; AVRAMOVIĆ, J. M.; STAMENKOVIĆ, O. S. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 2, p. 1193-1209, 2012.

VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 319-333, 2016.

WASILEWSKI, T.; MIGOŃ, D.; GĘBICKI, J.; KAMYSZ, W. Critical review of electronic nose and tongue instruments prospects in pharmaceutical analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 1077, p. 14-29, 2019.

WEN, T.; ZHENG, L.; DONG, S.; GONG, Z.; SANG, M.; LONG, X.; LUO, M.; PENG, H. Rapid detection and classification of citrus fruits infestation by *Bactrocera dorsalis* (Hendel) based on electronic nose. **Postharvest Biology and Technology**, v. 147, p. 156-165, 2019.

XU, L.; YU, X.; LIU, L.; ZHANG, R. A novel method for qualitative analysis of edible oil oxidation using an electronic nose. **Food Chemistry**, v. 202, n. 1, p. 229-235, 2016.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 184-193, 2013.

YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNI K., S.; AKBAR P., M. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136-153, 2014.

APÊNDICE A – RESULTADOS DE ANÁLISES DO OGR

A Tabela 11 apresenta os dados referentes às análises de acidez, peróxido, teor de água, densidade, viscosidade cinemática, estabilidade oxidativa e colorimetria do OGR. A Tabela 12 mostra os resultados da composição de ácidos graxos desses óleos. No total, foram sete amostras de óleo utilizadas ($n = 7$), sendo seis de OGR ($n_{OGR} = 6$) e uma de óleo de soja comercial ($n_{OS} = 1$). Para cada óleo foi designada uma numeração, que será utilizada nas tabelas seguintes.

Tabela 11 - Caracterização das amostras de OGR e do óleo de soja comercial

Alíquota de óleo (A)	Tipo	Índ. acidez (mg base/ g óleo)	Índ. de peróx. (mEq/kg óleo)	Teor de água (ppm)	Densid. (g/cm ³)	Visc. Cinem. (mm ² /s)	Estab. Oxidat. (h)	Colorimetria		
								L*	a*	b*
1	OS	0,36 ± 0,02	3,33 ± 0,19	369,50 ± 20,51	0,9211	32,60	6,04 ± 0,32	72,85 ± 0,17	23,41 ± 0,04	13,90 ± 0,07
2	OGR	0,37 ± 0,01	37,31 ± 0,12	439,50 ± 35,65	0,9196	35,74	2,62 ± 0,64	39,69 ± 0,02	-0,04 ± 0,02	22,34 ± 0,03
3	OGR	0,50 ± 0,05	51,01 ± 0,85	412,00 ± 50,91	0,7834	43,02	3,58 ± 0,05	60,71 ± 0,02	-3,59 ± 0,01	39,56 ± 0,02
4	OGR	0,37 ± 0,01	57,68 ± 1,32	513,00 ± 28,28	0,9206	36,17	2,59 ± 0,21	39,80 ± 0,09	0,03 ± 0,04	23,38 ± 0,07
5	OGR	0,52 ± 0,01	53,07 ± 0,80	425,50 ± 3,54	0,9211	36,92	1,52 ± 0,50	39,78 ± 0,11	0,01 ± 0,03	23,60 ± 0,18
6	OGR	0,44 ± 0,01	45,05 ± 1,42	461,50 ± 86,97	0,9206	36,54	2,42 ± 0,11	40,44 ± 0,25	-0,13 ± 0,05	23,67 ± 0,04
7	OGR	0,42 ± 0,01	43,15 ± 0,78	655,40 ± 92,63	0,9211	37,57	2,90 ± 0,31	40,26 ± 0,18	-0,03 ± 0,04	24,24 ± 0,09

Fonte: Próprio autor.

Tabela 12 - Composição em ácidos graxos das amostras de OGR e do óleo de soja comercial

Alíquota de óleo (A)	Tipo	Composição (%)				
		C16	C18	C18:1	C18:2	C18:3
1	OS	12,9	3,7	20,2	57,8	5,3
2	OGR	13,7	3,8	24,2	52,3	5,9
3	OGR	13,9	3,9	26,8	50,8	4,7
4	OGR	13,0	4,3	27,3	51,1	4,3
5	OGR	13,1	4,3	27,4	50,8	4,4
6	OGR	13,3	4,3	27,1	51,0	4,4
7	OGR	13,3	4,3	27,3	50,9	4,4

Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE B – RESULTADOS DE ANÁLISES DO BIODIESEL

A Tabela 13 apresenta os dados referentes ao teor de ésteres das amostras de biodiesel recém-produzidas. As demais análises desse biodiesel como das alíquotas em estocagem são apresentadas nas Tabelas 14 a 20. Cada tabela refere-se ao biodiesel produzido a partir do óleo identificado nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 13 - Teor de ésteres do biodiesel recém-produzido

Biodiesel (reação)	Alíquota de óleo utilizada (A)	Tipo do óleo	Teor de ésteres (%)
1 ^a	1	OS	99,0
2 ^a	2	OGR	97,4
3 ^a	3	OGR	98,8
4 ^a	4	OGR	96,8
5 ^a	5	OGR	95,6
6 ^a	6	OGR	99,0
7 ^a	7	OGR	99,0

Fonte: Próprio autor

Tabela 14 - Caracterização das amostras de biodiesel proveniente de óleo de soja comercial (1ª reação)

Material	Tempo armaz. (dias)	Temper. armaz.	Índ. acidez (mg base/ g óleo)	Índ. de iodo (g I ₂ /100 g óleo)	Teor de água (ppm)	Densid. (g/cm ³)	Visc. Cinem. (mm ² /s)	Estab. Oxidat. (h)	Colorimetria		
									L*	a*	b*
-	-	-	0,22 ± 0,00	112,00 ± 1,49	399,50 ± 51,62	0,8777	4,71	6,22 ± 0,32	40,78 ± 0,03	0,94 ± 0,01	13,14 ± 0,02
Aço 1020	30	Ambiente	0,28 ± 0,01	114,13 ± 1,31	748,33 ± 56,58	0,8782	4,75	1,14 ± 0,01	41,97 ± 0,20	0,53 ± 0,06	11,50 ± 0,12
PEAD	30	Ambiente	0,28 ± 0,01	111,39 ± 3,61	808,00 ± 46,67	0,8781	4,81	2,85 ± 0,01	44,83 ± 0,25	0,30 ± 0,05	13,24 ± 0,04
Aço 1020	30	43°C	0,75 ± 0,03	107,22 ± 0,38	1396,00 ± 8,48	0,8863	5,62	0,10 ± 0,00	45,65 ± 0,36	-0,16 ± 0,08	9,67 ± 0,10
PEAD	30	43°C	0,70 ± 0,03	110,62 ± 1,25	1603,50 ± 2,12	0,8793	4,83	1,68 ± 0,35	42,54 ± 0,09	-0,16 ± 0,03	13,20 ± 0,06
Aço 1020	60	Ambiente	0,37 ± 0,01	113,30 ± 0,79	2206,00 ± 33,94	0,8789	5,03	0,55 ± 0,00	40,03 ± 0,15	2,26 ± 0,03	20,29 ± 0,06
PEAD	60	Ambiente	0,31 ± 0,02	112,73 ± 0,76	745,00 ± 11,31	0,8787	4,97	0,94 ± 0,30	41,58 ± 0,14	0,91 ± 0,02	11,42 ± 0,06
Aço 1020	60	43°C	1,14 ± 0,06	102,02 ± 1,74	1122,50 ± 16,26	0,8862	5,97	0,13 ± 0,00	40,78 ± 0,09	-0,19 ± 0,01	13,66 ± 0,03
PEAD	60	43°C	0,91 ± 0,03	104,03 ± 3,27	942,00 ± 22,63	0,8818	5,47	1,01 ± 0,00	39,75 ± 0,15	1,58 ± 0,03	19,70 ± 0,01

Fonte: Próprio autor.

Tabela 15 - Caracterização das amostras de biodiesel proveniente de OGR (2ª reação)

Material	Tempo armaz. (dias)	Temper. armaz.	Índ. acidez (mg base/ g óleo)	Índ. de iodo (g I ₂ /100 g óleo)	Teor de água (ppm)	Densid. (g/cm ³)	Visc. Cinem. (mm ² /s)	Estab. Oxidat. (h)	Colorimetria		
									L*	a*	b*
-	-	-	0,29 ± 0,04	114,82 ± 1,65	349,50 ± 6,36	0,8795	4,89	5,09 ± 0,07	38,85 ± 0,03	0,03 ± 0,02	23,36 ± 0,04
Aço 1020	30	Ambiente	0,46 ± 0,02	114,19 ± 0,49	584,00 ± 9,90	0,8803	5,02	0,07 ± 0,00	37,76 ± 0,04	4,44 ± 0,03	34,33 ± 0,10
PEAD	30	Ambiente	0,36 ± 0,01	113,46 ± 0,35	818,50 ± 3,54	0,8797	5,04	4,17 ± 0,40	40,61 ± 0,12	-0,27 ± 0,02	21,22 ± 0,05
Aço 1020	30	43°C	0,94 ± 0,01	112,53 ± 2,73	977,50 ± 33,23	0,8828	5,36	0,02 ± 0,00	39,79 ± 0,21	1,36 ± 0,04	26,22 ± 0,06
PEAD	30	43°C	0,83 ± 0,15	112,23 ± 0,76	2212,50 ± 6,36	0,8817	5,33	1,38 ± 0,35	40,28 ± 0,32	1,86 ± 0,03	27,65 ± 0,12
Aço 1020	60	Ambiente	0,81 ± 0,03	109,06 ± 1,24	777,33 ± 51,64	0,8835	5,33	0,06 ± 0,00	71,50 ± 0,04	21,73 ± 0,01	26,40 ± 0,03
PEAD	60	Ambiente	0,54 ± 0,03	116,66 ± 0,56	712,00 ± 40,04	0,8805	4,97	3,84 ± 0,30	74,57 ± 0,17	21,72 ± 0,01	24,06 ± 0,04
Aço 1020	60	43°C	1,27 ± 0,15	111,62 ± 0,50	1027,33 ± 65,04	0,8886	5,86	0,03 ± 0,00	72,36 ± 0,02	20,04 ± 0,02	23,52 ± 0,03
PEAD	60	43°C	1,34 ± 0,02	102,05 ± 2,78	788,33 ± 47,96	0,8840	5,29	0,04 ± 0,00	74,96 ± 0,08	25,15 ± 0,01	42,51 ± 0,04

Fonte: Próprio autor.

Tabela 16 - Caracterização das amostras de biodiesel proveniente de OGR (3ª reação)

Material	Tempo armaz. (dias)	Temper. armaz.	Índ. acidez (mg base/ g óleo)	Índ. de iodo (g I ₂ /100 g óleo)	Teor de água (ppm)	Densid. (g/cm ³)	Visc. Cinem. (mm ² /s)	Estab. Oxidat. (h)	Colorimetria		
									L*	a*	b*
-	-	-	0,21 ± 0,01	113,29 ± 0,43	491,33 ± 25,03	0,8774	4,82	7,74 ± 0,41	39,81 ± 0,10	0,03 ± 0,03	19,62 ± 0,04
Aço 1020	30	Ambiente	0,31 ± 0,02	105,96 ± 1,80	748,50 ± 6,36	0,8793	5,00	1,04 ± 0,32	39,91 ± 0,14	0,37 ± 0,05	20,03 ± 0,01
PEAD	30	Ambiente	0,25 ± 0,01	104,91 ± 1,94	505,00 ± 83,44	0,8780	4,94	3,11 ± 0,39	39,85 ± 0,06	0,11 ± 0,03	13,24 ± 0,04
Aço 1020	30	43°C	0,42 ± 0,03	107,79 ± 1,64	603,00 ± 24,04	0,8786	5,03	0,79 ± 0,30	39,26 ± 0,04	1,36 ± 0,01	9,67 ± 0,10
PEAD	30	43°C	0,42 ± 0,04	107,57 ± 2,30	419,50 ± 89,80	0,8786	5,01	2,34 ± 0,00	40,15 ± 0,26	0,00 ± 0,06	13,20 ± 0,06
Aço 1020	60	Ambiente	0,38 ± 0,02	108,06 ± 1,58	589,00 ± 5,66	0,8778	4,96	1,03 ± 0,09	39,95 ± 0,30	0,73 ± 0,10	20,85 ± 0,13
PEAD	60	Ambiente	0,31 ± 0,01	107,09 ± 1,30	593,00 ± 41,72	0,8779	4,88	2,17 ± 0,05	39,73 ± 0,04	0,30 ± 0,01	17,81 ± 0,03
Aço 1020	60	43°C	1,28 ± 0,01	100,99 ± 0,32	662,50 ± 41,72	0,8853	5,61	0,11 ± 0,01	41,07 ± 0,09	-0,53 ± 0,03	14,54 ± 0,06
PEAD	60	43°C	0,96 ± 0,06	103,80 ± 2,30	526,67 ± 74,45	0,8789	5,05	1,34 ± 0,00	39,49 ± 0,07	0,76 ± 0,02	18,58 ± 0,03

Fonte: Próprio autor.

Tabela 17 - Caracterização das amostras de biodiesel proveniente de OGR (4ª reação)

Material	Tempo armaz. (dias)	Temper. armaz.	Índ. acidez (mg base/ g óleo)	Índ. de iodo (g I ₂ /100 g óleo)	Teor de água (ppm)	Densid. (g/cm ³)	Visc. Cinem. (mm ² /s)	Estab. Oxidat. (h)	Colorimetria		
									L*	a*	b*
-	-	-	0,24 ± 0,02	101,76 ± 1,34	196,00 ± 35,36	0,8791	5,01	5,20 ± 1,03	39,53 ± 0,27	-0,27 ± 0,07	21,71 ± 0,02
Aço 1020	30	Ambiente	0,37 ± 0,05	110,47 ± 0,52	179,00 ± 4,24	0,8795	5,05	1,01 ± 0,01	39,51 ± 0,05	0,46 ± 0,03	21,20 ± 0,03
PEAD	30	Ambiente	0,48 ± 0,03	109,72 ± 0,72	248,50 ± 47,38	0,8790	5,09	1,96 ± 0,02	39,75 ± 0,10	0,03 ± 0,02	19,56 ± 0,03
Aço 1020	30	43°C	0,77 ± 0,01	96,86 ± 0,61	353,50 ± 24,75	0,8801	5,08	0,10 ± 0,00	38,95 ± 0,07	1,53 ± 0,06	23,39 ± 0,01
PEAD	30	43°C	0,80 ± 0,03	100,71 ± 0,53	171,50 ± 45,96	0,8797	5,08	1,54 ± 0,04	39,78 ± 0,08	0,01 ± 0,02	18,99 ± 0,03
Aço 1020	60	Ambiente	0,53 ± 0,01	99,23 ± 1,36	290,50 ± 9,19	0,8802	5,10	0,39 ± 0,01	37,05 ± 0,03	5,46 ± 0,03	33,61 ± 0,02
PEAD	60	Ambiente	0,49 ± 0,01	100,07 ± 0,32	202,00 ± 24,04	0,8796	5,05	1,96 ± 0,02	40,29 ± 0,13	-0,23 ± 0,04	17,93 ± 0,05
Aço 1020	60	43°C	1,32 ± 0,02	93,75 ± 1,18	430,00 ± 7,07	0,8844	5,57	0,03 ± 0,00	40,72 ± 0,02	-0,46 ± 0,01	14,74 ± 0,01
PEAD	60	43°C	0,99 ± 0,02	97,68 ± 0,63	326,50 ± 31,82	0,8806	5,20	0,78 ± 0,02	39,54 ± 0,09	0,16 ± 0,04	19,11 ± 0,03

Fonte: Próprio autor.

Tabela 18 - Caracterização das amostras de biodiesel proveniente de OGR (5ª reação)

Material	Tempo armaz. (dias)	Temper. armaz.	Índ. acidez (mg base/ g óleo)	Índ. de iodo (g I ₂ /100 g óleo)	Teor de água (ppm)	Densid. (g/cm ³)	Visc. Cinem. (mm ² /s)	Estab. Oxidat. (h)	Colorimetria		
									L*	a*	b*
-	-	-	0,25 ± 0,01	102,90 ± 0,22	223,50 ± 34,65	0,8796	4,99	3,52 ± 0,61	38,85 ± 0,11	-0,11 ± 0,05	21,88 ± 0,02
Aço 1020	30	Ambiente	0,47 ± 0,02	98,12 ± 2,74	281,00 ± 35,36	0,8803	5,28	0,61 ± 0,15	38,44 ± 0,03	3,98 ± 0,02	29,59 ± 0,05
PEAD	30	Ambiente	0,44 ± 0,02	100,99 ± 0,67	233,00 ± 29,70	0,8792	5,19	2,12 ± 0,50	39,75 ± 0,18	0,33 ± 0,03	19,35 ± 0,01
Aço 1020	30	43°C	0,73 ± 0,05	98,25 ± 0,86	324,50 ± 16,26	0,8801	5,17	0,77 ± 0,09	38,37 ± 0,17	2,50 ± 0,04	25,13 ± 0,03
PEAD	30	43°C	0,61 ± 0,01	107,33 ± 1,75	353,50 ± 19,09	0,8800	5,17	1,60 ± 0,15	39,87 ± 0,13	-0,22 ± 0,04	17,02 ± 0,03
Aço 1020	60	Ambiente	0,34 ± 0,02	106,82 ± 1,86	436,00 ± 28,28	0,8520	5,22	0,59 ± 0,05	39,47 ± 0,03	3,47 ± 0,02	29,75 ± 0,04
PEAD	60	Ambiente	0,35 ± 0,03	107,79 ± 0,66	507,50 ± 10,61	0,8794	5,01	1,39 ± 0,06	39,70 ± 0,16	0,18 ± 0,05	19,16 ± 0,05
Aço 1020	60	43°C	1,13 ± 0,01	95,68 ± 1,86	554,50 ± 51,62	0,8857	5,68	0,03 ± 0,00	40,72 ± 0,02	-0,46 ± 0,01	14,74 ± 0,01
PEAD	60	43°C	0,86 ± 0,02	107,31 ± 1,05	476,50 ± 7,78	0,8818	5,23	0,52 ± 0,01	39,54 ± 0,09	0,16 ± 0,04	19,11 ± 0,03

Fonte: Próprio autor.

Tabela 19 - Caracterização das amostras de biodiesel proveniente de OGR (6ª reação)

Material	Tempo armaz. (dias)	Temper. armaz.	Índ. acidez (mg base/ g óleo)	Índ. de iodo (g I ₂ /100 g óleo)	Teor de água (ppm)	Densid. (g/cm ³)	Visc. Cinem. (mm ² /s)	Estab. Oxidat. (h)	Colorimetria		
									L*	a*	b*
-	-	-	0,34 ± 0,02	111,97 ± 0,43	197,00 ± 25,46	0,8786	5,05	5,83 ± 0,79	39,95 ± 0,17	-0,51 ± 0,04	19,98 ± 0,02
Aço 1020	30	Ambiente	0,30 ± 0,01	114,87 ± 2,09	565,33 ± 61,35	0,8791	5,03	0,88 ± 0,06	42,86 ± 0,03	1,67 ± 0,02	27,53 ± 0,08
PEAD	30	Ambiente	0,31 ± 0,01	116,36 ± 0,52	590,50 ± 14,85	0,8790	4,94	3,23 ± 0,01	39,43 ± 0,18	0,01 ± 0,04	21,46 ± 0,03
Aço 1020	30	43°C	0,60 ± 0,02	111,71 ± 0,69	535,50 ± 22,63	0,8803	5,03	0,55 ± 0,04	38,07 ± 0,08	2,88 ± 0,01	28,07 ± 0,30
PEAD	30	43°C	0,45 ± 0,01	107,46 ± 2,96	721,50 ± 18,38	0,8794	5,05	1,05 ± 0,07	39,53 ± 0,28	0,03 ± 0,07	21,77 ± 0,01
Aço 1020	60	Ambiente	0,42 ± 0,03	110,24 ± 0,63	661,00 ± 49,50	0,8796	5,13	0,50 ± 0,00	38,25 ± 0,05	1,51 ± 0,01	25,05 ± 0,07
PEAD	60	Ambiente	0,37 ± 0,01	108,00 ± 1,27	594,50 ± 4,95	0,8792	5,16	0,51 ± 0,06	39,18 ± 0,30	0,08 ± 0,09	20,87 ± 0,03
Aço 1020	60	43°C	1,13 ± 0,04	91,01 ± 0,91	759,00 ± 8,49	0,8829	5,47	2,77 ± 1,18	39,53 ± 0,07	-0,18 ± 0,02	18,75 ± 0,03
PEAD	60	43°C	0,90 ± 0,04	97,00 ± 0,68	247,33 ± 12,90	0,8811	5,20	0,55 ± 0,00	38,32 ± 0,30	1,92 ± 0,06	25,94 ± 0,02

Fonte: Próprio autor.

Tabela 20 - Caracterização das amostras de biodiesel proveniente de OGR (7ª reação)

Material	Tempo armaz. (dias)	Temper. armaz.	Índ. acidez (mg base/ g óleo)	Índ. de iodo (g I ₂ /100 g óleo)	Teor de água (ppm)	Densid. (g/cm ³)	Visc. Cinem. (mm ² /s)	Estab. Oxidat. (h)	Colorimetria		
									L*	a*	b*
-	-	-	0,25 ± 0,00	101,68 ± 0,55	212,50 ± 0,71	0,8798	5,06	3,82 ± 0,38	39,90 ± 0,03	-0,37 ± 0,02	23,74 ± 0,05
Aço 1020	30	Ambiente	0,35 ± 0,02	110,59 ± 2,53	402,50 ± 30,41	0,8793	5,08	0,56 ± 0,04	39,06 ± 0,18	1,80 ± 0,04	26,31 ± 0,04
PEAD	30	Ambiente	0,32 ± 0,01	112,61 ± 0,38	496,50 ± 40,31	0,8795	5,13	3,23 ± 0,01	41,64 ± 0,14	-0,99 ± 0,04	19,95 ± 0,02
Aço 1020	30	43°C	0,60 ± 0,02	108,08 ± 1,46	548,00 ± 35,36	0,8809	5,19	0,58 ± 0,03	40,45 ± 0,16	1,80 ± 0,02	27,00 ± 0,11
PEAD	30	43°C	0,45 ± 0,02	109,82 ± 0,37	439,67 ± 67,06	0,8803	5,16	1,27 ± 0,02	39,06 ± 0,15	0,33 ± 0,02	21,75 ± 0,02
Aço 1020	60	Ambiente	0,49 ± 0,01	102,12 ± 1,24	488,67 ± 74,07	0,8805	5,16	0,63 ± 0,12	36,61 ± 0,10	4,19 ± 0,03	31,40 ± 0,02
PEAD	60	Ambiente	0,50 ± 0,01	109,68 ± 0,52	657,50 ± 75,66	0,8790	5,10	1,00 ± 0,02	38,91 ± 0,02	0,15 ± 0,02	21,44 ± 0,04
Aço 1020	60	43°C	1,31 ± 0,02	98,89 ± 0,22	762,00 ± 9,90	0,8867	6,03	0,43 ± 0,04	40,65 ± 0,25	-0,98 ± 0,06	16,08 ± 0,05
PEAD	60	43°C	0,97 ± 0,00	107,63 ± 0,42	632,50 ± 53,03	0,8815	5,41	0,83 ± 0,00	39,46 ± 0,07	0,42 ± 0,01	22,76 ± 0,01

Fonte: Próprio autor.