



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALESSANDRA DOS SANTOS TANAJURA

**APLICAÇÃO DA ESPECTROFLUORIMETRIA E ANÁLISE
MULTIVARIADA NA DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE
ESTABILIDADE OXIDATIVA E MASSA ESPECÍFICA DE
COMBUSTÍVEIS BIOCOMBUSTÍVEIS E ÓLEOS**

Salvador

2013

ALESSANDRA DOS SANTOS TANAJURA

**“APLICAÇÃO DA ESPECTROFLUORIMETRIA E ANÁLISE
MULTIVARIADA NA DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE
ESTABILIDADE OXIDATIVA E MASSA ESPECÍFICA DE
COMBUSTÍVEIS BIOCOMBUSTÍVEIS E ÓLEOS”**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química

Orientadora: Profa. Dra Cristina M. Quintella
Co-orientadora: Profa. Dra Marilena Meira

Salvador

2013

NO VERSO DA FOLHA DE ROSTO (folha imediatamente anterior a esta) SERÁ DIGITADA A FICHA CATALOGRÁFICA DA MONOGRAFIA. SERÁ NECESSÁRIA A ORIENTAÇÃO DE UM BIBLIOTECÁRIO. PEÇA INFORMAÇÕES NO COLEGIADO.

A folha de rosto terá a numeração 1 e o seu verso (com a ficha catalografica) terá a numeração 2, MAS A NUMERAÇÃO SÓ APARECERÁ A PARTIR DA FOLHA DE INTRODUÇÃO.

ALESSANDRA DOS SANTOS TANAJURA

**Aplicação da espectrofluorimetria e análise multivariada na
determinação da viscosidade estabilidade oxidativa e massa
específica de combustíveis biocombustíveis e óleos.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Química como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

Aprovada em _____ de _____ de 2013

Banca Examinadora

Prof^aDr^a Cristina M. Quintella, UFBA.
Orientadora

Prof^aDr^aIdalia H. Estevam, UNEB.
Examinadora

Prof^aDr^a Marilena Meira, IFBA.
Co-orientadora

Dr^a. Ana Paula Musse, Petrobras.
Examinadora

DEDICATÓRIA

A minha mãe e irmãs por todo carinho, apoio, confiança e liberdade.
MÃE, dedico esta dissertação a senhora que tem dedicado a vida à minha formação.

**Márcio,
Obrigada por estar ao meu lado
Em todos os momentos sejam eles
Ruins, bons, difíceis...
Obrigada por compreender todas
As minhas ausências durante a realização
Deste trabalho.**

AGRADECIMENTOS

À professora Cristina Quintella pela orientação, ensinamentos e confiança depositada.

À professora Marilena Meira pelos ensinamentos, por todas as dúvidas sanadas, por todos os momentos de orientação, inclusive finais de semana.

A minhas amigas, patrimônio que vou levar para sempre da época da graduação: Juliana, Paula e Ivanice.

Aos amigos Saionara(Saiô), Humbervânia (Humber), ePatrícia (véa) por todos os momentos juntos, por todos os arquivos enviados, por todas as saídas e conversas.

À todos os colegas do Lablaser: aos antigos: Landson, Pamela, Renata, Alexandre, Gabriela, Odete, Tiago, Kamei e todos os novos que revigoram e trazem novas vivências para o Laboratório.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Com o aumento da demanda de biodiesel como combustível surge a necessidade de se desenvolver novos métodos analíticos para determinar propriedades químicas e físico-químicas do mesmo. Um dos problemas associados ao biodiesel diz respeito a sua baixa estabilidade oxidativa. A oxidação pode causar aumento na viscosidade e na acidez do combustível. No presente trabalho foi desenvolvido um método para predição da viscosidade, estabilidade oxidativa e massa específica de biocombustíveis utilizando espectrofluorimetria e PLS. O método consiste na obtenção de um modelo matemático obtido entre dados espectrais resultantes de análises espectrofluorimétricas e dados de análises de viscosidade cinemática, massa específica ou estabilidade oxidativa através da aplicação de Análise Multivariada por Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Os espectros de emissão fluorescente das amostras foram realizados em um espectrofluorímetro, onde a emissão foi detectada de 230 a 800 nm em intervalos de 0,5 nm enquanto as moléculas presentes na amostra sofriam excitação em comprimentos de onda fixos na faixa de 200 a 775 nm. Foram analisadas 46 amostras em diversas concentrações de biodiesel em diesel e 06 amostras de óleos comerciais. Todos foram analisados através da Espectroscopia de Fluorescência Total associada a PLS e foi possível obter valores de R-quadrado próximos de 1 para cada um dos modelos PLS construídos. Preliminarmente foi feita uma busca de anterioridade de patentes para o uso de métodos ópticos para determinar oxidação, viscosidade e massa específica e verificou-se que nenhuma das patentes encontradas sugere o uso da espectrofluorimetria combinada com calibração multivariada para a predição das propriedades químicas e físico-químicas estudadas. Com isso foi depositada no INPI uma patente sobre o método desenvolvido.

Palavras-chave: biodiesel, diesel, fluorescência, espectrofluorimetria, partial least squares, viscosidade cinemática, massa específica, estabilidade oxidativa.

ABSTRACT

With increasing demand for biodiesel fuel as the need arises to develop new analytical methods for determining chemical and physicochemical properties thereof. One of the problems associated with biodiesel relates to its low oxidative stability. The oxidation can cause an increase in viscosity and acidity of the fuel. In this work we developed a method for predicting the viscosity, oxidative stability and density of biofuels using spectrofluorimetry and PLS. The method consists in obtaining a mathematical model obtained between spectral data derived from spectrofluorimetry analysis and values of kinematic viscosity, density or oxidative stability by applying multivariate partial least squares (PLS). The fluorescence emission spectra of the samples were performed in a spectrofluorometer where the emission was detected 230-800 nm in steps of 0.5 nm while the molecules present in the sample suffered excitation wavelengths in the range fixed 200-775 nm. We analyzed 46 samples in different concentrations of biodiesel in diesel and 06 samples of commercial oils. All were analyzed by fluorescence spectroscopy total associated with PLS and it was possible to obtain values of R-squared near 1 for each PLS-models. Preliminarily, a search was made for prior patents using optical methods for determining oxidation and viscosity and found that none of the patents found suggests the use of spectrofluorimetry combined with multivariate calibration for the prediction of chemical and physical chemical properties studied. With that was deposited on INPI a patent related to the method developed.

Keywords: biodiesel, diesel, fluorescence spectrofluorimetry, partial least squares, kinematic viscosity, density, oxidative stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação reológica.....	22
Figura 2. Mecanismo geral da oxidação de um ácido graxo	24
Figura 3. Esquema do equipamento que opera com o método Rancimat.....	25
Figura 4: Gráfico período de indução	25
Figura 5: Evolução anual cumulativa de patentes	36
Figura 6: Número de patentes por países	37
Figura 7: Relação entre países depositantes de patentes relacionadas a métodos óticos e oxidação.....	38
Figura 8: Número de patentes por inventores	39
Figura 9: Número de patentes por depositantes	39
Figura 10: Classificação dos depositantes das patentes.....	40
Figura 11: Número de patentes por código de maior relevância	41
Figura 12: Relação das palavras mais citadas	42
Figura 13: Patentes depositadas por país	47
Figura 14: Evolução anual de depósito de patentes.....	48
Figura 15: Tipo de requerente das patentes depositadas.	49
Figura 16: Empresas requerentes de patentes.	50
Figura 17: Universidades que mais publicam patentes.	50
Figura 18: Porcentagem dos inventores em função do seu número de patentes.	51
Figura 19: Inventores com mais de uma patente depositada.	52
Figura 20: Número de patentes por tipo de invenção.....	53
Figura 21: Viscosidade em função da concentração para misturas de biodiesel de algodão em diesel na temperatura de 25°C	57
Figura 22: Viscosidade em função da concentração para misturas de biodiesel de soja em diesel na temperatura de 25°C.	59
Figura 23: Viscosidade em função da concentração para misturas de OGR em diesel na temperatura de 25°C.	61
Figura 24: Viscosidade em função da temperatura para biodiesel de algodão em diversas temperaturas.....	62
Figura 25: PLS obtido usando como variáveis independentes os espectros de fluorescência e como variáveis dependentes os valores de viscosidade a 25 e 110 °C de misturas de biodiesel de algodão em diesel.....	63

Figura 26: PLS obtido usando como variáveis independentes os espectros de fluorescência e como variáveis dependentes os valores de viscosidade de misturas de biodiesel de soja em diesel	64
Figura27: PLS obtido usando como variáveis independentes os espectros de fluorescência e como variáveis dependentes os valores das massas específicas de misturas de biodiesel de soja em diesel.....	66
Figura28: PLS obtido usando como variáveis independentes os espectros de fluorescência e como variáveis dependentes os valores das massas específicas de misturas de biodiesel de algodão em diesel.....	68
Figura 29: PC1 versus PC2 para amostras de óleo de soja oxidadas.	74
Figura30: PC1 versusPC2 para amostras de biodiesel de soja oxidadas	74
Figura31: Modelo PLS do período de indução predito em função de valores de referência para amostras de óleo de soja oxidada.....	75
Figura32: Modelo PLS do período de indução predito em função de valores de referência para amostras de biodiesel de soja	76
Figura 33: Modelo PLS do período de indução predito em função de valores de referência para amostras de óleos.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Planilha de definição de escopo em Junho de 2011.	35
Tabela 2: Escopo da prospecção tecnológica em 4 de Julho de 2011.....	46
Tabela 3: Concentração de biodiesel em diesel.....	30
Tabela 4: Procedência das amostras	31
Tabela 5: Concentração e viscosidade das amostras de biodiesel de algodão em diesel e seus desvios.	56
Tabela 6: Concentração e viscosidade das amostras de biodiesel de soja e diesel com seus respectivos desvios.....	58
Tabela 7: Concentração e viscosidade das amostras de OGR e diesel com seus respectivos desvios.	60
Tabela 8: Viscosidade das amostras de biodiesel de algodão com seus respectivos desvios em diversas temperaturas.....	61
Tabela 9: Viscosidade das amostras de biodiesel de soja com seus respectivos desvios nas temperaturas de 25 e 110 °C.....	62
Tabela 10: Valores predito (Vp) e de referência (Vr) para as misturas de biodiesel de soja em diesel.	64
Tabela 11: Valores da massa específica para as misturas de 0-100% de biodiesel de soja em diesel.	65
Tabela 12: Valores predito (Vp) e de referência (Vr) para as massas específicas de biodiesel de soja.....	66
Tabela 13:Valores de densidade para as misturas de 0-100% de biodiesel de algodão em diesel.	67
Tabela 14: Valores predito (Vp) e de referência (Vr) para as massas específicas de biodiesel de algodão.	68
Tabela 15: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do óleo de soja Liza na temperatura de 110°C (em duplicata).....	70
Tabela 16: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do óleo de girassol Mazola na temperatura de 110°C. (em duplicata).....	70
Tabela 17: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do óleo de oliva Andorinha na temperatura de 110°C. (em duplicata).....	70
Tabela 18: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do óleo de milho Liza na temperatura de 110°C. (em duplicata).....	70

Tabela 19: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do óleo de canola Liza na temperatura de 110°C. (em duplicata).....	70
Tabela 20: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do óleo de soja oxidado em diferentes graus.....	72
Tabela 21: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do biodiesel de soja oxidado em diferentes graus.	72
Tabela 22: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do óleo de milho oxidado em diferentes graus.....	72
Tabela 23: Valores predito (V_p) e de referência (V_r) para os períodos indução das amostras de óleo de soja oxidada.....	75
Tabela 24: Valores predito (V_p) e de referência (V_r) para os períodos de indução das amostras de biodiesel de soja oxidada.	76
Tabela 25: Valores predito (V_p) e de referência (V_r) para os períodos de indução dos óleos de canola, soja, milho, girassol e oliva.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PCA- Análise das Componentes Principais

HCA- Hierárquica de Agrupamentos

PLS- Regressão por Quadrados Mínimos Parciais

LDA- Análise por Discriminante Linear

KNN-Vizinhos mais próximos

PCR- Regressão dos Componentes Principais

PARAFAC- Análise Paralela de Fatores

PI- Período de Indução

EPO- European Patent Office

OGR- Óleo Gasto Residual

UFBA- Universidade Federal da Bahia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	NOÇÕES DE ESPECTROFLUORIMETRIA	19
1.2	NOÇÕES DE FLUORESCÊNCIA.....	19
1.3	NOÇÕES DE QUIMIOMETRIA	20
1.4	NOÇÕES DE VISCOSIDADE.....	21
1.5	OXIDAÇÃO	23
1.5.1	Fotoxidação	23
1.5.2	Autoxidação.....	23
1.5.3	Oxidação Enzimática	24
1.5.4.	Método Rancimat	24
1.6	Prospecção tecnológica.....	26
1.6.1	Mapeamento patentário	26
1.6.2	Busca de anterioridade	26
2	OBJETIVOS	28
2.1	Objetivos Gerais	28
2.2	Objetivos Específicos.....	28
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	30
3.1	Amostras.....	30
3.1.1	Amostras para Viscosidade	30
3.1.2	Amostras para Massa Específica	31
3.1.3	Amostras para Oxidação.....	31
3.2	Metodologia.....	31
3.2.1	Medidas da Viscosidade	31
3.2.2	Medidas da Massa Específica.....	32
3.2.3	Espectrofluorimetria	32
3.2.4	Modelos PLS	32

3.2.5.	Método Rancimat	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1	Prospecção de Patentes	35
4.1.1	Uso de Métodos Ópticos para Determinar Oxidação	35
4.1.1.1	<i>Mapeamento patentário</i>	35
4.1.1.2	<i>Busca de Anterioridade</i>	42
4.1.1.3	<i>Conclusões da Prospecção Tecnológica</i>	44
4.2.	Uso de Métodos Ópticos para Determinar Viscosidade e massa específica .	44
4.2.1	Mapeamento Patentário	44
4.2.2	Busca de Anterioridade.	53
4.2.3	Conclusões da Prospecção Tecnológica	55
4.3	Resultados das análises de viscosidade.....	56
4.4	Resultados das análises de massa específica.....	65
4.5	Resultados das análises de estabilidade oxidativa.....	69
5	CONCLUSÃO.....	80
	REFERÊNCIAS.....	83

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos. O processo de produção mais usado é a transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta, como metanol e etanol. Um problema importante associado com o biodiesel é a sua baixa estabilidade oxidativa. Considerando as reações de oxidação, o comportamento químico do biodiesel é semelhante ao dos óleos e gorduras, a partir do qual foram obtidos, isto porque a cadeia de ácidos graxos não é alterada durante o processo químico em que ácidos graxos são transesterificados em ésteres alquílicos. Muitos dos óleos de origem vegetal contêm ácidos graxos de cadeia insaturada, como os ácidos linoléico e linolênico, que são a principal causa da instabilidade de óleos e biodiesel (RAMOS et al., 2003).

Os principais fatores que afetam a velocidade das reações de oxidação são a concentração de oxigênio, o número de insaturações na cadeia, a presença de antioxidantes, presença de metais, a temperatura e a luz. A estabilidade oxidativa de um óleo ou biodiesel é favorecida pelo maior teor de ácidos graxos saturados (QUINTELLA et al., 2009). Quanto maior o número de insaturações na cadeia do ácido graxo mais suscetível ele será à oxidação. As reações de isomerização de *cis* para *trans* também podem afetar a estabilidade oxidativa da cadeia de ácido graxo isto porque a dupla ligação na configuração *trans*, apesar de ser mais estável, é, mais susceptível à oxidação que a dupla em *cis* (BERTHIAUME e TREMBLAY, 2006).

Nos combustíveis, algumas propriedades químicas e físicas podem ser afetadas pela oxidação (MONYEM et al., 2001a) causando acidez e aumento da viscosidade devido à formação de gomas insolúveis que podem obstruir os filtros (MONYEM et al., 2001b). Isso torna o combustível inadequado para uso em motores.

Os ácidosgraxossaturadospossuem uma reatividade muito baixa à oxidação. No entanto, óleosanimais, ricos emácidos graxos saturados são menosestáveisà oxidaçãoque osóleos vegetais. Este aspecto éexplicado devido à ausência de antioxidantes naturais nos óleos animais (SENDZIKIENE et al., 2005).

De acordo com a Patente dos Estados Unidos (US19940199617) de 1995, o principal método atualmente em uso para a determinação da estabilidade

oxidativa é o método Rancimat que mede o período de indução. Outros métodos conhecidos são a medição do índice de acidez, índice de peróxido, análise sensorial, determinação de dienos conjugados, valor de carbonila, análise de voláteis, entre outros.

1.1 NOÇÕES DE ESPECTROFLUORIMETRIA

A espectrofluorimetria ou espectrometria de fluorescência é uma técnica analítica atualmente bastante utilizada em função de suas diversas vantagens, tais como, rapidez, simplicidade, sensibilidade e seletividade. Além disso, na análise de fluidos naturalmente fluorescentes (fluorescência intrínseca) pode ser dispensada a sequência de preparação da amostra através de aditivos fluorescentes. As mais usadas são a Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada e a Espectrofluorimetria Total ou Fluorescência de Matriz Excitação-Emissão. Na primeira simultaneamente ocorre escaneamento tanto a emissão quanto a excitação mantendo uma diferença de comprimento de onda fixo entre estas duas medidas. Na segunda ocorre escaneamento da emissão enquanto a amostra sofre excitação em comprimento de onda fixo (MONYEM et al.,2001a), sendo isto repetido para diversos comprimentos de excitação.

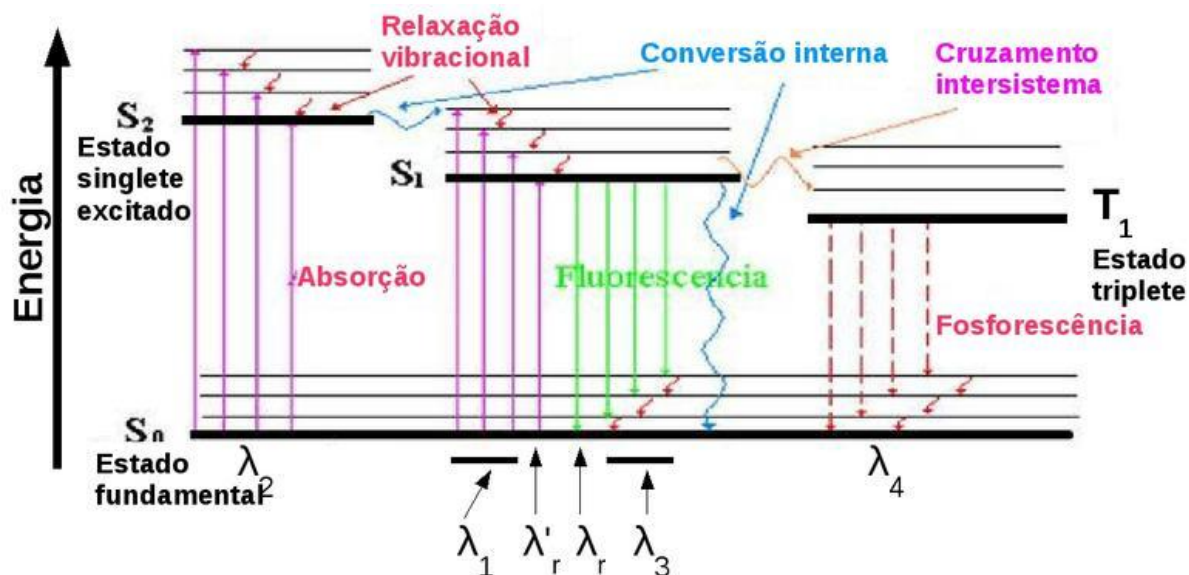
Uma característica muito importante da técnica é que ela não é destrutiva. Sendo assim, podemos utilizar a mesma amostra em outras análises ou utilizarmos para outro fim a amostra no final da análise, pois esta não teve nenhuma modificação química.

A restrição desta técnica na análise de misturas complexas devido à sobreposição dos sinais é atualmente superada pelo uso da quimiometria com técnicas de espectrofluorimetria multidimensionais (MEIRA et al., 2011a).

1.2 NOÇÕES DE FLUORESCÊNCIA

A luminescência está subdividida em diversas categorias como: quimioluminescência, bioluminescência, termoluminescência, eletroluminescência e fotoluminescência. A fluorescência é uma categoria da fotoluminescência, a fotoluminescência é dividida em fluorescência e fosforescência dependendo da natureza do estado de excitação. A luminescência é definida como emissão de

radiação eletromagnética, por moléculas, de comprimento de onda que vão do ultravioleta ao infravermelho no espectro eletromagnético (SOUZA et al., 1993).



1.3 NOÇÕES DE QUIMIOMETRIA

Com o avanço dos equipamentos na área de Química e o número de variáveis que podem ser medidas em uma amostra se torna necessário um aprofundamento no estudo de tratamento de dados e, com esse objetivo, surgiu uma matéria de Química chamada Quimiometria, que se destina a estudar dados químicos de natureza multivariada.

As ferramentas quimiométricas são veículos que podem auxiliar os químicos a caminharem mais eficientemente na direção do maior conhecimento (KOWALSKI e SEASHOLTZ, 1999).

De acordo com a Patente Brasileira PI09059768 de 2009, a análise covariante ou quimiometria ou análise multivariada consiste no uso de programas estatísticos em resultados de análises químicas visando um ou mais dos seguintes objetivos: análise exploratória, classificação dos dados, calibração multivariada, planejamento e otimização de um experimento. As principais técnicas quimiométricas são: Análise das Componentes Principais (PCA), Hierárquica de Agrupamentos (HCA), Regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS), Regressão das Componentes Principais (PCR), Vizinhos mais Próximos (KNN), Análise por Discriminante Linear (LDA) e Análise Paralela de Fatores (PARAFAC)

Para alguns dados é necessário fazer um pre-processamento nos dados originais, para ocorrer a adequação de unidades, variâncias e distribuição dos valores, são utilizados com maior frequência centrar na média e autoescalar como medidas de pre-processamento. Ao utilizar o método de centrar na média, calcula-se a média das intensidades de cada comprimento de onda utilizado e posteriormente subtrai-se cada intensidade do respectivo valor médio. Se optarmos por utilizar o método do autoescalonamento, os dados serão centrados na média e posteriormente divididos pelo respectivo desvio padrão, para cada comprimento de onda (FERREIRA et al., 1999)

Existem vários métodos de análise multivariada com diversas finalidades, os mais utilizados são PCA (análise de componentes principais), HCA (análise por agrupamento hierárquico) e PLS (Parcial Least Square). Tanto PCA quanto HCA são métodos que relacionam a semelhança das amostras segundo as variáveis que estão sendo trabalhadas.

A PCA reduz o número de variáveis as quais são chamadas de componentes principais, estas variáveis são responsáveis por explicar uma proporção elevada da variação total associada ao conjunto original permitido.

Em trabalhos anteriores foram identificadas adulterações nas misturas de diesel pelo uso de óleo de soja ao invés de biodiesel dentro da faixa de 2 a 50% utilizando Espectrofluorimetria Total 3D e Análise das componentes Principais (PCA) (QUINTELLA et al., 2009). Foi desenvolvido um método e um dispositivo sensor para monitorar a qualidade em processos de obtenção de combustíveis também utilizando Espectrofluorimetria Total 3D e PCA (GUIMARÃES et al., 2006). Outro trabalho do grupo foi identificar adulteração de biocombustíveis por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3D e análise dos componentes principais (MEIRA et al., 2011b).

Outros trabalhos do nosso grupo envolvendo PLS também foram realizados como a determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel e óleos usando espectrofluorimetria e calibração multivariada (MEIRA et al., 2011b), foi realizado também a predição de propriedades das misturas de biodiesel em diesel usando espectrofluorimetria e calibração multivariada (MEIRA et al., 2012).

1.4 NOÇÕES DE VISCOSIDADE

A viscosidade cinemática expressa à resistência oferecida pelo líquido ao escoamento sob gravidade (ASTDM, 2001). Já a reologia é o estudo da deformação e fluidez da matéria (BARNES et al., 1993).

A viscosidade de um fluido depende entre outros fatores da temperatura, na maioria dos fluidos, como diesel mineral e biodiesel quanto maior a temperatura maior a fluidez do fluido, e conseqüentemente menos viscoso é o fluido (KNOTHE et al, 2006).

Na Figura 1 temos a classificação reológica de fluidos.

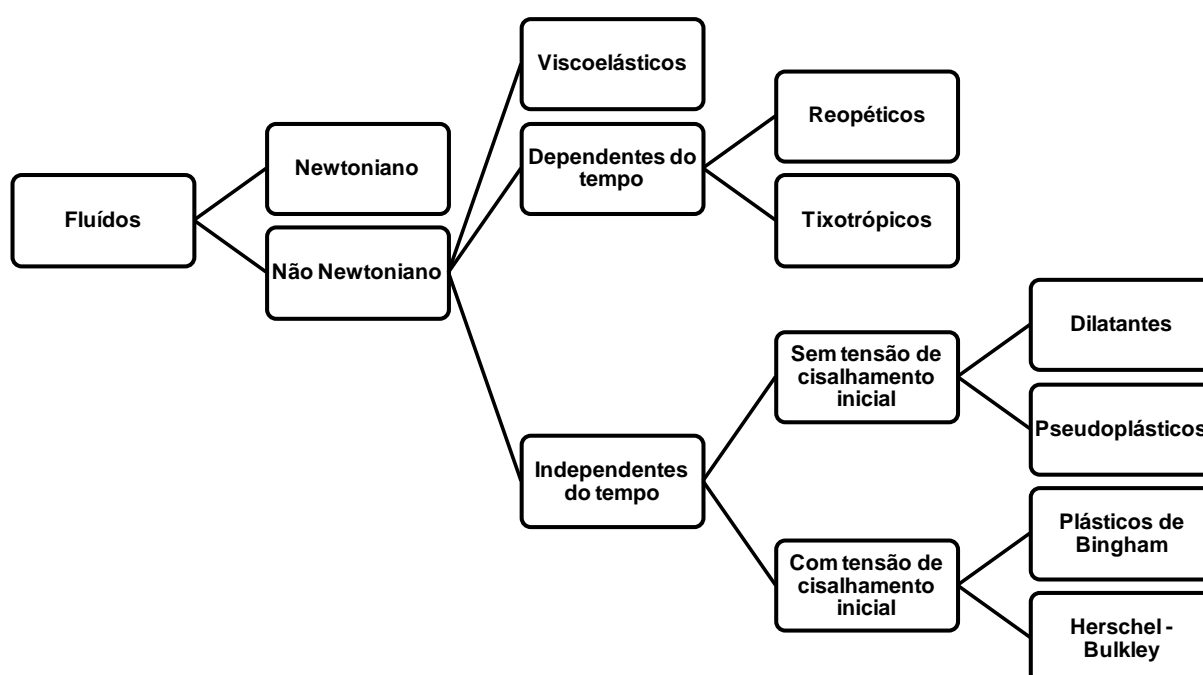


Figura 1: Classificação reológica

Fonte: Adaptado de <http://www.setor1.com.br/analises/reologia/cla_ssi.htm>. Acesso em: 14 jun. 2012.

Os fluidos viscosos Newtonianos apresentam relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. O biodiesel exibe o comportamento de um fluido Newtoniano.

A viscosidade é um parâmetro de qualidade do biodiesel sendo importante para garantir o funcionamento adequado dos motores, exercendo influência no processo de combustão e conseqüentemente na potência desenvolvida pelo motor. A viscosidade cinemática expressa à resistência oferecida pelo líquido ao escoamento sob gravidade (ASTM D 445, 2006).

1.5 OXIDAÇÃO

A oxidação do biodiesel e do óleo vegetal é uma reação por radical livre acelerada pelo calor. A presença de íons metálicos no combustível é outro fator que pode acelerar a oxidação do óleo. A estabilidade à oxidação é um parâmetro de qualidade da matéria-prima para a produção de biodiesel (QUINTELLA et al., 2009). Geralmente ocorre aumento da acidez devido à formação de ácidos de cadeia curta e aumento da viscosidade devido à formação de gomas insolúveis. Estas podem obstruir os filtros de combustíveis tornando-o inadequado para uso em motores.

A estabilidade oxidativa de um óleo ou biodiesel pode ser avaliada pela análise da acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e período de indução (PI) através do método Rancimat. Estes métodos são, em geral, demorados. Por esse motivo foi desenvolvida a espectrofluorimetria que permite a determinação direta e rápida de várias propriedades, sem pré-tratamento da amostra. Quando empregada em análise quantitativa é necessário construir uma curva de calibração multivariada para correlacionar os espectros com os valores correspondentes da propriedade de interesse, previamente determinada por um método de referência.

1.5.1 Fotoxidação

É a oxidação induzida pela luz, é promovida essencialmente pela radiação UV em presença de sensibilizadores, os sensibilizadores requeridos para converter o O_2 para O_2^* são normalmente encontrados em óleos ou substâncias com compostos fotossensíveis (OETTERER, et al., 2006).

1.5.2 Autoxidação

Envolve reações radicalares, o que torna o método complexo e demorado. A sequência da reação é dividida em iniciação, propagação e terminação. Na primeira etapa ocorre o desaparecimento do oxigênio e lipídio insaturado que são os substratos de oxidação, na segunda etapa são gerados os peróxidos e hidroperóxidos que são os produtos primários de oxidação e na terceira etapa há o rearranjo dos peróxidos originando os produtos secundários de oxidação que são os epóxidos, compostos voláteis e não voláteis (SILVA et al., 1999). Na

Figura 2 podemos verificar um esquema para exemplificar como ocorre a auto-oxidação da amostra.

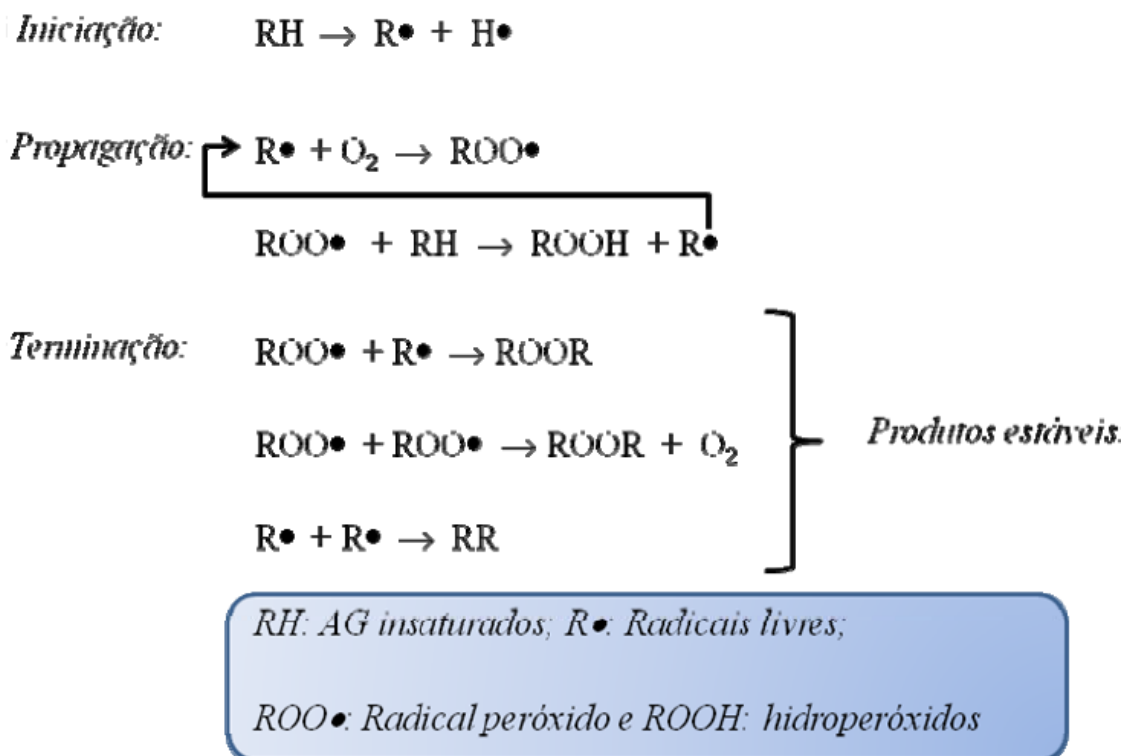


Figura 2. Mecanismo geral da oxidação de um ácido graxo
 Fonte: NOGUEIRA, 2011.

1.5.3 Oxidação Enzimática

Ocorre por ação da enzima lipoxigenase que age sobre os ácidos graxos poli-insaturados, a enzima catalisa a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poli-insaturada, tendo como resultado a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas.(SILVA et al., 1999).

1.5.4. Método Rancimat

O método consiste em medir o período de indução do biodiesel, através da oxidação da amostra que é induzida pela passagem de um fluxo de ar através da amostra a uma temperatura constante. Com esse método ocorre a auto-oxidação em poucas horas, ao invés de semanas/meses.

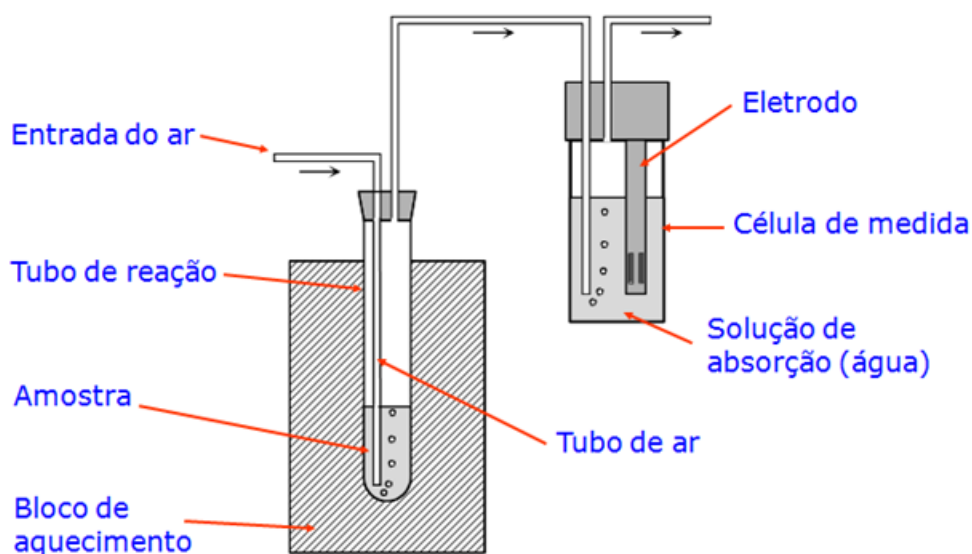


Figura 3. Esquema do equipamento que opera com o método Rancimat
 Fonte: MetrohmPensalab

Logo após a auto-oxidação ocorre a formação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular que sendo voláteis, deixam então a amostra e são borbulhados em solução aquosa. O método mede a condutividade dessa solução, tendo assim a medida do período de indução. Um exemplo do período de indução pode ser observado na Figura 4.

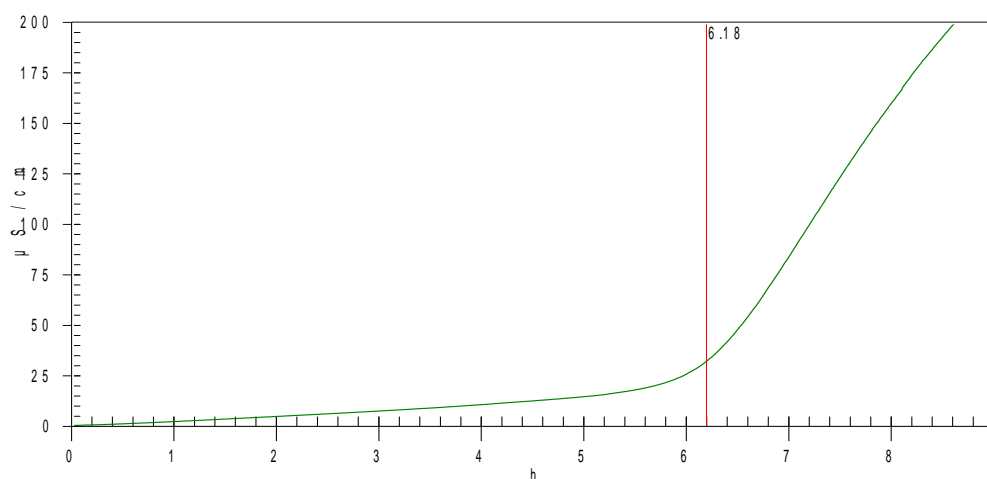


Figura 4: Gráfico período de indução
 Fonte: MetrohmPensalab

Vale ressaltar que antes do ponto 6,18 h na Figura 4, a reação é lenta, há formação de peróxidos e não há a formação de ácidos carboxílicos voláteis. Após o

ponto 6,18h há uma aceleração da reação com formação de ácidos carboxílicos voláteis.

1.6 Prospecção tecnológica

1.6.1 Mapeamento patentário

A busca por patentes visa procurar o maior número de patentes correspondentes ao tema de interesse, utilizando códigos e palavras-chave que torne possível uma pesquisa representativa da utilização de uma técnica ou equipamento ou substâncias da qual se procura estudar. É feita uma Tabela de escopo com a pesquisa de palavras-chave e códigos realizada em um banco de patentes.

1.6.2 Busca de anterioridade

A busca de anterioridade não verifica os documentos de patentes que estão em períodos de sigilo nos escritórios oficiais, que é de 18 meses. No caso da existência de algum documento similar ou igual no período de sigilo prevalece o primeiro depositante.

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Desenvolver um método que utilize a aplicação da espectrofluorimetria e análise multivariada na determinação da viscosidade, estabilidade oxidativa e massa específica de combustíveis, biocombustíveis e óleos.

2.2 Objetivos Específicos

Para desenvolver o presente método foram eleitos os seguintes objetivos específicos:

- Prospecção tecnológica para mapear a nível internacional as novidades que se encontram nos novos métodos;
- Busca de anterioridade como forma de capacitação e indicação tecnológica atual para o desenvolvimento inovador deste trabalho;
- Confirmar a qualidade de uma amostra de óleo a ser utilizada como matéria-prima produção de biodiesel;
- Comprovar a composição de misturas biodiesel-diesel;
- Utilização do reômetro para obter a viscosidade dos combustíveis, biocombustíveis e óleos;
- Obter o mapeamento patentário;

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Amostras

Para todas as amostras de Biodiesel em diesel foram utilizadas as concentrações listadas na Tabela 3:

Tabela1: Concentração de biodiesel em diesel.

Concentração (v/v)	Quantidade de diesel (mL)	Quantidade de biodiesel (mL)
0%	100	0
1%	99	1
2%	98	2
3%	97	3
4%	96	4
5%	95	5
6%	94	6
7%	93	7
8%	92	8
9%	91	9
10%	90	10
15%	85	15
20%	80	20
25%	75	25
30%	70	30
35%	65	35
40%	60	40
50%	50	50
60%	40	60
70%	30	70
80%	20	80
90%	10	90
100%	0	100

3.1.1 Amostras para Viscosidade

As amostras de biodiesel de soja, biodiesel de algodão e diesel foram fornecidas pela Petrobras de acordo com a Tabela 4. Foram feitas misturas de biodiesel de soja em diesel e biodiesel de algodão em diesel na concentração de 0 a 100% (Tabela 3).

As amostras de óleo residual (OGR) foram fornecidas pela cantina do Instituto de Química da UFBA de acordo com a Tabela 4. Foram feitas misturas de OGR em diesel na concentração de 0 a 100% (Tabela 3).

Tabela 2: Procedência das amostras

Amostra	Procedência	Data de coleta ou compra
Biodiesel de algodão	Petrobrás	08/01/2010
Biodiesel de soja	Petrobrás	29/06/2010
Diesel	Petrobrás	12/01/2010
Óleo residual (óleo oxidado de fritura)	Cantina do Instituto de Química da UFBA	29/01/2009
Óleo de soja	Liza®	20/01/2011
Óleo de girassol	Mazola®	09/11/2010
Óleo de oliva	Andorinha®	09/11/2010
Óleo de Milho	Liza®	09/11/2010
Óleo de Canola	Liza®	09/11/2010

3.1.2 Amostras para Massa Específica

As amostras de biodiesel de soja, biodiesel de algodão e diesel foram fornecidas pela Petrobras de acordo com a Tabela 4. Foram feitas misturas de biodiesel de soja em diesel e biodiesel de algodão em diesel na concentração de 0 a 100% (Tabela 3), mas para esse tipo de análise foram utilizadas as seguintes concentrações: (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100). (% v/v).

3.1.3 Amostras para Oxidação

Foram utilizadas amostras de óleos comerciais listados na Tabela 4.

Cerca de 500 mL de óleo foram submetidos à oxidação acelerada através de injeção contínua de ar (10L/h) dentro da amostra aquecida em temperatura de 110°C. Alíquotas do óleo aquecido foram retiradas em intervalos regulares de 1 hora até o máximo de 10 horas e analisadas pelo método Rancimat.

3.2 Metodologia

3.2.1 Medidas da Viscosidade

As medidas de viscosidade das misturas dos diversos biodiesel com diesel foram feitas utilizando o reômetro MCR 501 Anton Paar a uma temperatura de 25°C, com taxa de cisalhamento de 10-100 1/s, utilizando a geometria de cilindros coaxiais.

3.2.2 Medidas da Massa Específica

As medidas das massas específicas destas amostras foram feitas utilizando uma micropipeta de 1000 µm. balão volumétrico de 5mL e uma balança analítica.

3.2.3 Espectrofluorimetria

As leituras de fluorescência foram realizadas em um espectrofluorímetro Perkin Elmer-LS55 equipado com lâmpada de Xenônio 150 W e células de quartzo com caminho óptico de 1 cm. A excitação foi iniciada em 200 nm, com incremento de 25 nm e fenda de 2,5 nm. A emissão foi obtida na faixa de 230-800 nm, também com fenda de 2,5 nm. Utilizou-se velocidade de varreduras de 1200 nm / min e foram registrados 24 espectros de emissão para cada amostra. Foram construídas matrizes onde as linhas correspondem às amostras e as colunas aos comprimentos de onda. As matrizes, foram geradas com auxílio do *Origin8.0*®.

3.2.4 Modelos PLS

O método de calibração por mínimos quadrados parciais (PLS) foi empregado como ferramenta para espectros de fluorescência em amostras de óleos, biodiesel e misturas de biodiesel em diesel. As amostras de óleo e de biodiesel puros foram utilizadas em diferentes graus de oxidação. A análise PLS consiste em encontrar uma função que descreva a variância entre as matrizes X e Y maximizando a correlação entre elas, ou seja, utilizando PLS é possível encontrar uma relação matemática entre uma das variáveis (a variável dependente), no caso foi utilizada a viscosidade, estabilidade oxidativa e massa específica e a variável independente (os espectros de fluorescência). Uma vez encontrada a relação

matemática, pode-se fazer predição de valores para as variáveis dependentes quando se têm as variáveis independentes.

Os modelos de calibração PLS foram construídos usando o *software Unscrambler*® 10.0.1 correlacionando os espectros de fluorescência com os valores correspondentes da viscosidade, período de indução (PI) de oxidação e massa específica. O número de variáveis latentes para o PLS foi determinado baseado no erro de validação usando o *default* do *software*.

Os espectros foram organizados em matrizes de 651x23, pré-processadas utilizando o método de centrar na média. E, em seguida, submetidas à análise Partial Least Squares Regression (PLS).

As matrizes foram geradas com auxílio do Origin 8.0®.

3.2.5. Método Rancimat

A estabilidade oxidativa foi medida pelo período de indução (PI) usando um equipamento Metrohm 873 Biodiesel Rancimat ® a 110 ° C e fluxo de ar de 10 L h. Foram pesados 3 g de cada amostra em tubo de Rancimat. A oxidação foi induzida pela passagem do fluxo de ar através da amostra, mantida sob temperatura constante. Os produtos voláteis da reação foram coletados em água cuja condutividade elétrica foi medida. As análises foram feitas em duplicata e a média do período de indução de cada amostra foi usada para construção do modelo de calibração PLS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Prospecção de Patentes

4.1.1 Uso de Métodos Ópticos para Determinar Oxidação

4.1.1.1 Mapeamento patentário

A metodologia de pesquisa objetivando mapear o uso de métodos óticos para a determinação da oxidação de amostras consistiu na associação da palavra-chave *oxidat** com o código G01N21 que se refere a métodos óticos. A base de dados escolhida foi a *European Patent Office* (EPO) que é uma base mundial de acesso livre usualmente escolhida para prospecção. Foi também feita a associação das palavras-chaves *oxidat* oil** com o código G01N21 e a associação das palavras-chaves *oxidat* biodie** também com o código G01N21 visando especificar o tipo de amostra, respectivamente para óleos e biodiesel. As patentes foram importadas para o programa de mineração de texto *Vantage Point®*, e os dados foram tratados aplicando *Thesaurus* e lógica *Fuzzi*. A Tabela 1 mostra o escopo da busca preliminar feita no banco de patentes do Espacenet ®.

Tabela 3: Planilha de definição de escopo em Junho de 2011.

<i>oxidat*</i>	<i>oil*</i>	<i>dies*</i>	<i>biodies*</i>	<i>propert*</i>	<i>chemistry*</i>	G01N21	Total
X						X	296
				X	X		4974
	X			X	X		222
	X			X	X	X	0
		X		X	X		14
			X	X	X		1
				X	X	X	11
	X					X	1079
	X			X			39080
X	X						10651
X			X			X	0
X	X					X	8

Foram encontradas 296 patentes na busca pela associação da palavra chave *oxidat** com o código G01N21 que se refere a investigar ou analisar materiais através do uso de métodos óticos, isto é, usando luz ultra-violeta, infravermelho ou visível. Destas patentes estavam disponíveis 200, as quais foram baixadas para o

software Vantage Point®. Estes resultados mostraram que dentro do escopo desta prospecção tecnológica, existem relativamente poucas patentes depositadas relacionadas ao uso de métodos óticos para a determinação do grau de oxidação de amostras.

A Figura 5 mostra que há um aumento crescente do número de patentes com o passar dos anos. A falta de dados nos anos de 2010 e 2011 é devida ao fato de não se dispor dos dados completos em função do período de 18 meses de sigilo das patentes.

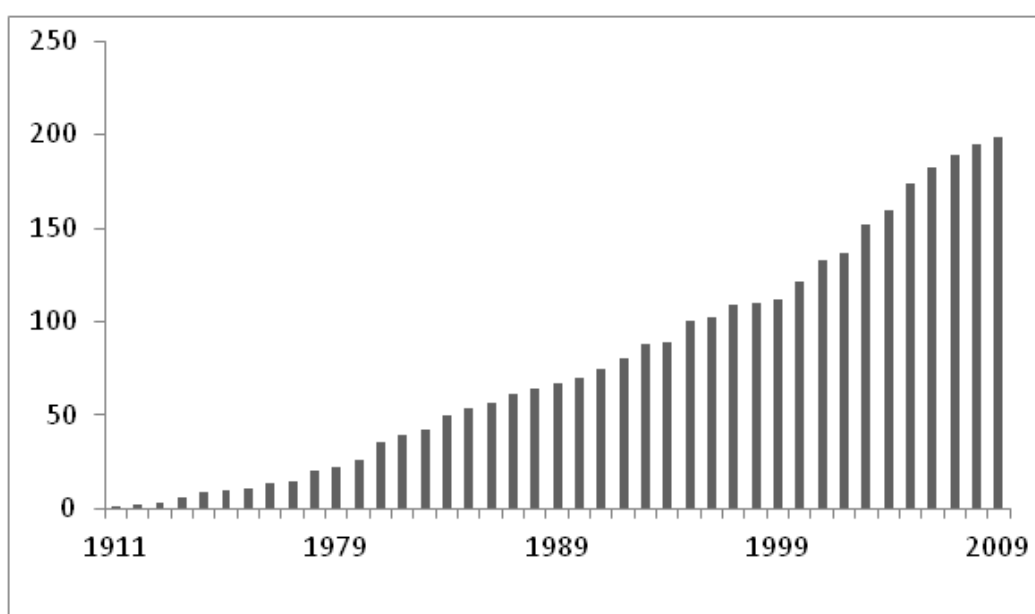


Figura 5: Evolução anual cumulativa de patentes

Os Estados Unidos, Japão e Alemanha são os grandes detentores da tecnologia relativa ao uso de métodos óticos para a determinação da oxidação de amostras como se pode verificar na Figura 6. Pode-se observar que o Brasil não aparece entre os maiores depositantes, tendo 0 patentes relacionadas ao tema.

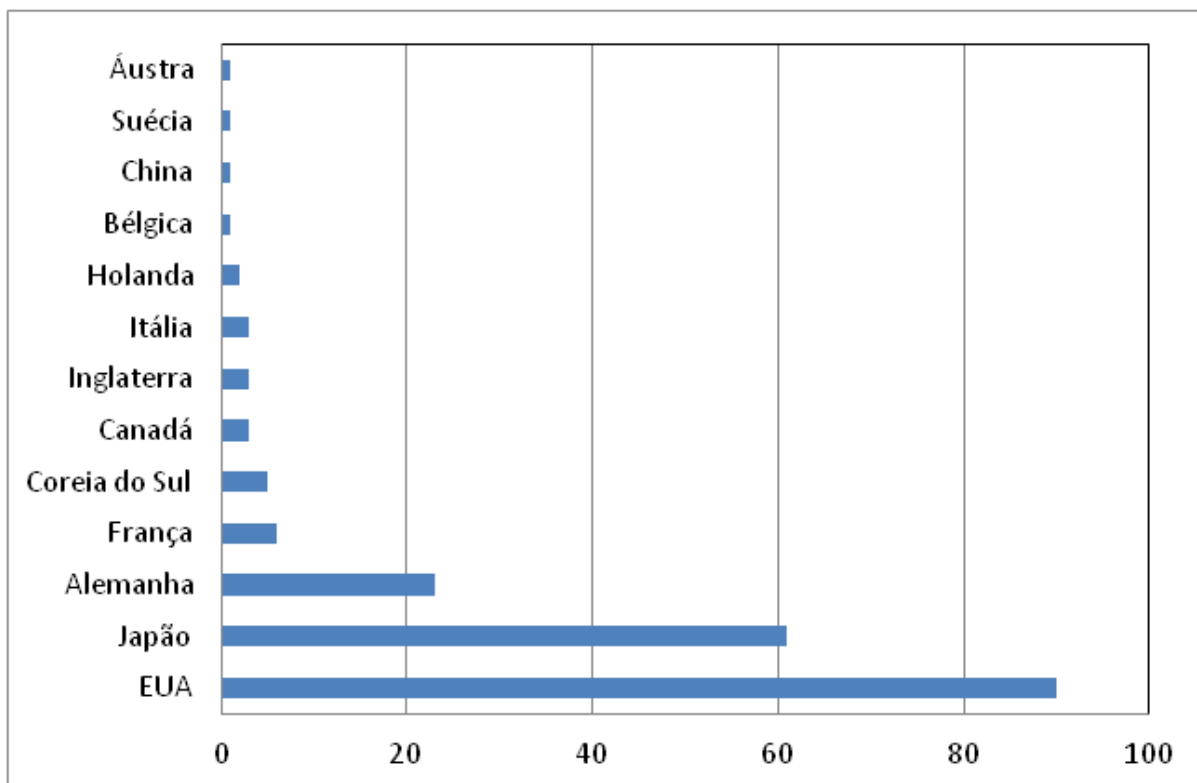


Figura 6: Número de patentes por países

Através do uso do *software Vantage Point*® analisou-se a possibilidade de existência de relacionamento entre os países que mais depositaram patentes, ou seja, se eles faziam algum tipo de parceria para produção das patentes. No entanto, como pode ser observado na Figura 7, cada país produziu suas patentes individualmente sem ocorrência de parcerias entre eles no que diz respeito ao tema estudado.

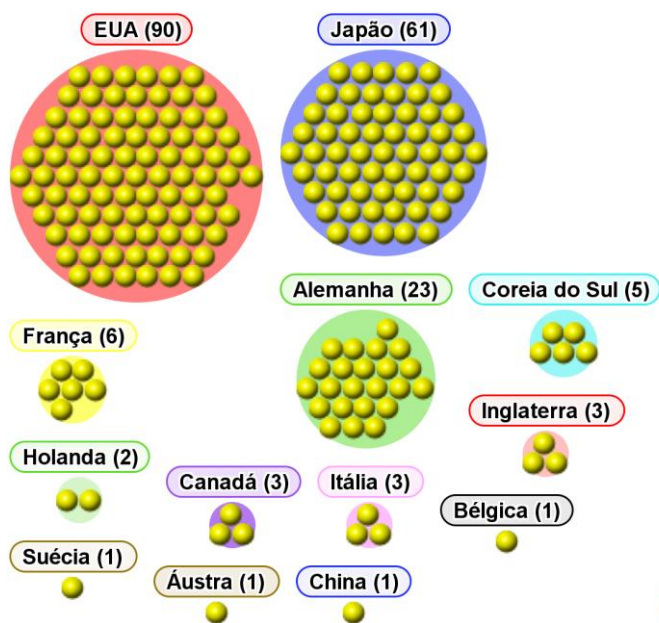


Figura 7: Relação entre países depositantes de patentes relacionadas a métodos óticos e oxidação

Entre os inventores que mais produziram, destaca-se Jonathan Stamler dos Estados Unidos com 6 patentes relativas a oxidação utilizando métodos óticos.

Entre os depositantes destaca-se a empresa *Fuji PhotoFilm*, uma das maiores produtoras de filmes fotográficos dos Estados Unidos, com 6 patentes depositadas. De acordo com a *Fuji*, pesquisas realizadas em diversas áreas de estudo, visa aumentar o campo de atuação.

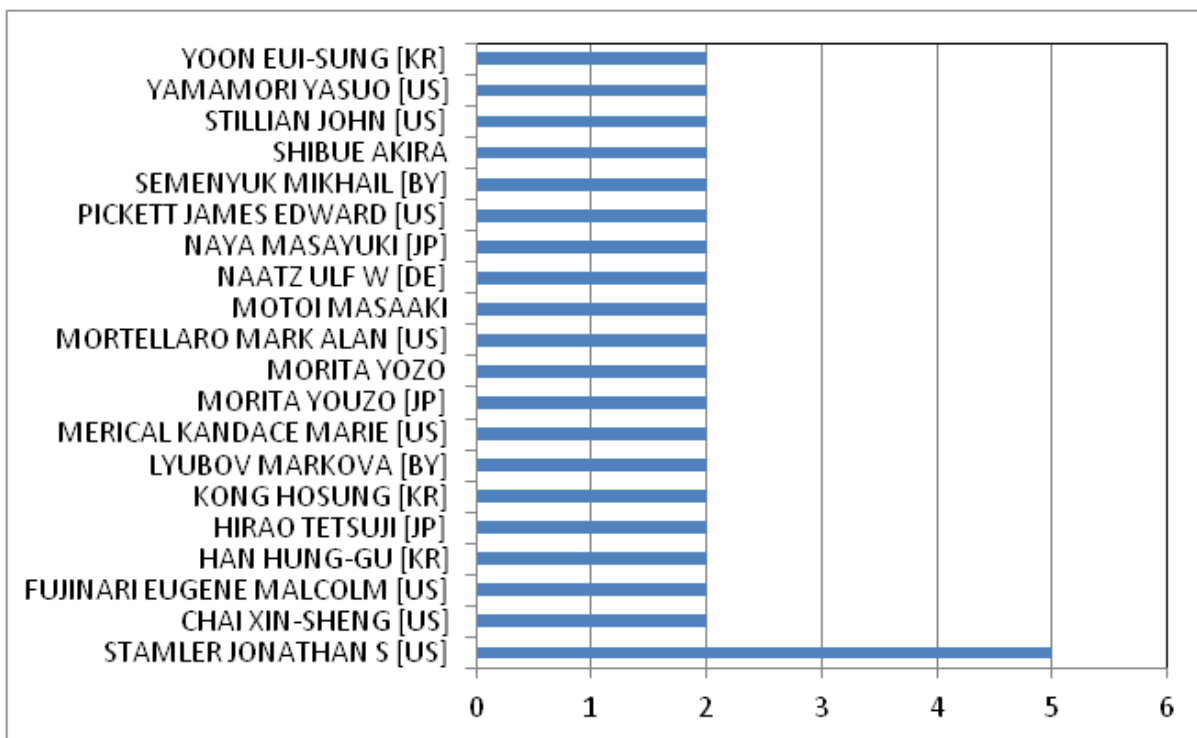


Figura 8: Número de patentes por inventores

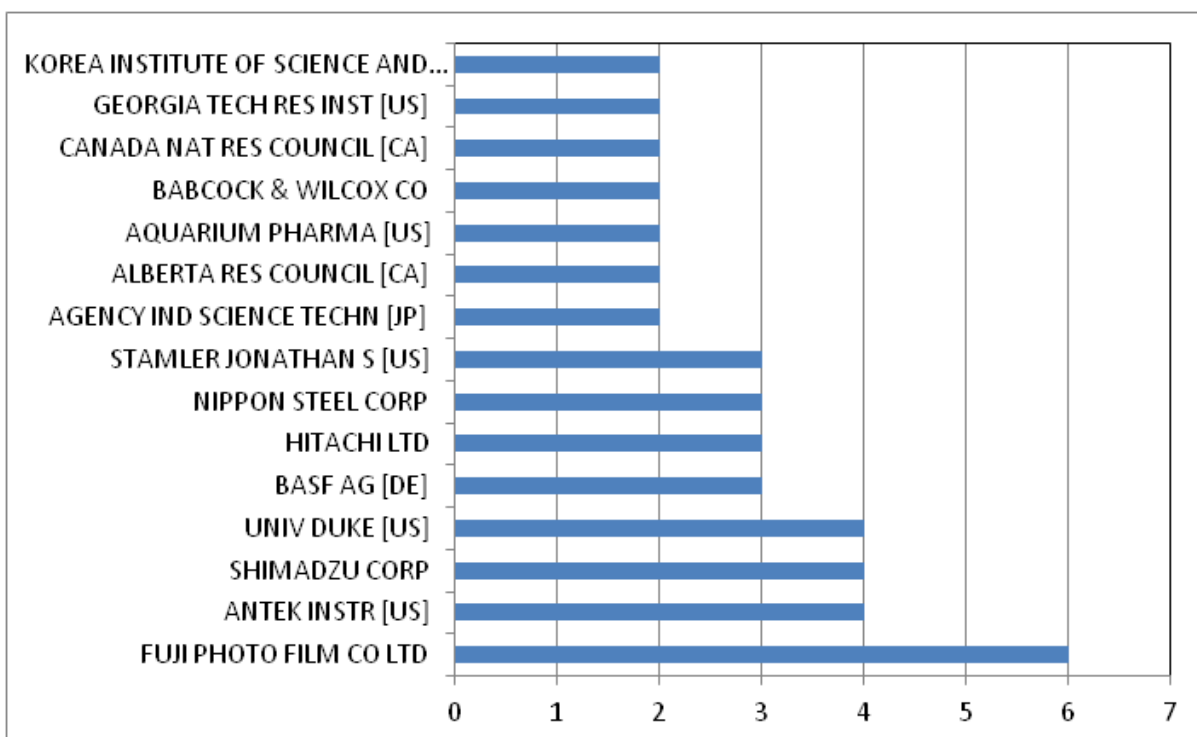


Figura 9: Número de patentes por depositantes

Entre os depositantes, é possível também identificar o percentual de patentes que foram depositadas pela academia, por pessoas físicas, pelas corporações ou pelas instituições governamentais, conforme mostrado na Figura 10.

Podemos observar que as empresas detêm a maior fatia da tecnologia com 73% das patentes. As universidades e instituições governamentais possuem juntas 21% das patentes e pessoas físicas apenas 6%. A partir destes dados, podemos concluir que o interesse dos governos e universidades pela apropriação da pesquisa de novos métodos para determinação da oxidação de amostras é muito baixo, quando comparado com as empresas.

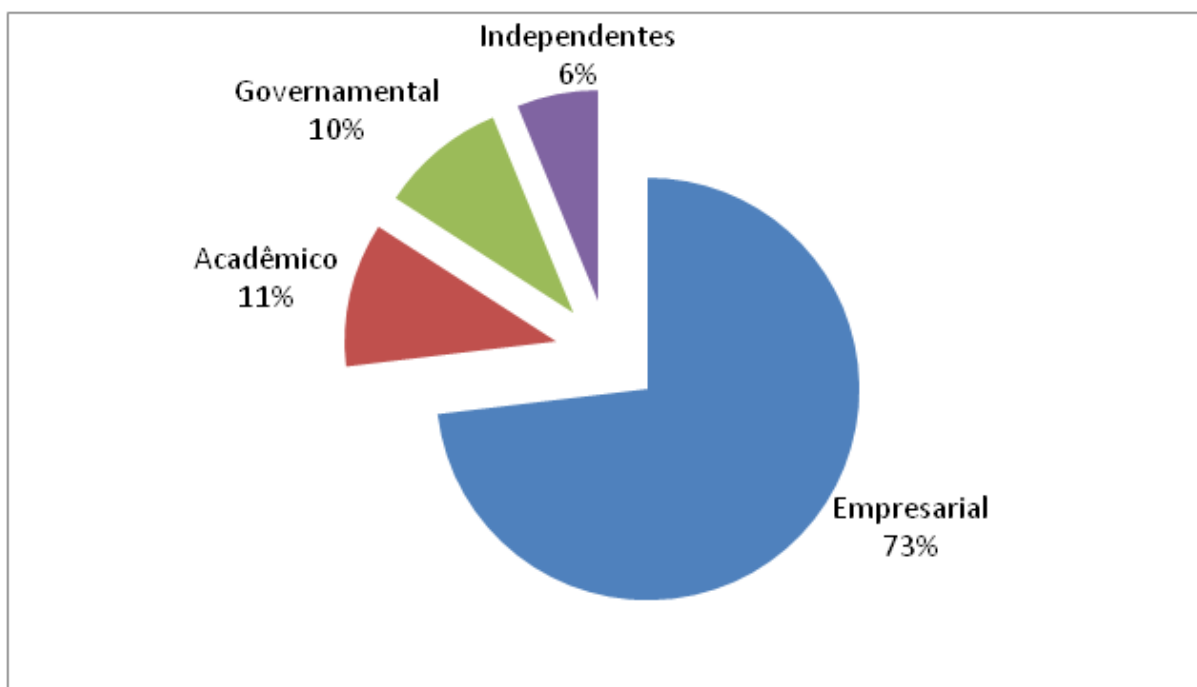


Figura 10: Classificação dos depositantes das patentes

Nas patentes estudadas, procuramos também saber quais foram os códigos mais citados e quais as palavras-chave mais utilizadas. Pela análise das Figuras 11 e 12, verifica-se que o código mais utilizado foi o G01N21/76, relacionado a quimioluminescência (ou bioluminescência).

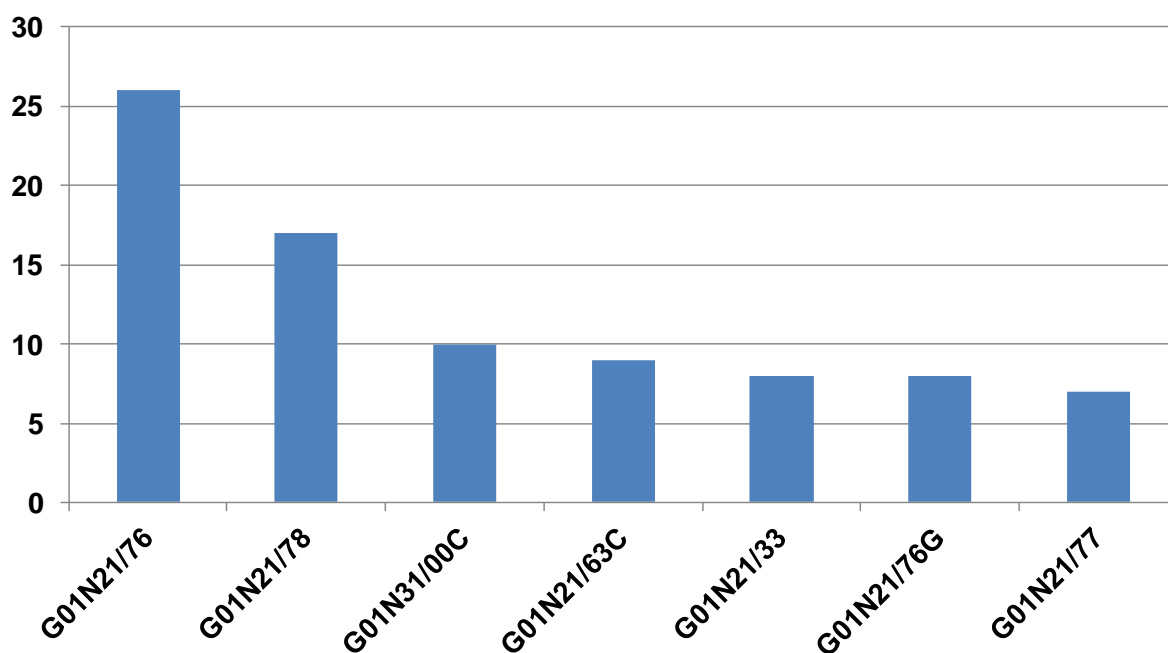


Figura 11: Número de patentes por código de maior relevância

G01N21/76 Quimiluminescência; Bioluminescência

G01N21/78 produzindo uma alteração de cor

G01N31/00C Investigação ou análise de materiais não biológicos pela utilização de métodos químicos especificados nos subgrupos (testando a eficiência dos procedimentos de esterilização sem a utilização de enzimas ou micro-organismos)

G01N21/63C oticamente excitados

G01N21/33 utilizando luz ultravioleta

G01N21/76G Quimiluminescência; Bioluminescência

G01N21/77 pela observação do efeito sobre um indicador químico

Com relação às palavras chaves, verificou-se que as mais citadas foram fluorescência, oxidação e óleo.

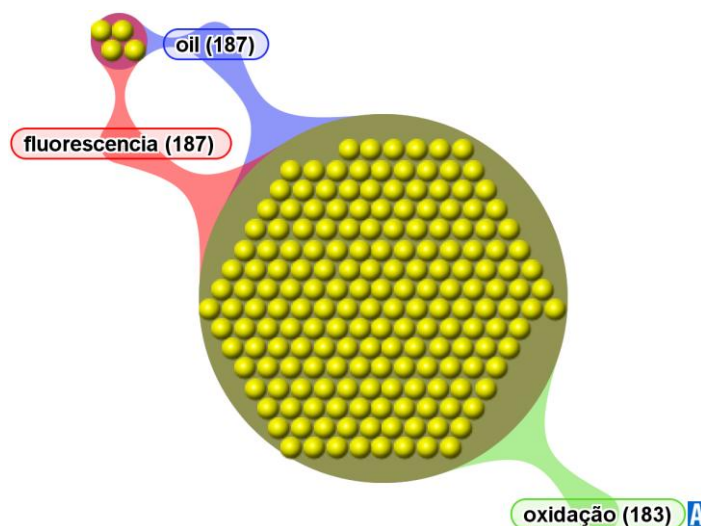


Figura 12: Relação das palavras mais citadas

4.1.1.2 Busca de Anterioridade

O presente trabalho também teve o objetivo de realizar a busca de anterioridade de patente de método para determinação da estabilidade oxidativa de óleos e biodiesel através do uso da espectrofluorimetria associada à quimiometria. Para isso, a pesquisa foi especificada por associação das palavras-chaves *oxidat** *andoil** com o código G01N21 sendo encontradas apenas 6 patentes. Estas foram todas lidas buscando alguma patente similar. Verificou-se que a patente KR20060014055 se refere a um método e um dispositivo de acompanhamento da oxidação do óleo em tempo real. O método compreende as etapas de: irradiação de luz ultravioleta em óleo a ser monitorado; medição da intensidade de emissão de fluorescência do óleo em vermelho, verde e azul de maneira a acompanhar a intensidade de fluorescência até um valor crítico que indica a necessidade de substituir o óleo por um novo.

A patente KR20030075404 se refere a um aparelho para medir a oxidação do óleo em que a parte de controle calcula um rendimento quântico de fluorescência e um coeficiente de absorção da luz do óleo e os compara com os valores de referência pré-armazenadas na parte de controle para determinar a oxidação do óleo.

A patente US20010306467P é um processo que monitora online o grau de degradação ou oxidação de uma matéria-prima através de espectroscopia no infravermelho próximo. Um feixe de radiação no infravermelho próximo é direcionado para a superfície da amostra, por exemplo, em uma correia transportadora, para

produzir radiação refletida. Distintas características espectrais são indicativas do grau de oxidação do óleo.

A patente DE2000153069 refere-se à determinação da qualidade do óleo lubrificante usado em um motor de combustão interna, compreendendo a aquisição de parâmetros de qualidade (oxidação, nitrificação, água, entre outros) utilizando espectrometria no infravermelho.

A patente **JP60123752** refere-se a medir a deterioração de óleos industriais causada por contaminação e oxidação através de um aparelho miniaturizado sem a necessidade de uma câmara escura através de luz com frequência constante.

A patente US1980011403 diz respeito a três métodos. O primeiro para rápida análise, seca e não destrutiva do estado oxidativo de lipídios insaturados em alimentos integrais, gorduras e óleos. O segundo método para a previsão do tempo de armazenamento de lipídio. O terceiro método para avaliar a eficácia dos antioxidantes naturais ou sintéticos. Os três métodos dependiam da fluorescência de compostos formados a partir da reação dos voláteis resultantes da oxidação dos lipídios e epsilon-caprolactama polimerizado.

Nenhuma destas patentes sugere o uso da espectrofluorimetria combinada com calibração multivariada para predição da estabilidade oxidativa de óleos e biodiesel que foi o objeto da patente PI10056386 para qual se buscou a anterioridade. Esta patente se refere a um método para predição de propriedades, incluindo estabilidade oxidativa de amostras de óleos, como por exemplo, diesel, biodiesel e óleos vegetais. Mais especificamente, o método consiste na obtenção de um modelo matemático obtido entre dados de análises espectroscópicas e dados resultantes de análise de estabilidade oxidativa, obtidos por um método de referência por meio da aplicação de Análise Multivariada, tal como, Mínimos Quadrados Parciais (PLS), o qual pode ser aplicado como modelo para predição da estabilidade oxidativa de amostras desconhecidas.

Ressalta-se, no entanto, que a busca de anterioridade não verifica os documentos de patentes que estão em período de sigilo nos escritórios oficiais, que é de 18 meses. No caso da existência de algum documento similar ou igual no período de sigilo prevalece o primeiro depositante.

4.1.1.3 Conclusões da Prospecção Tecnológica

A partir da análise dos resultados encontrados na prospecção, verificou-se que o uso de métodos óticos para determinação da oxidação de óleos é ainda pouco explorado consistindo de oportunidades para P&D e tendo alto potencial para gerar inovação.

Existem hoje cerca de 200 patentes relacionadas a métodos óticos e oxidação, e destas, apenas 6 se referem a método, dispositivo ou aparelho para monitorar a oxidação de óleos por técnicas espectroscópicas. Das técnicas espectroscópicas apenas espectroscopia de fluorescência e espectrometria no infravermelho foram citadas nas patentes. Nenhuma das patentes sugere o uso da espectrofluorimetria combinada com calibração multivariada para predição da estabilidade oxidativa de óleos e biodieseis que foi o objeto da patente PI10056386 para qual se buscou a anterioridade.

A maior desvantagem dos métodos óticos em relação aos métodos clássicos existentes atualmente diz respeito ao custo do equipamento. No entanto, a necessidade de sistemas de detecção mais versáteis, rápidos e eficientes para o monitoramento da oxidação de óleos e biodiesel podem estimular o desenvolvimento, em curto espaço de tempo, de uma grande variedade de tecnologias com o uso de métodos óticos que aliados a vantagens de maior precisão e exatidão dos resultados, a possibilidade de automação e principalmente a maior rapidez analítica pode superar e muito a questão econômica.

Os métodos óticos, principalmente a espectrofluorimetria e espectrometria no IR revelam grandes potencialidades quanto a sua utilização no monitoramento da oxidação de óleos e biodiesel, sendo campos férteis de estudos e de tecnologias a serem desenvolvidas. Para complementar estas técnicas, os biossensores podem se constituir em uma ferramenta promissora devido as suas características únicas, tais como, baixo custo relativo de construção, potencial para construção de equipamentos simples e portáteis, possibilidade de monitoramento no campo e facilidade de automação.

4.2. Uso de Métodos Óticos para Determinar Viscosidade e massa específica

4.2.1 Mapeamento Patentário

A busca por patentes foi realizada de maneira a procurar o maior número de patentes correspondentes ao tema de interesse, utilizando códigos e palavras-chave que tornassem possível uma pesquisa representativa da utilização da técnica e dos equipamentos utilizados para determinar viscosidade e massa específica de óleos vegetais e gorduras animal.

A Tabela 2 mostra o escopo utilizado para a pesquisa de patentes realizada através do banco de patentes do Espacenet[®]. A metodologia de pesquisa foi feita em 04 de julho de 2011 objetivando mapear o uso de métodos para determinação da viscosidade e massa específica através de métodos óticos consistiu na associação da palavra-chave *viscos** com o código G01N21, que se refere a métodos óticos. Nesta busca foram encontradas 120 patentes. E na associação das palavras-chave *specific* mass** também com o código G01N21 foram encontradas 53 patentes. Do total de 173 patentes apenas 134 patentes estavam disponíveis.

Tabela 4: Escopo da prospecção tecnológica em 4 de Julho de 2011.

viscos*	specific* mass* ¹	oil*	dies*	biodies*	propert*	physic*	chemistry*	physic* chemistry*	fluores*	G01N21 ²	Total
X										X	120
X									X	X	13
					X	X	X				333
		X			X	X	X				17
		X			X	X	X			X	1
			X		X	X	X				0
				X	X	X	X				0
					X	X	X			X	5
		X						X		X	0
X	X	X									237
	X									X	53
	X								X	X	0
X	X	X								X	0

¹utilizando o conectivo “and”

²G01N21: Investigação ou análise de materiais pela utilização de meios óticos, isto é, usando a luz infra-vermelha, visível ou ultra-violeta.

Na Figura 13 são mostrados os países que mais depositam patentes nesta área.

Observa-se que no depósito de patentes os Estados Unidos concentram 80% dos documentos depositados na área, seguidos por Japão e Alemanha. Pode-se observar também que o Brasil não possui nenhuma patente depositada nessa área.

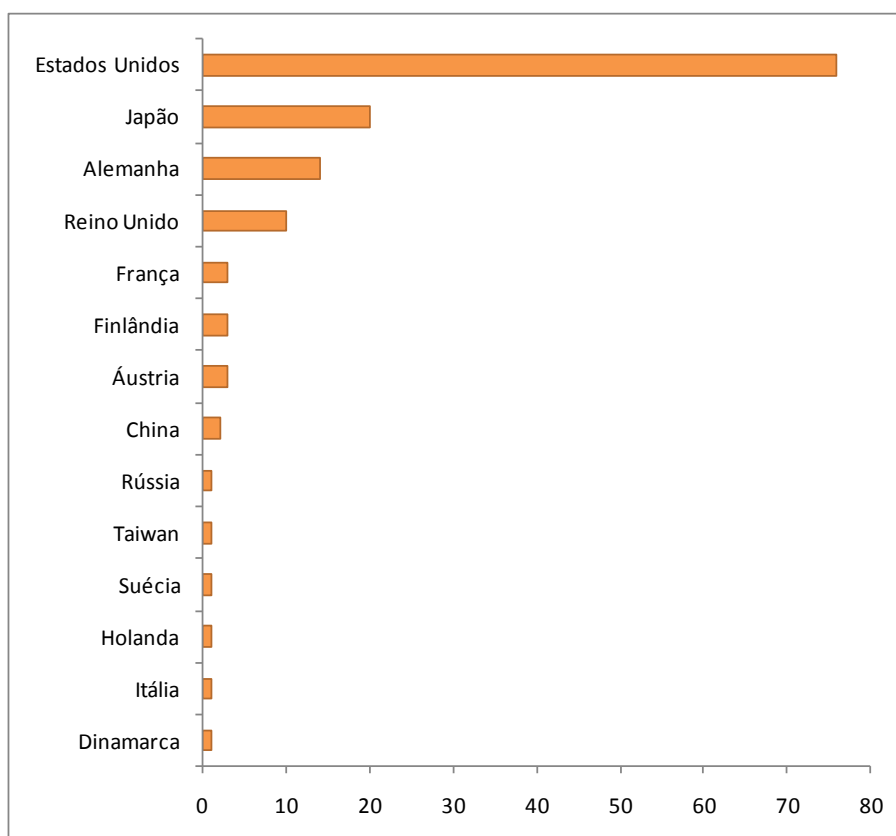


Figura 13: Patentes depositadas por país

Das patentes ainda vigentes, a primeira foi requerida em 1949, por PARSONS C. A. & CO LTDA, da Holanda.

Observa-se que o depósito de patentes na área de estudo está concentrado nos últimos 5 anos com maior crescimento em 2003 (Figura 14) o que coincide com aumento no preço do petróleo e ao incentivo no uso dos biocombustíveis em vários países.

Nos Estados Unidos, produção de biodiesel passou de 757 litros em 1999 para cerca de 80 milhões de litros em 2004. A frota de caminhões e tratores já tinha autorização para adicionar 20% de biodiesel ao diesel sem ainda legislação específica (BRASIL, 2007).

Até o ano de 2003, na Alemanha, vários postos de combustíveis comercializavam o produto puro dando opção ao cliente de decidir o percentual a ser misturado no tanque de seu veículo. Com a implantação da diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho no ano de 2003, os programas de biocombustíveis dos países membros receberam grandes estímulos, tal como, a isenção de tributos para adotarem programas de energias renováveis, em vista disto, o biodiesel era vendido

a preços até 12% inferiores ao do diesel. A partir de janeiro de 2004, a lei passou a exigir a mistura de 5% de biodiesel ao diesel. No entanto, com permissão para o consumidor usar o combustível em qualquer proporção.

No Japão, em 2005, o biodiesel era utilizado em veículos governamentais e caminhões de lixo, numa proporção de até 20% sem legislação específica (BRASIL, 2007). Apenas em 2007 a legislação no Japão tornou obrigatória a adição de 5% de biodiesel ao diesel.

A evolução de patentes mostra que a tecnologia pode-se encontrar numa etapa de acúmulo do conhecimento, onde o número de patentes depositadas ainda é reduzido. Essa etapa é importante para o desenvolvimento e aprimoramento da técnica, mostrando uma grande possibilidade de se investir neste sentido, já que o processo de apropriação do conhecimento com depósitos de patentes ainda é muito reduzido.

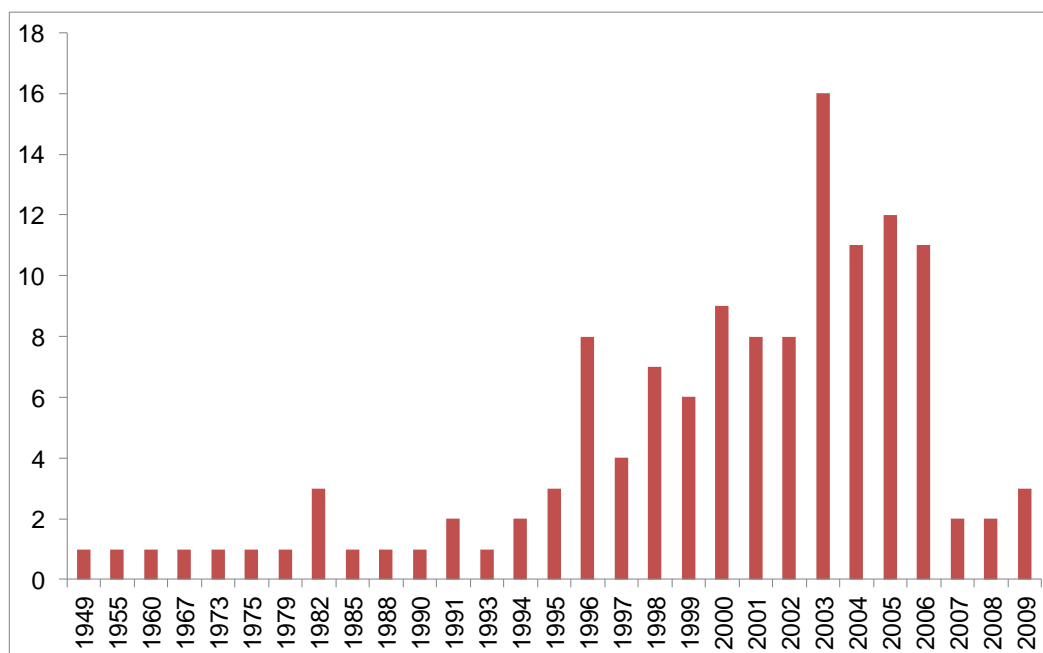


Figura 14: Evolução anual de depósito de patentes

Quem mais investe no desenvolvimento da técnica são as empresas com 78% das patentes depositadas, seguida por patentes de pessoas físicas com 20% e apenas 2% das patentes depositadas por academia. A razão do número elevado das empresas em relação à academia pode ser atribuída à cultura, que não está tão disseminada nas universidades, e à estratégia de portfólio de patentes ser mais intensa nas empresas.

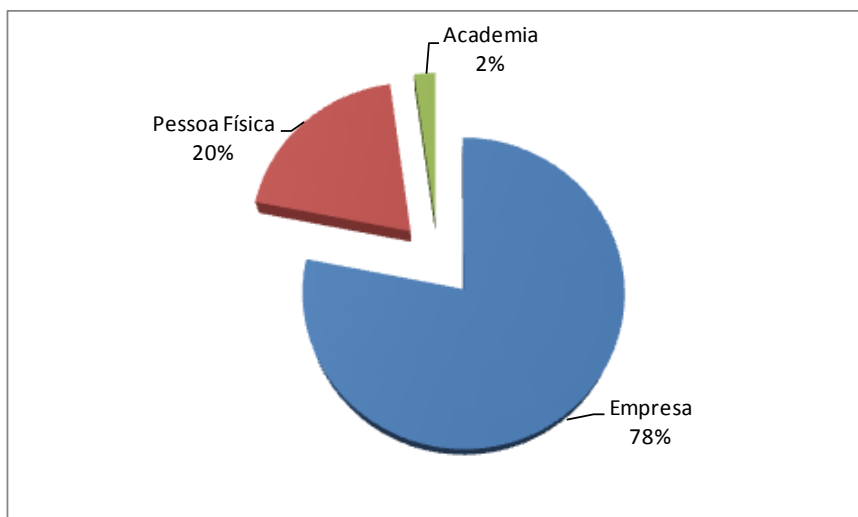


Figura 15: Tipo de requerente das patentes depositadas.

Observa-se na Figura 16 que 94% das empresas que requereram patentes apresentam apenas 1 patente, o que demonstra o não monopólio da tecnologia por parte de qualquer empresa. 12% das empresas aparecem com 2 patentes requeridas, 7% das patentes são requeridas por Symyx Technologies que é uma empresa pioneira na área de química aplicada à catálise heterogênea e catálise homogênea, formulações de polímeros, materiais eletrônicos e magnéticos. Desenvolveu em pequena escala, um reômetro multi-canal e algoritmo de superposição temperatura- tempo de um das maiores empresa petroquímica. Desenvolveu também um método para construir e identificar diagramas de fase ternários de formulação de emulsão para uma empresa de cosméticos (SYMYX, 2011).

Observa-se que 4% das patentes são requeridas por Exxon Mobil Chemical. A Exxon Mobil Chemical fornece blocos de construção para uma ampla gama de produtos, desde materiais de embalagem e garrafas plásticas para pára-choques de automóveis, borracha sintética, solventes e inúmeros bens de consumo. Em 1930, a ExxonMobil também inventou a borracha butílica, e é atualmente o maior produtor. É uma das maiores empresas petroquímicas do mundo (EXXON, 2011).

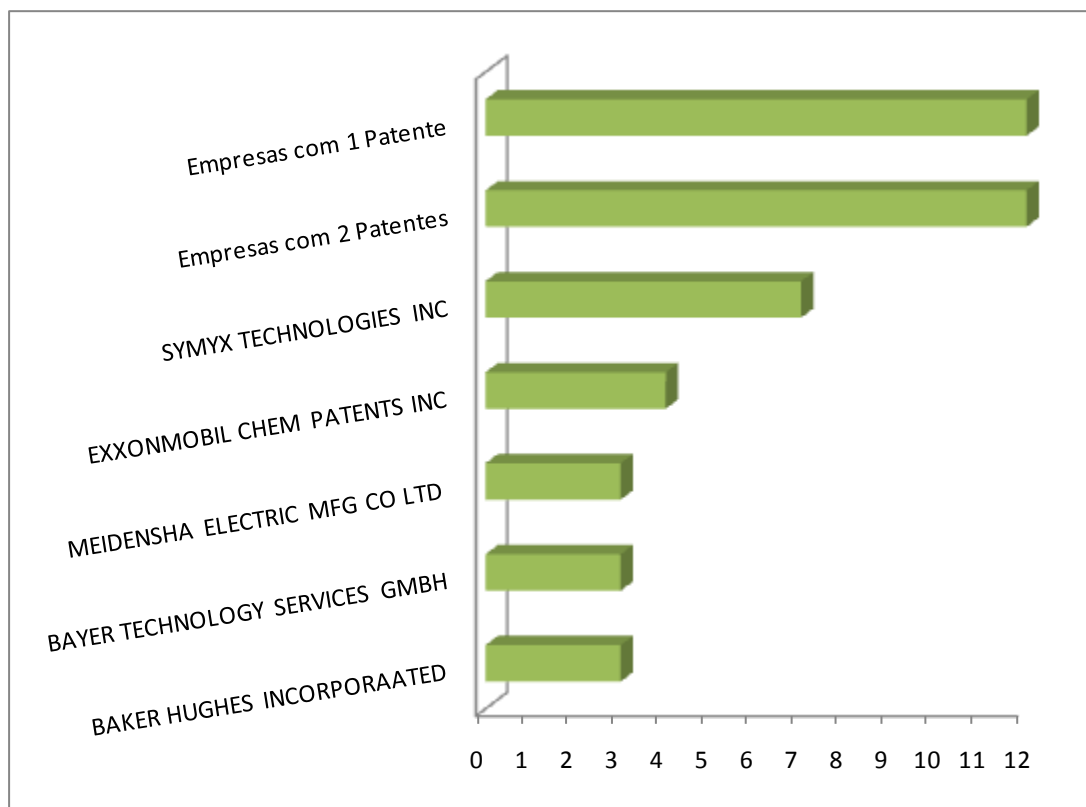


Figura 16: Empresas requerentes de patentes.

Das três universidades que depositaram patentes nessa área, duas estão nos Estados Unidos (Figura 17): a Universidade Washington se destaca com 1 patente depositada e a Universidade Leland Stanford Junior com 1 patente depositada. A Universidade Coventry, na Holanda, também tem uma patente depositada.

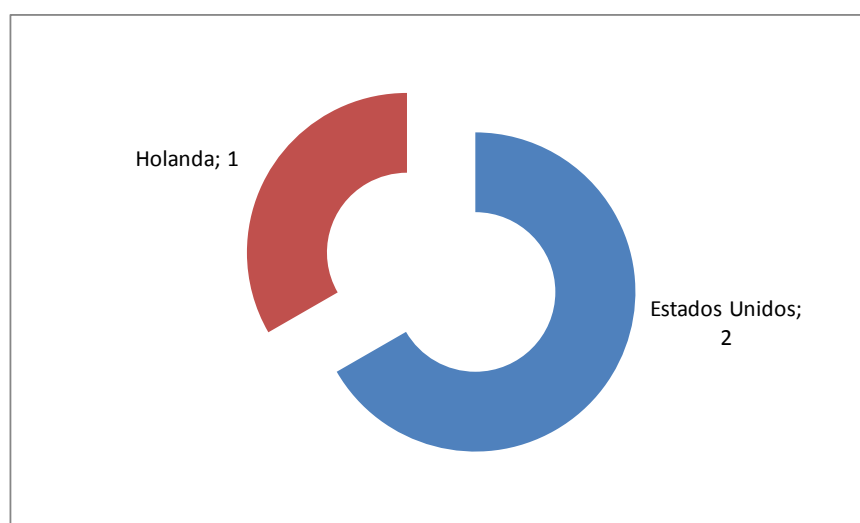


Figura 17: Universidades que mais publicam patentes.

A Figura 18 mostra a porcentagem dos inventores em função do seu número de patentes. Dos inventores que mais depositaram patentes nessa aérea 65% depositou apenas 1 patente, 16% dos inventores depositaram 2 patentes e 5% depositarem 3 patentes. 14% das patentes não citaram o nome dos inventores.

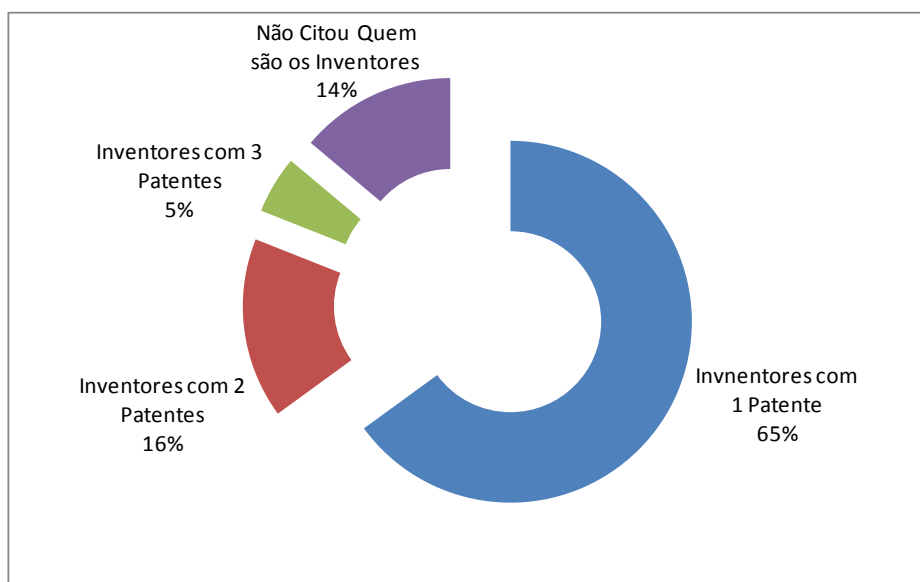


Figura 18: Porcentagem dos inventores em função do seu número de patentes.

Como pode ser observado na Figura 19, dos autores que mais depositaram patentes, 3 patentes por inventor, se destacam: John Coates, Orlando GMolina, Timothy WStarzl, Scott MClark, Mary Beth Vellequette, John H Hanlin e John e Steven W Metzger dos Estados Unidos.

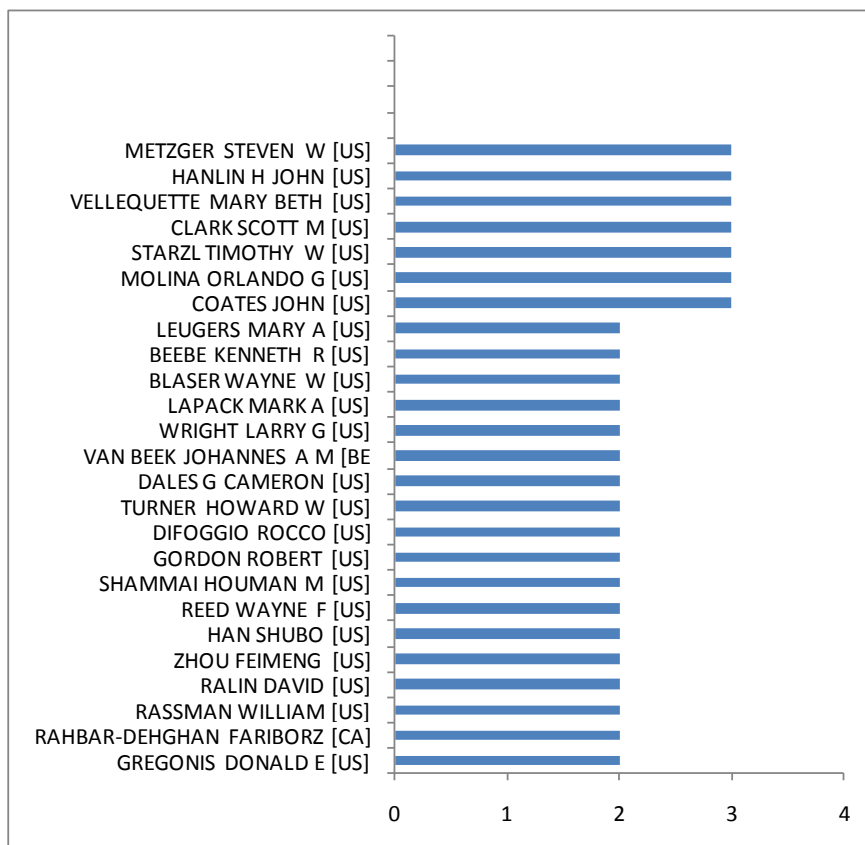


Figura 19: Inventores com mais de uma patente depositada.

Verificou-se que a maioria das invenções são em métodos e equipamentos, sistemas e tendo também patentes de dispositivos, substâncias, entre outros (Figura 20).

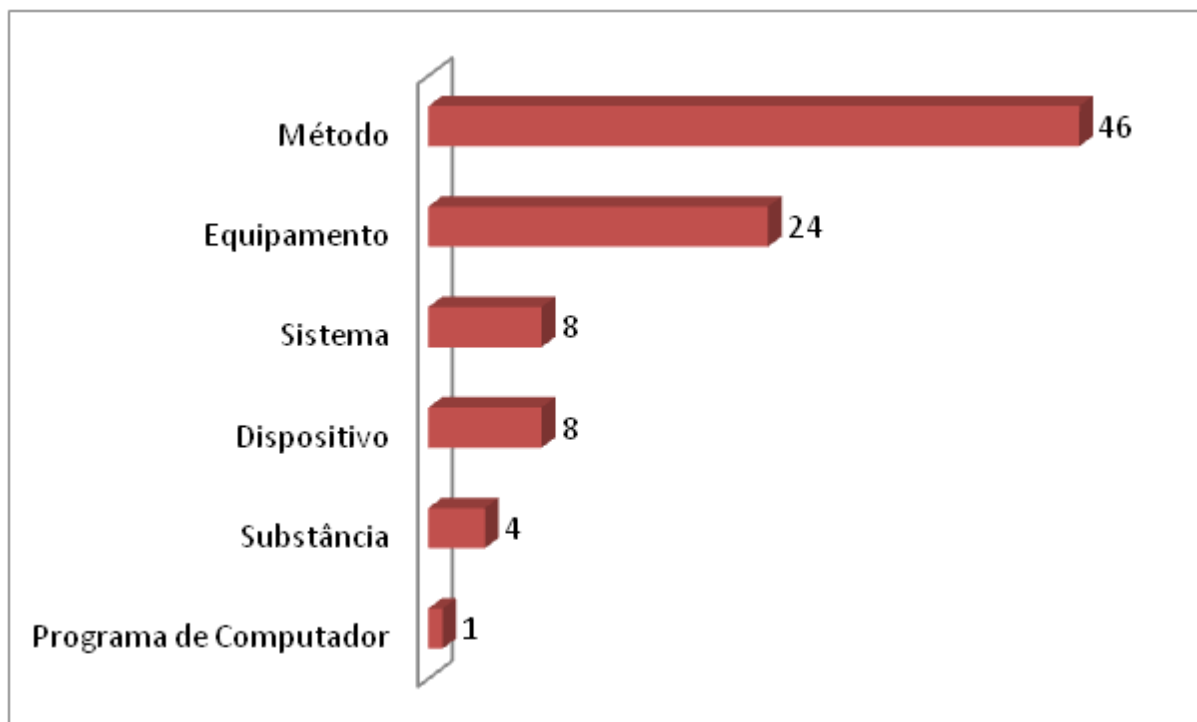


Figura 20: Número de patentes por tipo de invenção

4.2.2 Busca de Anterioridade

O presente trabalho também teve o objetivo de realizar a busca de anterioridade de patente de método para determinação da viscosidade e massa específica através do uso da espectrofluorimetria. Verificou-se que na busca feita com a palavra chave visco* com o código de métodos óticos (G01N21) foram encontradas 120 patentes. No entanto, quando se acrescentou a palavra chave fluores* a esta busca, foram encontradas apenas 15 patentes. Estas patentes foram lidas para verificar se tinham relação com determinação de viscosidade por espectrofluorimetria. Destas 15, 4 patentes referem a métodos, composições ou processos para inspeção de materiais através de fluidos penetrantes e posterior inspeção por métodos óticos: [JP55055244](#) propõe um método de inspeção de superfícies metálicas, não metálicas ou plásticas pelo uso de água de lavagem penetrante contendo corante fluorescente; [GB12022582](#) se refere a composições e processos para obtenção de um gel para inspeção de materiais; US19660589517 diz respeito a uma composição penetrante para inspeção de materiais com uso de método fluorescente; US20060435593 apresenta um método não destrutivo para inspeção de materiais usando óleo comestível, incluindo o aquecimento do óleo para diminuir a sua viscosidade.

US2009/0189074 fornece um método e aparelho para a detecção de vazamentos de óleos viscosos através de fluorescência polarizada

JP20040259068 fornece um método para medir a quantidade de grupo maleimidil nas partículas de polímeros sendo adequado para diagnosticar produtos tais como, resinas, aditivos cosméticos, excipientes de medicamentos, etc.

US19840673587 trata de um método, processo, aparelho e material para detectar defeitos em superfícies através de um pó fluorescente.

US20060373602 fornece um método e aparelho para separar e detectar biopolímero enquanto que **US2002/0048817** diz respeito a processo e formulação que permite a fabricação de padrões para calibração de instrumentos como espectrofotômetros e espectrofluorímetros.

DE1997138007 diz respeito a um processo para simular a remoção de contaminação por agente nuclear, químico ou biológico. A simulação de contaminação de superfície é feita através da aplicação de um cátion para a superfície de um corante fluorescente líquido composto por substâncias de viscosidades diferentes e/ ou pontos de ebulição. Após a descontaminação, a área é exposta a uma luz e inspecionados para a evidência de corante fluorescente residual.

US19940231191 se refere a um método e aparelho para a medida da concentração de analito por determinação do seu tempo de meia vida de fluorescência. Já o documento US19940238459 é um método para monitorar as propriedades de um revestimento que inclui a adição de uma sonda de fluorescência para uma composição de revestimento que tem a capacidade de sofrer alterações microscópicas da viscosidade, enquanto que US19590846794 propõe um método para medir a quantidade de um revestimento aplicado a materiais fibrosos.

Destas 15 patentes apenas duas diz respeito à determinação de viscosidade: A patente US19900563762 que se refere a um sensor ótico e a um método para medir a orientação molecular e viscosidade de materiais poliméricos baseado em radiação fluorescente; E a patente US5158720 que compreende um aparelho e método para monitorar in situ a viscosidade e cura de resinas, usando a dependência entre viscosidade e fluorescência, bem como, para determinar a viscosidade de outros fluídos.

No entanto, nenhum dos pedidos de patentes sugere o uso da espectrofluorimetria combinada com calibração multivariada para predição rápida de

viscosidade e massa específica de óleos que foi o objeto da patente PI10056386 para qual se fez a busca de anterioridade.

Vale salientar que a busca de anterioridade não verifica os documentos de patentes que estão em período de sigilo nos escritórios oficiais, que é de 18 meses. No caso da existência de algum documento similar ou igual no período de sigilo prevalece o primeiro depositante.

4.2.3 Conclusões da Prospecção Tecnológica

O estudo realizado sobre técnicas, métodos e equipamentos utilizados para determinar viscosidade e massa específica de óleos vegetais e gorduras animal demonstrou que a técnica pode-se estar numa fase de acúmulo de conhecimento, pois o número de patentes depositadas nessa área é ainda baixo.

Estados Unidos e Japão se destacam no desenvolvimento da tecnologia com maiores números de patentes depositadas, indicando que tais países já caminham para uma apropriação do conhecimento.

Não foi encontrado nenhum tipo de monopólio da tecnologia por parte de qualquer empresa, pessoa física ou universidade.

Adicionalmente as técnicas e os equipamentos utilizados nessa área mostraram-se com alto potencial de desenvolvimento. E apresenta-se como uma oportunidade com grande espaço de apropriação do conhecimento por meio de depósitos de patentes.

Com relação à busca por anterioridade em patente de método para determinação de viscosidade e massa específica por fluorescência verificou-se que na busca feita com as palavras-chave visco* and fluores* com o código de métodos óticos (G01N21) foram encontradas apenas 13 patentes. Destas apenas 2 se referiam à determinação de viscosidade por fluorescência. No entanto, nenhuma delas se referia à associação da espectroscopia de fluorescência com a quimiometria que é o objeto da patente PI10056386 para qual se fez a busca de anterioridade.

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos experimentos realizados e as discussões conforme os procedimentos experimentais apresentados anteriormente.

4.3 Resultados das análises de viscosidade

Foram feitas as análises da viscosidade das amostras de biodiesel de algodão em diesel nas devidas concentrações utilizando um reômetro, o *software* do equipamento nos fornece o desvio, ou seja, a margem de erro que temos na medida.

Na Tabela 5, temos as medidas realizadas no reômetro e seus respectivos desvios, para cada concentração.

Tabela 5: Concentração e viscosidade das amostras de biodiesel de algodão em diesel e seus desvios.

Concentração (% v/v)	Viscosidade (cP)	Desvio
0	3,59	0,06
1	3,59	0,07
2	3,58	0,08
3	3,58	0,08
4	3,60	0,08
5	3,68	0,06
6	3,77	0,07
7	3,67	0,07
8	3,68	0,05
9	3,67	0,07
10	3,69	0,08
15	3,71	0,08
20	3,78	0,06
25	3,84	0,07
30	3,89	0,09
35	3,97	0,08
40	4,02	0,07
50	4,13	0,11
60	4,31	0,09
70	4,46	0,10
80	4,67	0,06
90	4,85	0,07
100	5,05	0,06

Com os dados da Tabela 5 e utilizando o *software Origin 8*® obtemos a Figura 21.

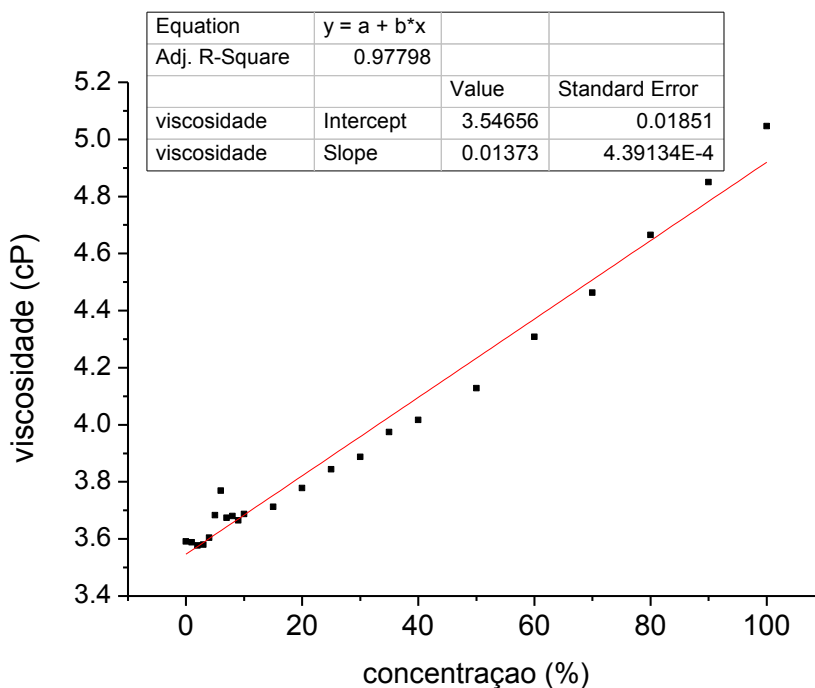


Figura 21: Viscosidade em função da concentração para misturas de biodiesel de algodão em diesel na temperatura de 25°C

A Figura 21 mostra a viscosidade de misturas de biodiesel de algodão em diesel na temperatura ambiente relacionada com a concentração das amostras, obtemos acima a equação da reta e o coeficiente de correlação R^2 . Com os dados obtemos uma reta crescente. O coeficiente de correlação é uma medida estatística que pode ser usada para capturar como duas séries de dados se movem juntas através do tempo. A correlação está em um intervalo de -1 a 1, uma correlação próxima a zero indica que as duas variáveis não estão relacionadas, já uma correlação próxima a 1 indica uma relação forte onde quando uma variável cresce a outra também cresce, ou seja, as variáveis movem-se juntas e finalmente uma correlação negativa indica que quando uma variável aumenta a outra diminui, ou seja, as variáveis movem-se em direções contrárias (PI10056386).

Podemos observar na Figura 21 que a concentrações de 0 a 20 (%v/v) a viscosidade apresentou valores muito próximos entre si e os valores nos gráficos ficaram aglomerados a concentrações baixas. Nas concentrações de 20 a 70 (%v/v) os pontos no gráfico estão abaixo da reta, já nas concentrações acima de 80 (% v/v) os pontos ficaram acima da reta.

A aglomeração de pontos em concentrações baixas pode ser atribuído ao não uso de micropipetas, visto que na época da análise o laboratório ainda não possuía esse tipo de equipamento.

Com o ajuste da reta obtemos um R^2 com valor de 0,97798, valor aceitável pela literatura, portanto de acordo com os dados quanto maior a concentração de diesel maior a viscosidade das misturas. Isso ocorre devido às insaturações e aos heteroátomos nas cadeias dos triglicerídeos e também ao maior peso molecular devido à presença de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel, enquanto que o diesel é um hidrocarboneto, ou seja, é formado basicamente por átomos carbono e hidrogênio.

Foram feitas também medidas da viscosidade das amostras de biodiesel de soja e diesel (Tabela 6) .

Tabela 6: Concentração e viscosidade das amostras de biodiesel de soja e diesel com seus respectivos desvios.

Concentração (% v/v)	Viscosidade (cP)	Desvio
0	3,60	0,06
1	3,63	0,07
2	3,60	0,06
3	3,62	0,06
4	3,66	0,05
5	3,66	0,07
6	3,70	0,06
7	3,66	0,06
8	3,67	0,07
9	3,70	0,07
10	3,67	0,07
15	3,73	0,06
20	3,75	0,07
25	3,80	0,06
30	3,86	0,06
35	3,94	0,06
40	4,00	0,06
50	4,25	0,03
60	4,26	0,06
70	4,40	0,07
80	4,53	0,07
90	4,69	0,06
100	4,87	0,06

Com os dados da Tabela 6 plotamos o gráfico da Figura 22.

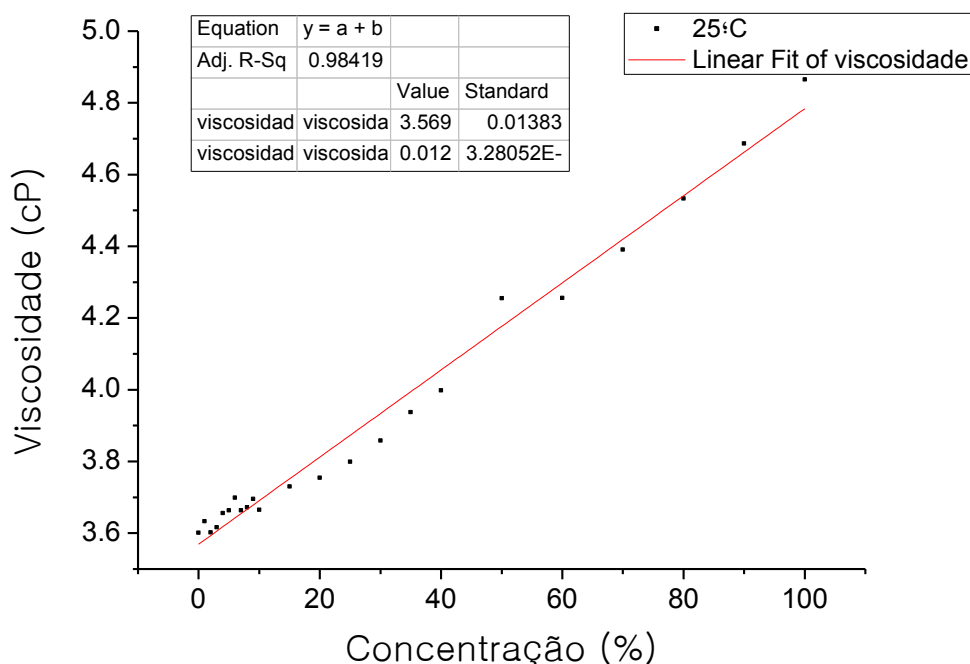


Figura 22: Viscosidade em função da concentração para misturas de biodiesel de soja em diesel na temperatura de 25°C.

A Figura 22 mostra a viscosidade de misturas de biodiesel de soja em diesel na temperatura ambiente versus concentração, obtemos na Figura 22a equação da reta e o R^2 .

Podemos observar na Figura 22 que a concentrações de 0 a 10 (% v/v) a viscosidade apresentou valores muito próximos e os valores nos gráficos ficaram aglomerados a concentrações baixas. Nas concentrações de 10 a 80 (%v/v) os pontos no gráfico estão abaixo da reta, exceto o ponto que representa a concentração de 50 (% v/v) que é um ponto bem disperso e acima da reta de ajuste, já nas concentrações de 90 e 100 (% v/v) os pontos ficaram acima da reta. Com os dados obtemos uma reta crescente.

A aglomeração de pontos em concentrações baixas pode ser atribuída ao não uso de micropipetas, visto que na época da análise o laboratório ainda não possuía esse tipo de equipamento.

Com o ajuste da reta obtemos um R^2 com valor de 0,98419, valor aceitável pela literatura, portanto de acordo com os dados quanto maior a concentração de diesel maior a viscosidade das misturas.

Foram medidas também a concentração e viscosidade de amostras de OGR em diesel na temperatura ambiente, os dados se encontram na Tabela abaixo.

Tabela7: Concentração e viscosidade das amostras de OGR e diesel com seus respectivos desvios.

Concentração (% v/v)	Viscosidade (cP)	Desvio
0	3,74	0,05
1	3,77	0,04
2	3,87	0,03
3	3,95	0,04
4	4,14	0,04
5	4,21	0,04
6	4,23	0,04
7	4,41	0,04
8	4,50	0,04
9	4,55	0,04
10	4,78	0,03
15	5,34	0,04
20	6,02	0,04
25	6,84	0,05
30	7,92	0,07
35	8,99	0,07
40	10,05	0,10
50	13,30	0,08
60	16,79	0,12
70	22,93	0,10
80	30,10	0,12
90	39,37	0,10
100	54,33	0,15

Com os dados da Tabela7 plotamos a Figura 23.

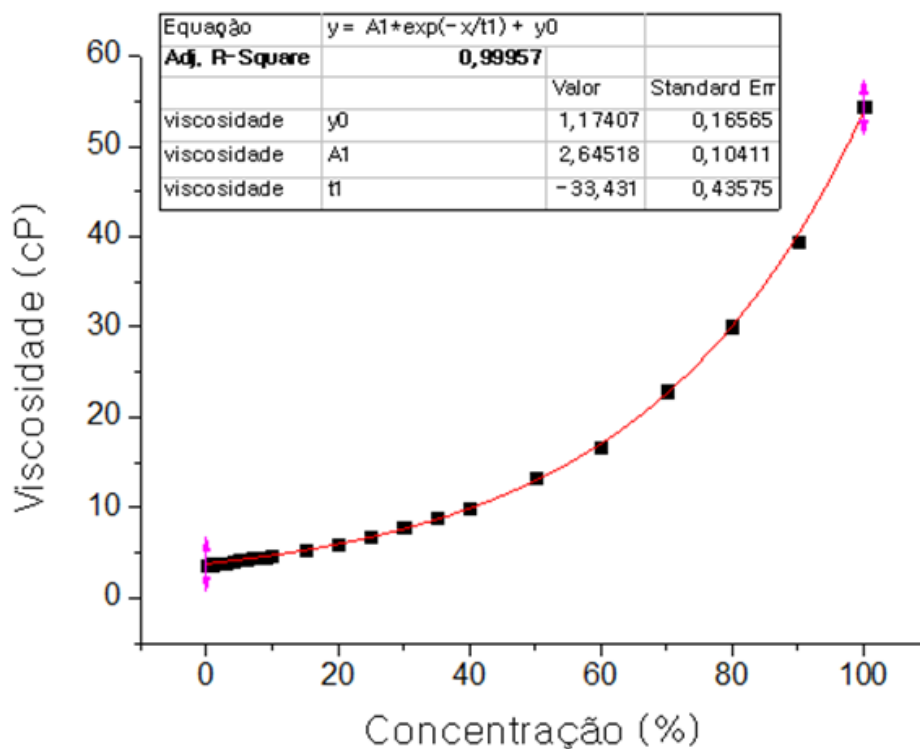


Figura 23: Viscosidade em função da concentração para misturas de OGR em diesel na temperatura de 25°C.

A Figura 23 mostra a viscosidade de misturas de OGR em diesel na temperatura de 25°C relacionada com a concentração das amostras.

Podemos observar na Figura23 que a viscosidade aumentou à medida que a concentração de OGR aumenta. Com os dados obtemos uma curva exponencial crescente. Os óleos quando são expostos a uma temperatura maior que 200°C há diminuição dos ácidos graxos e elevação da viscosidade.

Para o biodiesel de algodão em diesel e o biodiesel de soja em diesel foram medidas também a viscosidade em diversas temperaturas.

Tabela8: Viscosidade das amostras de biodiesel de algodão com seus respectivos desvios em diversas temperaturas.

Temperatura (°C)	Viscosidade (cP)	Desvio
25	5,20	0,04
50	3,13	0,05
75	2,13	0,05
100	1,57	0,04
110	1,42	0,03
120	1,29	0,03
130	1,19	0,03

Com os dados da Tabela 8 foi plotado o gráfico da Figura 24.

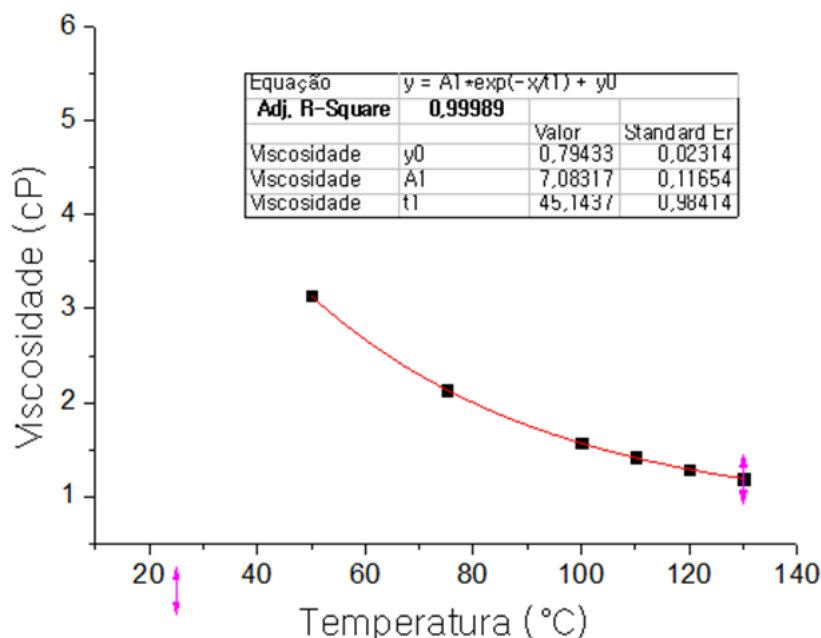


Figura 24: Viscosidade em função da temperatura para biodiesel de algodão em diversas temperaturas

A Figura 24 mostra a viscosidade de biodiesel de algodão em diversas temperaturas.

Podemos verificar que com o aumento da temperatura houve uma diminuição da viscosidade até a temperatura de 100 °C temperatura na qual a viscosidade parece se estabilizar.

Isto se deve ao fato do aumento da temperatura aumentar a energia cinética média das moléculas, mais fracas se tornam as forças intermoleculares ocorrendo o afastamento entre as moléculas e, portanto, menor a viscosidade.

Na Tabela 9 temos os valores da viscosidade de biodiesel de soja nas temperaturas de 25 e 110°C.

Tabela 9: Viscosidade das amostras de biodiesel de soja com seus respectivos desvios nas temperaturas de 25 e 110 °C

Temperatura (°C)	Viscosidade (cP)	Desvio
25	4,98	0,03
110	1,40	0,05

Verificamos, de acordo com a Tabela 9, que o biodiesel de soja tem o comportamento semelhante aos demais biodiesel estudados, ou seja, verificamos que a viscosidade é menor em temperaturas mais elevadas.

Com os valores da viscosidade e as concentrações das misturas de biodiesel de algodão em diesel foi possível através do uso do Unscrambler[®] traçar o gráfico de PLS para as misturas de biodiesel de algodão em diesel (Figura 25).

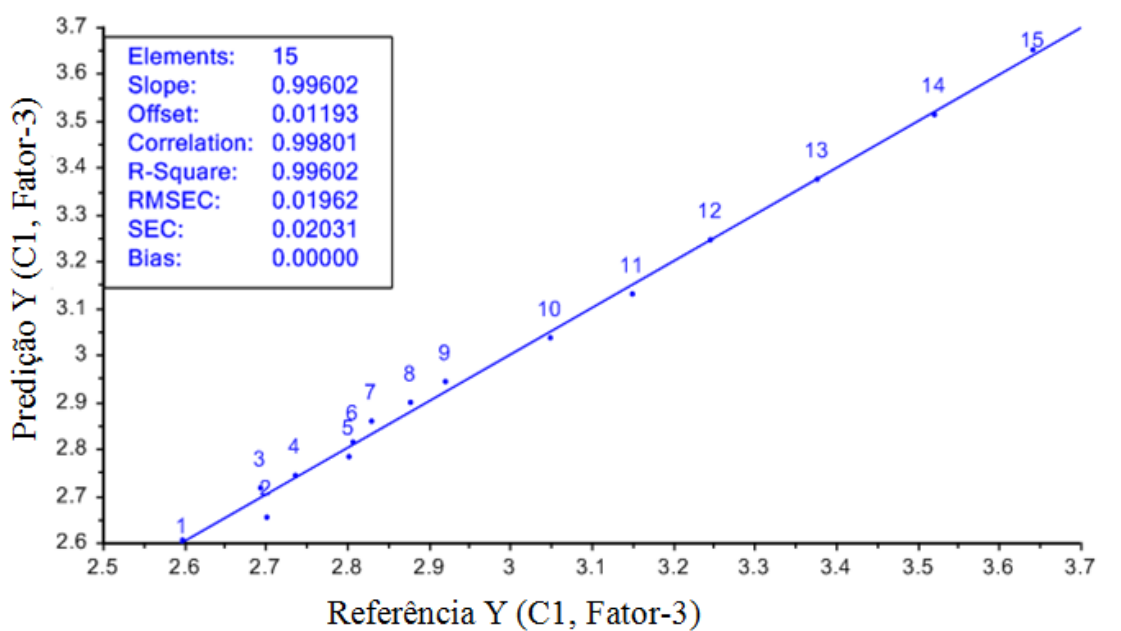


Figura 25: PLS obtido usando como variáveis independentes os espectros de fluorescência e como variáveis dependentes os valores de viscosidade a 25 e 110 °C de misturas de biodiesel de algodão em diesel

De acordo com o coeficiente de correlação 0,99602 e verificando que os pontos estão distribuídos em torno da linha da bissetriz, podemos inferir que não há erros sistemáticos nas previsões de viscosidade de misturas de biodiesel de algodão em diesel.

Traçamos também o gráfico de PLS para as misturas de biodiesel de soja e diesel (Figura 26).

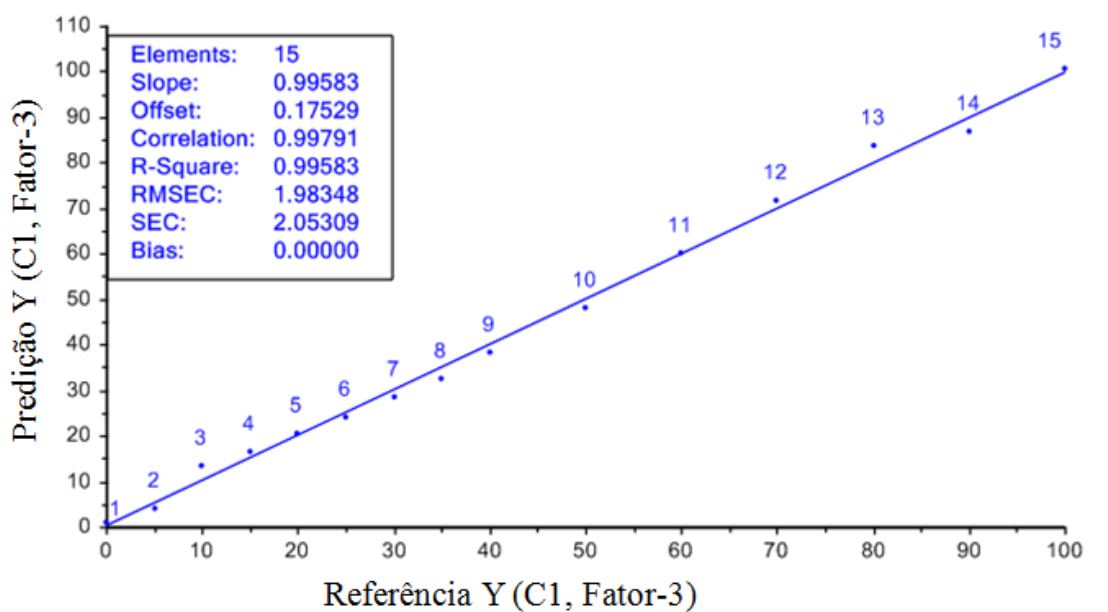


Figura 26: PLS obtido usando como variáveis independentes os espectros de fluorescência e como variáveis dependentes os valores de viscosidade de misturas de biodiesel de soja em diesel

Com os dados da Figura 26 montamos a Tabela 10 com os valores preditos e de referência para a viscosidade e a concentração das amostras de biodiesel de soja em diesel.

Tabela 10: Valores predito (Vp) e de referência (Vr) para as misturas de biodiesel de soja em diesel.

Amostra	Viscosidade (cP/s)			Concentração (% v/v)		
	Vr	Vp	Δ	Vr	Vp	Δ
1						
2	3,60	3,59	0,01	0	0,5	0,5
3	3,63	3,60	0,03	1	1,1	0,1
4	3,60	3,61	0,01	2	2,3	0,3
5	3,62	3,63	0,01	3	3,8	0,8
6	3,66	3,65	0,01	4	4,3	0,3
7	3,66	3,66	0,00	5	4,1	0,9
8	3,70	3,68	0,02	6	5,5	0,5
9	3,66	3,69	0,03	7	6,6	0,4
10	3,67	3,69	0,02	8	7,7	0,3
11	3,70	3,68	0,02	9	11,3	2,3
12	3,67	3,69	0,02	10	12,6	2,6
13	3,73	3,73	0,00	15	15,8	0,8
14	3,75	3,78	0,03	20	20,0	0,0
15	3,80	3,82	0,02	25	23,8	1,2
16	3,86	3,88	0,02	30	28,2	1,8

Amostra	Viscosidade (cP/s)			Concentração (% v/v)		
	Δ	Vr	Vp	Vr	Vp	Δ
17	3,94	3,92	0,02	35	32,2	2,8
18	4,00	4,00	0,00	40	38,0	2,0
19	4,26	4,12	0,14	50	48,3	1,7
20	4,26	4,28	0,02	60	60,7	0,7
21	4,40	4,42	0,02	70	72,0	2,0
22	4,53	4,58	0,05	80	83,8	3,8
23	4,69	4,65	0,04	90	86,4	3,6
24	4,87	4,87	0,00	100	100,6	0,6

Δ =Valor de referência - Valor predito

Onde, Vp= valor predito e Vr= valor de referência

As Figuras 25 e 26 apresentam os gráficos do valor predito versus valores de referência para os modelos PLS construídos usando como variáveis independentes as intensidades de fluorescência e como variáveis dependentes a viscosidade das misturas biodiesel em diesel na faixa de 0-100%. Nos dois modelos PLS os pontos estão distribuídos em torno da linha da bissetriz, mostrando que não há erro sistemático nas previsões. Os bons coeficientes de regressão das curvas apresentadas indicam modelos de calibração eficientes para realizar as previsões. Desta forma, foi possível propor uma nova metodologia para a determinação simultânea de parâmetros de qualidade tais como viscosidade de biodiesel em diesel, combinando espectrofluorimetria com PLS.

4.4 Resultados das análises de massa específica

Foram calculadas as massas específicas para as misturas de biodiesel de soja e diesel e colocamos na Tabela 11:

Tabela 11: Valores da massa específica para as misturas de 0-100% de biodiesel de soja em diesel.

Amostra	Biodiesel de soja em diesel	Massa específica
1	B00	0,821
2	B05	0,824
3	B10	0,832
4	B15	0,834
5	B20	0,836
6	B25	0,838
7	B30	0,851
8	B35	0,844
9	B40	0,851

Amostra	Biodiesel de soja em diesel	Massa específica
10	B50	0,852
11	B60	0,865
12	B70	0,867
13	B80	0,876
14	B90	0,887
15	B100	0,898

Com os dados da Tabela 11 traçamos o PLS da massa específica das misturas de biodiesel de soja em diesel versus espectrofluorimetria (Figura 27).

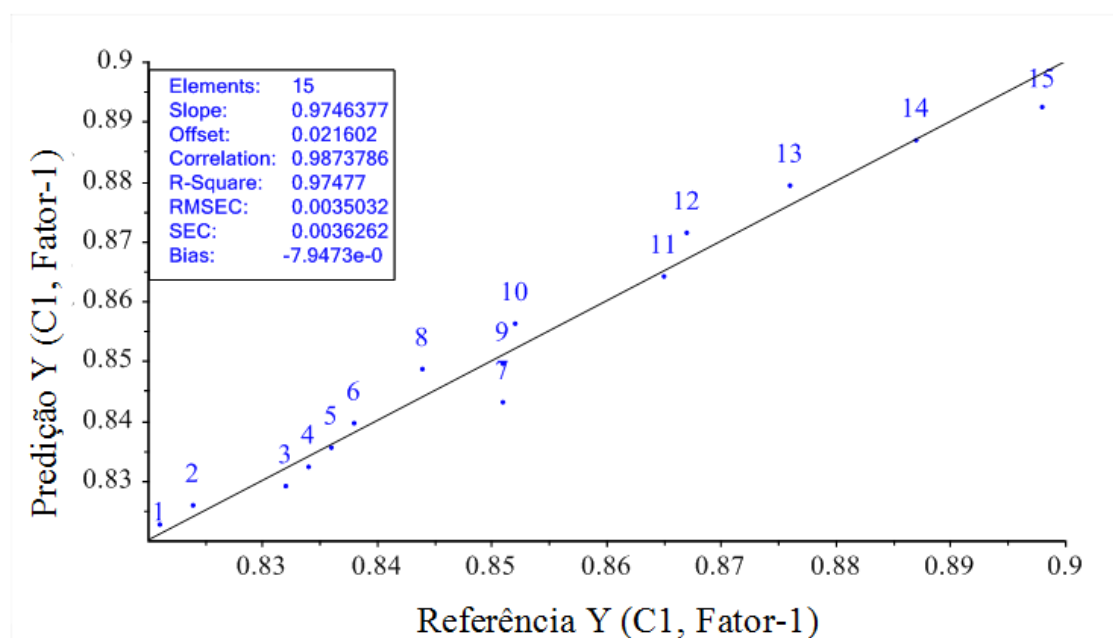


Figura 27: PLS obtido usando como variáveis independentes os espectros de fluorescência e como variáveis dependentes os valores das massas específicas de misturas de biodiesel de soja em diesel

Os dados da Figura 27 encontram-se dispostos na Tabela 13.

Tabela 12: Valores predito (V_p) e de referência (V_r) para as massas específicas de biodiesel de soja

Amostra	Concentração (% v/v)	V_r	V_p	Δ
1	B00	0,82	0,82	0,00
2	B05	0,82	0,83	0,00
3	B10	0,83	0,83	0,00
4	B15	0,83	0,83	0,00
5	B20	0,84	0,84	0,00
6	B25	0,84	0,84	0,00
7	B30	0,85	0,84	0,01

Amostra	Concentração (% v/v)	Vr	Vp	Δ
8	B35	0,84	0,85	0,00
9	B40	0,85	0,85	0,00
10	B50	0,85	0,86	0,00
11	B60	0,87	0,86	0,00
12	B70	0,87	0,87	0,00
13	B80	0,88	0,88	0,00
14	B90	0,89	0,89	0,00
15	B100	0,90	0,89	0,01

Δ =Valor de referência - Valor predito

Onde, Vp= valor predito e Vr= valor de referência

A Figura 27 mostra um PLS relacionando fluorescência com massa específica de misturas de biodiesel de soja em diesel.

Observa-se que foram utilizadas 15 amostras de biodiesel de soja em diesel para obter uma correlação entre as massas específicas das amostras e a fluorescência e assim poder construir um modelo matemático em que possamos prever qualquer massa específica da mistura de biodiesel de algodão em diesel através da espectrofluorimetria.

A correlação de valor 0,9874 nos mostrou uma curva crescente e linear indicando que podemos criar um modelo matemático para prever massas específicas das misturas utilizando espectrofluorimetria.

Isto é confirmado verificando que os pontos estão distribuídos em torno da linha da bissetriz, mostrando que não há erro sistemático nas previsões das massas específicas. Os bons coeficientes de regressão das curvas apresentadas indicam modelos de calibração eficientes para realizar as predições.

Foram calculadas a massa específica para as misturas de biodiesel de algodão em diesel (Tabela 13).

Tabela 13: Valores de densidade para as misturas de 0-100% de biodiesel de algodão em diesel.

Amostra	Diesel com biodiesel de algodão	Massa específica
1	B00	0,823
2	B05	0,828
3	B10	0,830
4	B15	0,832
5	B20	0,834
6	B25	0,841
7	B30	0,842

Amostra	Diesel com biodiesel de algodão	Massa específica
8	B35	0,846
9	B40	0,852
10	B50	0,858
11	B60	0,863
12	B70	0,867
13	B80	0,875
14	B90	0,883
15	B100	0,885

Com o software Unscrambler® foi possível relacionar as massas específicas calculadas anteriormente e as curvas de espectrofluorimetria de modo que foi possível traçar o PLS na Figura 28.

Os dados da Figura 28 encontram-se dispostos na Tabela 14.

A Figura 28 mostra um PLS relacionando fluorescência com massa específica de misturas de biodiesel de algodão em diesel e seus respectivos dados de ajuste.

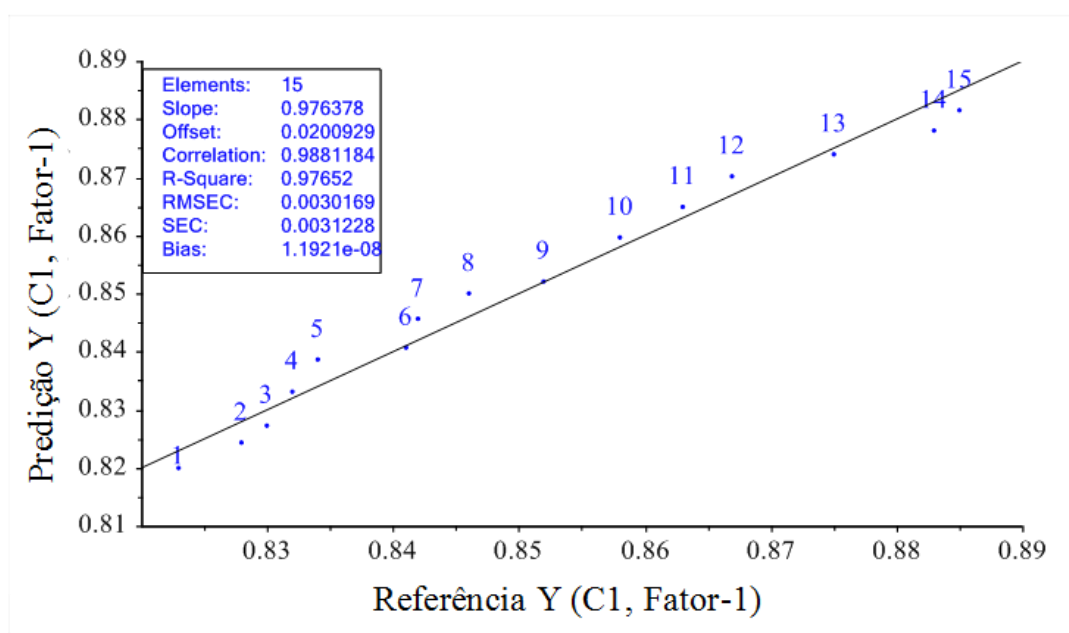


Figura 28: PLS obtido usando como variáveis independentes os espectros de fluorescência e como variáveis dependentes os valores das massas específicas de misturas de biodiesel de algodão em diesel.

Tabela 14: Valores predito (Vp) e de referência (Vr) para as massas específicas de biodiesel de algodão

Amostra	Concentração (% v/v)	Vr (g/L)	Vp (g/L)	Δ (g/L)
---------	----------------------	----------	----------	----------------

Amostra	Concentração (% v/v)	Vr (g/L)	Vp (g/L)	Δ (g/L)
1	B00	0,82	0,82	0,00
2	B05	0,83	0,82	0,00
3	B10	0,83	0,83	0,00
4	B15	0,83	0,83	0,00
5	B20	0,83	0,84	0,00
6	B25	0,84	0,84	0,00
7	B30	0,84	0,85	0,00
8	B35	0,85	0,85	0,00
9	B40	0,85	0,85	0,00
10	B50	0,86	0,86	0,00
11	B60	0,86	0,86	0,00
12	B70	0,87	0,87	0,00
13	B80	0,88	0,87	0,00
14	B90	0,88	0,88	0,01
15	B100	0,89	0,88	0,00

Δ =Valor de referência - Valor predito
Onde, Vp= valor predito e Vr= valor de referência

Observa-se que foram utilizadas 15 amostras de biodiesel de algodão em diesel para obter uma correlação entre as massas específicas das amostras e a fluorescência e assim poder construir um modelo matemático em que possamos prever qualquer massa específica da mistura de biodiesel de algodão em diesel através da espectrofluorimetria.

A correlação de valor 0,9881184 nos mostrou uma curva crescente e linear o que nos leva a perceber que podemos criar um modelo matemático para prever massas específicas das misturas.

Isto é confirmado verificando que os pontos estão distribuídos em torno da linha da bissetriz, mostrando que não há erro sistemático nas previsões das massas específicas. Os bons coeficientes de regressão das curvas apresentadas indicam modelos de calibração eficientes para realizar as predições.

4.5 Resultados das análises de estabilidade oxidativa

De acordo com o procedimento descrito acima e utilizando o método Rancimat foram medidos os períodos de indução de cinco óleos utilizados comercialmente. Os dados da estabilidade oxidativa na temperatura de 110°C para o óleo de soja encontram-se nas Tabelas 15 a 19.

Tabela 15: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do óleo de soja Liza na temperatura de 110°C (em duplicata).

Amostras de óleo de soja	Período de indução (h)
1	12,97
2	12,95
Média	12,96

Tabela 16: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do óleo de girassol Mazola na temperatura de 110°C. (em duplicata).

Amostras de óleo de girassol	Período de indução (h)
1	5,17
2	5,13
Média	5,15

Tabela 17: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do óleo de oliva Andorinha na temperatura de 110°C. (em duplicata).

Amostras de óleo de oliva	Período de indução (h)
1	17,18
2	17,43
Média	17,31

Tabela 18: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do óleo de milho Liza na temperatura de 110°C. (em duplicata).

Amostras de óleo de milho	Período de indução (h)
1	11,45
2	11,24
Média	11,35

Tabela 19: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do óleo de canola Liza na temperatura de 110°C. (em duplicata).

Amostras de óleo de canola	Período de indução (h)
1	8,46
2	8,59
Média	8,53

Com os dados das Tabelas 15 a 19 foi traçado o gráfico da Figura 29, relacionando os cinco óleos vegetais com seus respectivos períodos de indução.

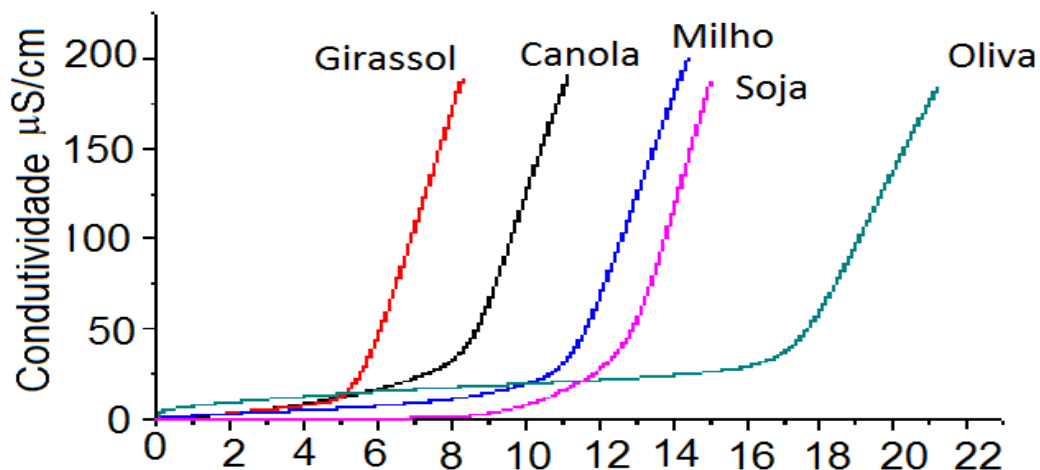


Figura 29: Condutividade em função do tempo em horas

Na Figura 29, analisando o período de indução de diversos óleos, podemos verificar que temos o óleo de girassol como o óleo com menor período de indução seguido de óleo de canola, óleo de milho, óleo de soja e, com o período de indução mais longo o óleo de oliva.

Comprovou-se que quanto maior o percentual de ácidos graxos poliinsaturados menores os períodos de indução. O óleo de oliva apresentou o maior período de indução (17,3 h), provavelmente devido à presença de antioxidantes naturais em sua composição e pelo fato do óleo de oliva ser rico em ácido oléico que é monoinsaturado, enquanto que nos óleos de milho, soja e girassol predominam os ácidos graxos poliinsaturados que são mais susceptíveis à oxidação. Entre estes óleos, o de girassol possui a maior proporção (55 a 75%) de ácido linoléico (2 duplas) e apresentou a menor estabilidade oxidativa (5,15 h). O óleo de canola possui composição em ácido oléico (monoinsaturado) semelhante ao de oliva. No entanto, o óleo de canola possui relativamente baixa estabilidade oxidativa (8,52 horas) quando comparado ao de oliva (17,3 horas). Este fato pode ser explicado ao se comparar o percentual de ácido linolênico (3 duplas ligações) nos dois óleos. O óleo de canola possui cerca de 5-13% de ácido linolênico, enquanto o percentual deste ácido no azeite de oliva é inferior a 0,9%.

Medimos também o período de indução dos óleos já oxidados. Os valores encontram-se nas Tabelas 20 a 22.

Tabela 20: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do óleo de soja oxidado em diferentes graus.

Amostras de óleo de soja	Temperatura (°C)	Tempo de oxidação (h:min)	Período de indução (h)
0	25	0	13,04
1	110	0	12,77
2	110	1	12,03
3	110	2	9,28
4	110	3	10,16
5	110	4	8,40
6	110	5	7,81
7	110	6	6,95
8	110	7	5,86
9	110	8	4,72
10	110	9	4,25
11	110	10	3,46

Tabela 21: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do biodiesel de soja oxidado em diferentes graus.

Amostras de biodiesel de soja	Temperatura(°C)	Tempo de oxidação (h:min)	Período de indução (h)
0	25	0	5,90
1	110	0	3,84
2	110	1	2,99
3	110	2	2,37
4	110	3	1,66
5	110	4	0,05
6	110	5	0,04
7	110	6	0,00
8	110	7	0,00
9	110	8	0,00
10	110	9	0,00
11	110	10	0,00

Tabela 22: Estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat do óleo de milho oxidado em diferentes graus.

Amostras de óleo de milho	Temperatura(°C)	Tempo de oxidação (h:min)	Período de indução (h)
0	25	0	8,85
1	110	0	9,22
2	110	1	8,74
3	110	2	8,14
4	110	3	7,07
5	110	4	6,02

Amostras de óleo de milho	Temperatura(°C)	Tempo de oxidação (h:min)	Período de indução (h)
6	110	5	5,20
7	110	6	4,32
8	110	7	3,77
9	110	8	3,24
10	110	9	0,00
11	110	10	0,00

Foram medidos os períodos de indução do biodiesel de soja oxidado pelo método Rancimat, os dados se encontram na Tabela 21.

O óleo de milho também foi utilizado na análise da estabilidade oxidativa pelo método Rancimat (Tabela 22).

A oxidação do óleo vegetal altera algumas de suas propriedades químicas e físicas como porexemplo, o aumento da viscosidade indesejável para uso como matéria-prima para o biodiesel e o desenvolvimento de sabor e aromas indesejáveis para uso como alimento. Os óleos vegetais que possuem um maior percentual de ácidos graxos poli-insaturados estão mais sujeitos à oxidação (QUINTELLA et al., 2009).

Foi realizada oxidação da amostra de óleo de soja durante um período de 10 horas, sendo coletadas alíquotas de 20 mL, no intervalo de 1 em 1 hora perfazendo um total de 11 amostras. Observa-se que a amostra de 3 horas não foi utilizada, pois ocorreu erro na sua coleta, portanto, seu resultado não foi confiável.

As Figuras 30 e 31 mostram PC1 versus PC2 mostrando as amostras separadas de acordo grau de oxidação respectivamente para amostras de óleo de soja e biodiesel de soja.

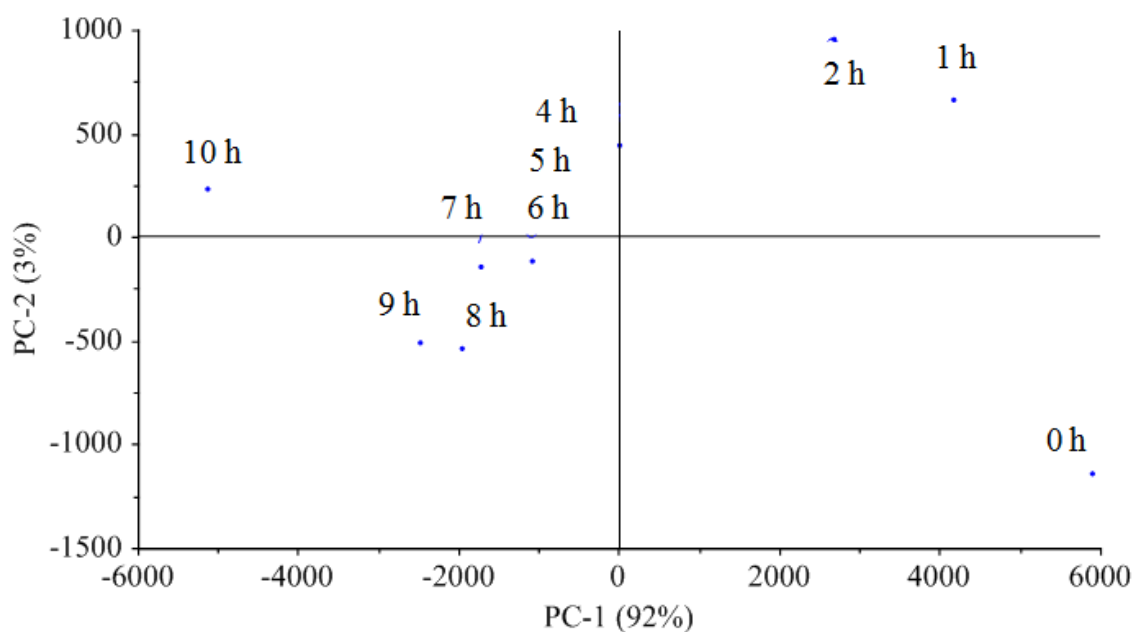


Figura 29: PC1 versus PC2 para amostras de óleo de soja oxidadas.

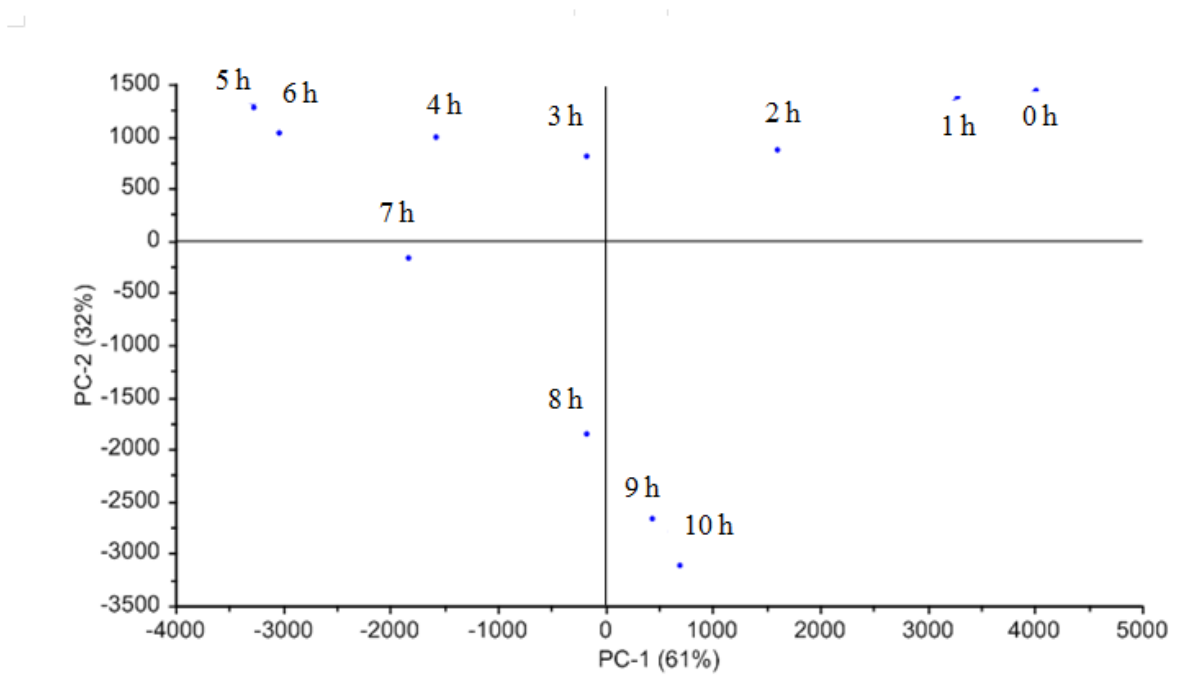


Figura 30: PC1 versus PC2 para amostras de biodiesel de soja oxidadas

Com o software *Unscrambler*® podemos relacionar os períodos de indução obtidos anteriormente e espectrofluorimetria de modo que foi possível traçar o PLS (Figuras 32 e 33).

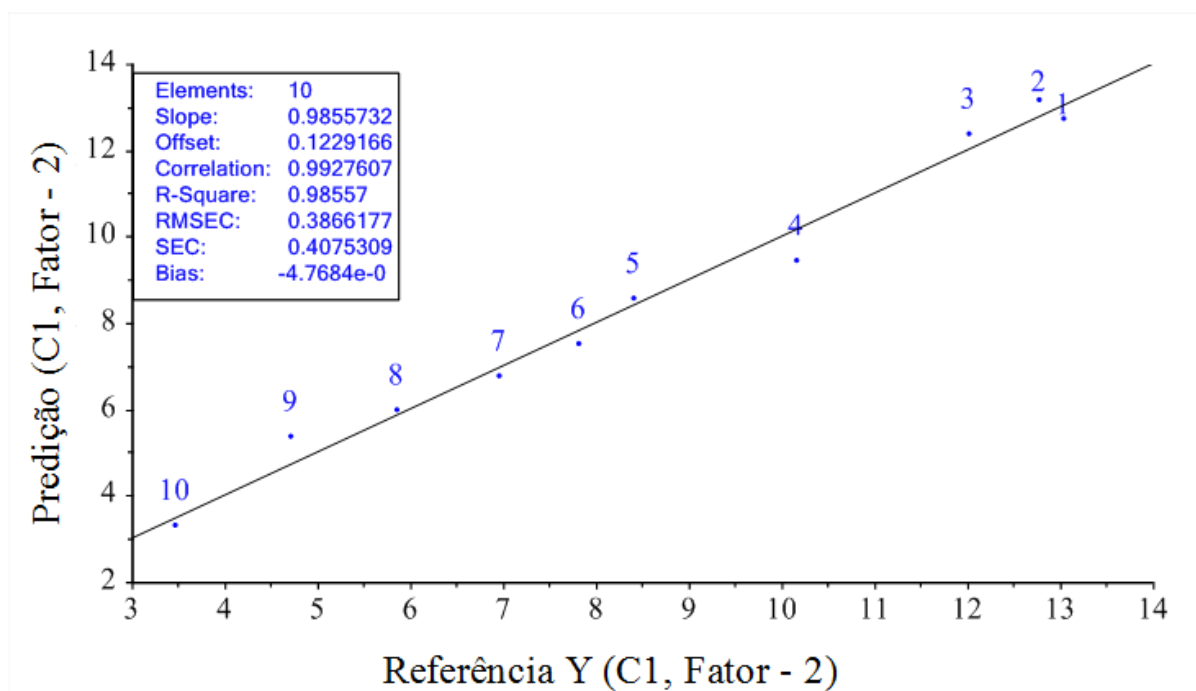


Figura 31: Modelo PLS do período de indução predito em função de valores de referência para amostras de óleo de soja oxidada

Os dados da Figura 32 estão dispostos na Tabela 23.

Tabela 23: Valores predito (Vp) e de referência (Vr) para os períodos indução das amostras de óleo de soja oxidada.

Tempo de oxidação (h)	Vp (h)	Vr (h)	Δ (h)
0	13,04	13,04	0
1	11,45	12,77	1,32
2	9,39	12,03	2,64
4	7,87	10,16	2,29
5	7,10	8,40	1,30
6	6,39	7,81	1,42
7	6,04	6,95	0,91
8	5,47	5,86	0,39
9	6,13	4,72	1,41
10	2,60	3,46	0,86

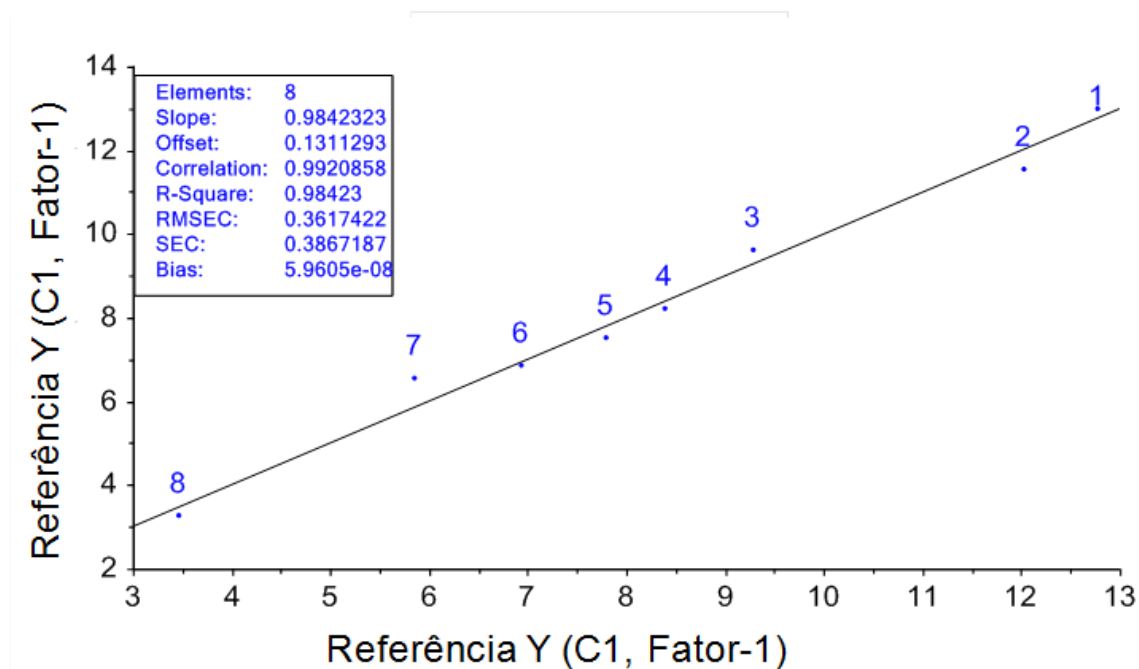


Figura 32: Modelo PLS do período de indução predito em função de valores de referência para amostras de biodiesel de soja

Tabela 24: Valores predito (Vp) e de referência (Vr) para os períodos de indução das amostras de biodiesel de soja oxidada.

Tempo de oxidação (h)	Vr(h)	Vp(h)	$\Delta(h)$
0	12,77	13,04	0,27
1	12,03	11,45	0,58
2	9,28	9,39	0,11
4	8,40	7,87	0,53
5	7,80	7,10	0,70
6	6,94	6,39	0,55
7	5,85	6,04	0,19
10	3,46	2,59	0,87

As Figuras 32 e 33 apresentam os gráficos dos valores preditos versus valores de referência respectivamente construídos para as amostras de óleo de soja e biodiesel de soja. Utilizou-se como variáveis independentes as intensidades de fluorescência e como variáveis dependentes os valores dos períodos de indução.

Os coeficientes de regressão das curvas apresentadas próximos a 1 (respectivamente 0,98557 e 0,98423) indicam a eficiência dos modelos para realizar as predições. Desta forma, foi possível propor uma nova metodologia para a determinação da estabilidade oxidativa de óleo vegetal e biodiesel combinando

espectrofluorimetria com PLS. A predição da estabilidade oxidativa com amostras testes mostrou boa concordância com os resultados obtidos pelo método Rancimat.

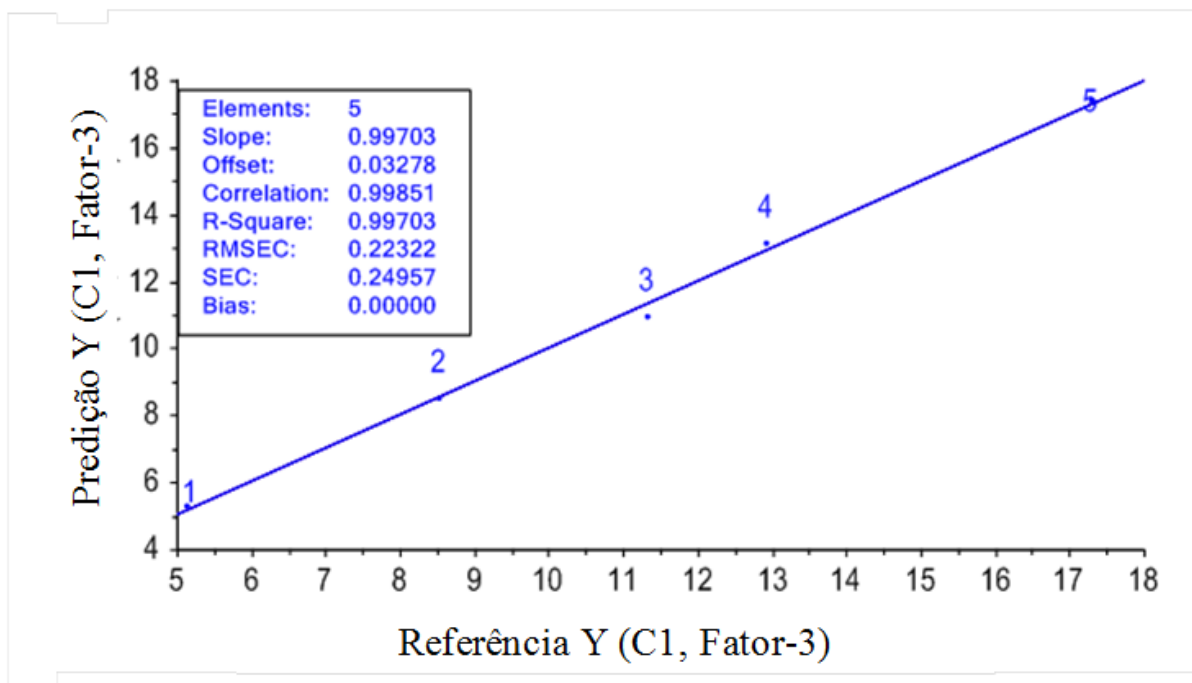


Figura 33: Modelo PLS do período de indução predito em função de valores de referência para amostras de óleos.

Na Figura 34 temos um modelo de PLS para prever o período de indução de cinco óleos diferentes utilizando espectrofluorimetria.

Os dados da Figura 34 encontram-se dispostos na Tabela 25.

Tabela 25: Valores predito (Vp) e de referência (Vr) para os períodos de indução dos óleos de canola, soja, milho, girassol e oliva.

	Vr(h)	Vp(h)	$\Delta(h)$
1	5,15	5,30	0,15
2	8,52	8,53	0,01
3	11,34	10,92	0,42
4	12,93	13,14	0,21
5	17,3	17,36	0,06

Na Figura 34 podemos observar que foram utilizadas cinco amostras de óleos e foi obtida uma reta crescente cujo coeficiente de correlação obtido foi de 0,99851.

Há uma relação entre espectrofluorimetria e período de indução, podemos atribuir os diferentes períodos de indução para os óleos as diversas composições dos mesmos. Ou seja, o óleo de oliva apresentou o maior período de indução (ponto 5) provavelmente devido a presença de antioxidantes naturais em sua composição e pelo fato do óleo de oliva ser rico em ácido oléico que é monoinsaturado enquanto que nos óleos de milho, soja e girassol predominam os ácidos graxos poliinsaturados que são mais susceptíveis à oxidação. Entre estes óleos, o de girassol possui a maior proporção de ácido linoléico (2 duplas) e apresentou a menor estabilidade oxidativa. O óleo de canola possui composição em ácido oléico (monoinsaturado) semelhante ao de oliva. No entanto, o óleo de canola possui relativamente baixa estabilidade oxidativa quando comparado ao de oliva. Este fato pode ser explicado ao se comparar o percentual de ácido linolênico (3 duplas ligações) nos dois óleos. O óleo de canola possui cerca de 5-13% de ácido linolênico enquanto o percentual deste ácido no azeite de oliva é inferior a 0,9%.

CONCLUSÃO

5 CONCLUSÃO

As vantagens da espectroscopia de fluorescência, como simplicidade, rapidez, baixo custo além da capacidade para implementar sistemas de monitoramento on-line indicam esta técnica como uma poderosa ferramenta analítica. Os métodos desenvolvidos neste estudo através da associação de espectrofluorimetria e PLS mostraram-se perfeitamente adequados para prever a concentração, a viscosidade e a massa específica de misturas de biodiesel em diesel.

A predição destes parâmetros de qualidade apresentou boa concordância com os resultados obtidos empiricamente. Os modelos para misturas de biodiesel de soja-diesel exibiram valores de R^2 de 0,99583, 0,97477 para a viscosidade, massa específica respectivamente. Os modelos para misturas de biodiesel de algodão-diesel exibiram valores de R^2 de 0,99602, 0,97652, para a viscosidade e massa específica, respectivamente. Estes valores de R^2 foram quase 1, o que demonstrou a eficácia e a eficiência dos modelos para fazer previsões.

Considerando os resultados mostrados neste trabalho fica provada a potencialidade da técnica de espectrofluorimetria aliada à quimiometria para predição de viscosidade e massa específica de amostras de biodiesel.

Foi possível também propor uma nova metodologia para a determinação da estabilidade oxidativa de óleos e biodiesel através da associação da espectrofluorimetria com calibração multivariada. As previsões da estabilidade oxidativa mostraram uma boa concordância com os resultados obtidos pela Norma Rancimat EN14112 como método de referência. Os modelos apresentaram alta correlação (0,99276 e 0,9920858) entre os valores reais e os preditos. Os valores de R^2 de 0,98557 e 0,98423 indicou a precisão dos modelos para prever a estabilidade à oxidação de óleo de soja e biodiesel de soja, respectivamente. Os ajustes são de boa qualidade por que a distribuição dos resíduos não segue uma tendência com relação às variáveis previstas. Além disso, qualquer nova amostra prevista na escala de 1-14 para o óleo de soja e 1-6 para o biodiesel terá um erro de previsão em torno de 0,6 segundo RMSEV que é um nível aceitável de erro na determinação da estabilidade oxidativa.

A composição química do óleo vegetal influencia a sua estabilidade oxidativa e, por consequência, a estabilidade do biodiesel produzido a partir do

mesmo. O que se conclui é que os óleos vegetais refinados são opções melhores para a produção do biodiesel, em função de sua maior estabilidade oxidativa. No entanto, o preço dos óleos refinados limita muito seu uso.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

ARCHER DANIELS MIDLAND CO (Estados Unidos). Matlock Mark G.; Sleeter Ronald T.; Jebe Tod A. **Sensor probe for measuring fat and oil stability**. US19940199617, 22 fevereiro 1994.

ASTM D 445. **Annual Book of ASTM Standards**, v. 5, n. 1, p. 185-193, 2001.

BERTHIAUME, D.; TREMBLAY, A. **Study of the Rancimat test method in measuring the oxidation stability of biodiesel ester and blends**. Quebec, CA: Ottawa, 2006.

BRASIL. Resolução ANP nº 15 de 14 de maio de 2007. Disponível em: < [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2007/maio/ranp%2015%20-%202007.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=5951](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2007/maio/ranp%2015%20-%202007.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=5951)>. Acesso em: 10 jun. 2011.

BRASIL. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm>. Acessado em: 00. de fev. de 2011.

DEUTZ AG (Alemanha). Winkler Markus; Knuth Hans-Walter. **Determining quality of lubricating oil used in IC engine comprises acquiring parameters which give feedback on quality of oil, and testing oil using spectrometry**. DE2000153069, 26 outubro 2000.

DORNIER GMBH (Alemanha). Steinwandel Juergen Dr Rer Nat; Westermayer Willo Dipl Ing; Staneff Theodor Dipl Ing; Wagner Wolfgang Dipl Ing. **Process to simulate the removal of nuclear, chemical or biological agents**. DE1997138007, 30 julho 1997.

EXXON. Disponível em: < <http://corporate.exxonmobil.com/>>. Acesso em: 10 jul. 2011.

FUJI XEROX CO LTD (Japão). Kobayashi Takako; Yamamoto Hiroshi; Urano Chisato; Inaba Yoshihiro. **Determination method for measuring quantity of maleimidyl group in particles**. JP20040259068, 6 setembro 2004.

GUIMARÃES, A. K.; LIMA VIEIRA, A. M.; MUSSE, A. P. S. **Passivação de PEAD e de PEBD para inibir a Deposição de Parafinas em Dutos e Tanques**. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 29. 2006. Águas de Lindóia. Livro de Resumos da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, v. 1. p. TC028, 2006.

HOYE MICHAEL VAN (Estados Unidos). Van Hoye Michael. **Fluorescent penetrant crack detection**. US19840673587, 21 novembro 1984.

KONG HOSUNG; HAN HUNG-GU; YOON EUI-SUNG; LYUBOV MARKOVA; MYSHIKIN NICKOLAI; SEMENYUK MIKHAIL; KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (Coréia do Sul). **Apparatus for measuring oil oxidation using fluorescent light reflected from oil**. KR20030075404, 28 outubro 2003.

KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (Coréia do Sul). Kong Hosung; Yoon Eui S.; Han Hung G.; Markova Lyubov; Semenyuk Mikhail; Makarenko Vladimir. **Method and device for monitoring oil oxidation in real time by measuring fluorescence**. KR20060014055, 14 fevereiro 2006.

KOWALSKI B.; SEASHOLTZ M. B. The parsimony principle applied to multivariate calibration. *Analytica Chimica Acta*. v. 277, n. 2, p. 165-177, 1993.

LIPACO SA (Estados Unidos). **Measuring the amount of a finish applied to fibrous materials**. US19590846794, 16 outubro 1959.

MAGNAFLUX CORP (Estados Unidos). **Improvements in or relating to Water Dispersible High-sensitivity Developers**. US19660589517, 26 outubro 1966.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; FERRER, T. M.; SILVA, H. R. G.; GUIMARÃES A. K.; SANTOS, M. A.; COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M. Identificação de adulteração de biocombustível por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3d e análise das componentes principais. *Quím. Nova*, v. 34, n. 4, p. 621-624, 2011b.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; TANAJURA, A. A.; SILVA, H. R. G.; FERNANDO, J. E. S.; COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M.; SANTOS, M. A.; NASCIMENTO, L. L. Determination of the oxidation stability of biodiesel and oils by spectrofluorimetry and multivariate calibration. *Talanta*, v. 35, n. 1, p. 430-434, 2011a.

MIKULA RANDY; BJORNSON BRAD; NATURAL RESOURCES CANADA (Estados Unidos). Mikula Randy; Bjornson Brad. **Process for on-line monitoring of oxidation or degradation and processability of oil sand ore**. US20010306467P, 20 julho 2001.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass&Bioenergy*, v. 20, p. 317, 2001a.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H.; CANAKCI, M. Trans. ASAE, Cited By in Scopus (84). **View Record in Scopus**, v. 44, p. 35, 2001b.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J.H. Biomass Bioenerg. Cited By in Scopus (168). **View Record in Scopus**, v. 20, p. 317, 2001.

NOGUEIRA, T. **Eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato aplicada à avaliação da qualidade de biocombustíveis (biodiesel e etanol) e ao estudo sobre os processos de oxidação do biodiesel**. 2011. 136f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2011.

OETTERER, M.; D'ARCE, M. A. B. R.; SPOTO, M. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. 2006, 632p.

QUINTELLA, C. M.; TEIXERA, L. S.G; KORN M. G. A.; COSTANETO, P. R.; TORRES E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral Com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Quím. Nova*, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RALPH ZUCKERMAN (Estados Unidos). **Method and apparatus for the measurement of analyte concentration levels by the steady-state determination of fluorescence lifetime.** US19940231191, 21 abril 1994.

SENDZIKIENE, E.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; Pol. J. Environ. Stud. 14 Cited By in Scopus (18). **View Record in Scopus**, p. 335, 2005.

SHERWIN INC; ZAEKE ARNOLD E. (Estados Unidos). **Fluorescent and visible penetrant inspection.** US20060435593, 17 maio 2006.

SHERWIN INCORPORATED (California-EUA). Arnold Zaelke. **Fluorescent and visible penetrant inspection.** US2007/011145, 07 maio 2007.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Quím. Nova**, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SOUZA, R. M. S.; SANTOS, M. F.; COSTA, M. F. D. Quimioluminescência e bioluminescência. **Química Nova**, v. 16, n. 3, p. 200-209, 1993.

SPECTRA GROUP LIMITED, INC. (Maumee-Ohio). Douglas C. Neckers, Pen'ysburg; Jian Chang Song; Afranio Torres-Füho. **Method for Determining thickness, degree of cure and other properties of a polymeric coating.** US2005717217, 05 maio 1994.

SPECTRA GROUP LTD INC (Estados Unidos). Neckers Douglas C.; Song Jian Chang; Torres-Filho Afranio. **Method for determining thickness, degree of cure and other properties of a polymeric coating.** US19940238459, 5 maio 1994.

SYMYX. Disponível em: <<http://www.nasdaq.com/markets/ipos/company/symyx-technologies-inc-11166-2918>>. Acesso em: 5 jul. 2011.

THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF COMMERCE (Washington-D.C.). Anthony J. Bur, Rockville, Md.; Robert E. Lowry, Falls Church, Va.; Steven C. Roth, Frederick, Md.; Charles L. Thomas, Philadelphia, Pa.; Francis W. Wang, Gaithersburg, Md. **Optical Sensor for the measurement of molecular orientation and viscosity of polymeric materials based on fluorescence radiation.** US005151748, 07 agosto 1990.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA (Salvador-BA). Meira, M.; Pepe, I. M.; Quintella, C. M.; Costa Neto, P. R.; Silva, H.R.G ;Kamei, A. G ; Ferrer, T. M. ; Santos, M. A. ; Santos, A. O. ; Luna, S.; Del Cid, A. L.; Soares Junior, L. C. S.; Tanajura, A. S.; Filardi, V. L.; Silva, C. E. T.; Silva, W. L. **Protótipo de Fluorímetro de LED associado a um software embarcado para classificação de amostras e predição de propriedades químicas e físico-químicas.** PI11064102, 04 outubro 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA (Salvador-BA). Meira, M.; Quintella, C. M.; Costa Neto, P. R.; Pepe, I. M.; Silva, H. R. G.; Tanajura, A. S. **Método para predizer propriedades Químicas e Físico-químicas de óleos através de análise multivariada associada com espectrofluorimetria.** PI10056386, 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA (Salvador-BA). Quintella, C. M.; Guimarães, A. K.; Musse, A. P. **Método para monitorar qualidade em processos de obtenção de combustíveis e dispositivo sensor para sua operação.** PI09059768, 21 junho 2011.

US ARMY (Estados Unidos). Porter William L. **Method for determining oxidative status of unsaturated lipids and method for evaluating antioxidant effectiveness in lipid-polypeptide layers.** US1980011403, 21 janeiro 1980.

US COMMERCE (Estados Unidos). Bur Anthony J.; Lowry Robert E.; Roth Steven C.; Thomas Charles L.; Wang Francis W. **Optical sensor for the measurement of molecular orientation and viscosity of polymeric materials based on fluorescence radiation.** US19900563762, 7 agosto 1990.

ZHANG JIANZHONG; FANG YU (Estados Unidos). **Method and apparatus for biopolymer analysis.** US20060373602, 13 março 2006.