



# PROCEDIMENTO ALTERNATIVO PARA A DETERMINAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO PELO RANCIMAT E SUA COMPARAÇÃO COM DETERMINAÇÃO AUTOMÁTICA

Luciano N. Batista<sup>1</sup>, Érica C G Pissurno<sup>1</sup>, Viviane F. da Silva<sup>1</sup>, Mauricio G. da Fonseca<sup>1</sup>, Valnei S. Cunha<sup>1</sup>,  
Romeu J. Daroda<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Rio de Janeiro, Brasil  
vsilva@inmetro.gov.br

**Resumo:** A estabilidade oxidativa é uma das características mais importantes para diversos materiais e a sua determinação pode ser feita pelo método Rancimat (EN1112)[1].

Neste trabalho, foi realizado um estudo de comparação entre o valor do tempo de indução obtido automaticamente pelo equipamento e os valores obtidos por um método matemático alternativo utilizando o modelo matemático de Análise de Variância (ANOVA).

Os resultados obtidos por ambos os métodos foram comparados e sua correlação. A precisão e exatidão das análises obtidas pelo método alternativo estão próximas ao método automático com a vantagem da redução do tempo de análise.

**Palavras chave:** Estabilidade Oxidativa, Biodiesel, óleo vegetal, Rancimat.

## 1. INTRODUÇÃO

A estabilidade oxidativa é essencial para a determinação da qualidade de diversas substâncias e produtos tais como: óleos vegetais[2], combustíveis[3], lubrificantes[4], biodiesel[5], entre outros.

Um dos métodos mais utilizados na determinação da estabilidade oxidativa é o denominado RANCIMAT descrito na norma EN1112. Este método, automático, consiste no borbulhamento de ar em uma amostra de massa conhecida ( $3,00 \pm 0,1g$ ) a uma temperatura determinada ( $110^{\circ}C \pm 1$ ). Os gases de saída da amostra são conduzidos a um recipiente contendo água destilada. A condutividade da água contida no recipiente é determinada ao longo do tempo até esta atingir o valor de  $200 \mu S$ . [6]

Os valores de condutividade ao longo do tempo formam um gráfico onde os valores de coeficiente angular são determinados por duas retas tangenciais a curva. O valor (em horas) do ponto de encontro destas retas é o denominado período de indução. É possível a determinação manual do período de indução. Este procedimento, no entanto, poderia acarretar um aumento do desvio padrão e

comprometer a exatidão devido ao caráter subjetivo deste tipo de marcação.

Em termos químicos este método promove a reação do oxigênio com componentes da amostra. À medida que a reação avança ocorre a formação de compostos ácidos voláteis que são arrastados pelo fluxo de ar e ionizados na presença de água elevando assim, de maneira acentuada, a condutividade da solução aquosa.

A determinação automática tem o inconveniente de que elevações rápidas da condutividade no início do processo, como as causadas pela presença de compostos voláteis ionizáveis, podem afetar a determinação do valor do período de indução.

Este fenômeno pode ocorrer também ao final das medidas de condutividade onde valores podem interferir de modo a reduzir o coeficiente angular da segunda tangente influenciando no valor do período de indução.

Além do problema identificado acima, outros inconvenientes do método automático podem ser destacados: i) a metodologia tradicional exige que a condutividade final seja  $200 \mu S$ , o que acarreta em um aumento de horas de análise além do ponto de inflexão da curva; ii) como muitas vezes a inflexão da curva é suave a determinação do período de indução tem sua precisão reduzida.

Para diminuir os problemas inerentes ao método automático e reduzir o tempo de análise foi empregado um procedimento matemático alternativo que consiste na determinação da variação da condutividade em função do tempo.

## 2. OBJETIVO

Verificar a correlação entre os valores do tempo de indução obtido automaticamente pelo rancimat e um método alternativo proposto.

### 3. MÉTODOS

Dezoito diferentes amostras de óleo, biodiesel e padrões de ésteres metílicos foram submetidas a análise de estabilidade oxidativa pelo método RANCIMAT (EN1112).

Os valores de tempo de indução foram determinados automaticamente pelo software do equipamento.

No método alternativo, foram usados os valores de condutividade fornecidos pelo equipamento a cada 30 s. Para diminuir a influência da variação aleatória das medidas foi determinada a variação da condutividade a cada 300 s (equivalente 5 minutos ou 0,083 h.). A fim de permitir uma melhor visualização da curva.

Com estes valores obtidos construiu-se um gráfico de variação de tempo x variação de condutividade. Foram determinados 3 pontos diferentes para a determinação do período de indução ( ponto inicial, ponto médio e final), na região da curva onde ocorreu maior variação de condutividade (Fig 1).

As retas de correlação assim como as medidas de erro relacionado à curva do método tradicional foram determinadas usando os programas Origin 5.0 e Excel 2007.

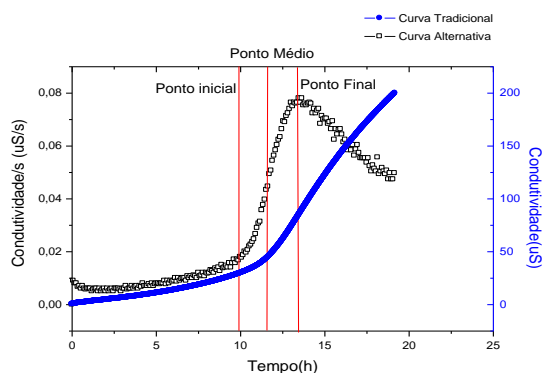


Fig.1-Curvas obtidas pelo método tradicional (azul) e alternativo (preto)

### 4 – RESULTADOS

Na tabela 1, encontram-se os respectivos valores do período de indução obtidos pelo método tradicional e os três valores, ponto inicial, médio e final, obtidos pelo método alternativo.

Nota que o ponto final é um ponto de inflexão da curva do método alternativo, entretanto não coincide com a inflexão da curva do método tradicional.

Visualmente o ponto médio mostra maior proximidade ao ponto de inflexão da curva original. Para avaliar, quantitativamente, o quão satisfatório é a correlação dos valores obtidos no ponto inicial, médio e final com os dados obtidos automaticamente pelo equipamento foram feitos a avaliação usando fator F e o valor P da análise de variância (ANOVA), além dos gráficos de correlação (fig.2).

Observa-se que o valor F da relação entre o ponto médio e o valor obtido automaticamente é cerca de 340 vezes

menor que o valor de F obtido na correlação entre os valores obtidos no ponto inicial e o automaticamente.

Em relação ao ponto final o valor de F obtido pela relação do ponto médio e obtido automaticamente é cerca de 300 vezes menor.

Apesar de o valor F mais baixo indicar que o ponto médio é muito mais homogêneo em relação ao valor obtido automaticamente do que os demais pontos (inicial e final), todos os valores foram muito abaixo do valor de F-crítico (4,130018). Este fato indica que mesmo os pontos inicial e final não possuem uma diferença significativa em relação aos dados obtidos automaticamente.

Tabela 1- Exemplos dos valores do período de indução pelos diferentes métodos

	Tradicional (h)	Método Alternativo		
		Ponto inicial (h)	Ponto médio (h)	Ponto máximo (h)
Biodiesel de Palma 1	3,43	2,65	3,57	4,94
Biodiesel de palma 2	3,64	2,47	3,66	5,03
Biodiesel de girassol	0,42	0,82	1,55	2,56
Biodiesel de algodão	0,65	0,05	0,18	1,28
Biodiesel de mamona	56,09	53,34	56,09	57,56
Biodiesel de Pinhão manso	5,68	4,39	5,58	6,50
Biodiesel de Pinhão manso	5,23	3,66	5,22	6,23
Biodiesel de amendoim	0,31	0,08	0,18	1,28
Biodiesel de milho	3,18	2,19	3,38	4,85
Biodiesel de colza	10,83	10,53	11,54	12,46
Óleo de soja	5,25	2,65	5,13	6,78
Óleo de gergelim	6,63	4,94	6,69	8,51
Óleo de andiroba	7,53	5,86	7,51	8,79
Óleo de canola	11,62	9,34	11,73	13,47
Óleo de palma	50,48	45,18	50,50	52,15
Óleo de palmiste	54,37	50,50	54,44	57,28
Óleoato de metila	2,02	0,45	1,92	4,85
Linoleato de metila	0,90	0,45	1,00	1,55

Tabela 2- Análise de variância

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre Trad. e P. Inicial	22,87741	1	22,87741	0,066046932	0,798731	4,130018
Entre Trad. e P. Médio	0,069696	1	0,069696	0,00019013	0,989079	4,130018
Entre Trad. e P. Final	21,44554	1	21,44554	0,0577293	0,811564	4,130018

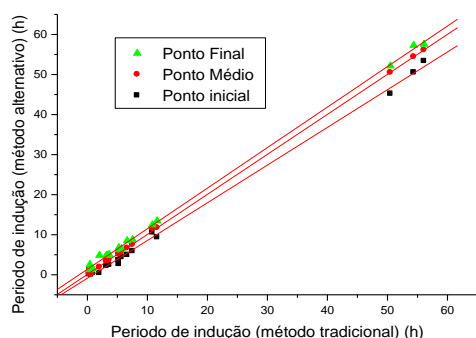


Fig.2- Gráfico de correlação entre os métodos

Tabela 3 - Equações da Correlação entre os métodos

	Equação	R	Erro Padrão do coeficiente angular	Erro Padrão do coeficiente linear
Ponto Inicial	$0,9415x - 0,8533$	0,99896	0,0011	0,242
Ponto Médio	$0,9990x + 0,1025$	0,99984	0,0045	0,1007
Ponto Final	$1,0120x + 1,3929$	0,99952	0,0078	0,1764

A figura 2 mostra a correlação linear entre os valores obtidos entre os pontos inicial, médio e final com os valores obtidos automaticamente. Se tivermos uma correlação perfeita, os valores obtidos por um método serão numericamente idênticos aos valores obtidos pelo segundo método. Logo teremos um coeficiente angular igual a 1 e um coeficiente angular igual a zero.

As equações dos gráficos de correlação (tabela 3) mostram que a equação obtida usando os valores de ponto médio possuem um coeficiente linear muito próximo a 1 (um) e o linear muito próximo a zero. Ou seja, os valores do ponto médio poderiam ser utilizados em substituição aos valores obtidos automaticamente sem a necessidade de correção.

A substituição do resultado obtido automaticamente pela determinação no ponto médio poderia reduzir o tempo de análise em algumas horas. A tabela 4 apresenta o tempo gasto utilizando o resultado automatizado (tempo gasto até a condutividade chegar a 200 uS) e o procedimento alternativo onde a análise é interrompida logo após o ponto final.

Tabela 4- Variação do tempo gasto entre os métodos

	Tempo gasto pela análise pelo método automático (h)	Tempo gasto pela análise interrompendo logo após o ponto final (h)	Variação no tempo (%)
Biodiesel de Palma 1	7,77	4,94	-36,42
Biodiesel de palma 2	7,79	5,03	-35,43
Biodiesel de girassol	4,27	2,56	-40,05
Biodiesel de algodão	2,83	1,28	-54,77
Biodiesel de mamona	60,63	57,56	-5,06
Biodiesel de Pinhão manso	9,62	6,5	-32,43
Biodiesel de Pinhão manso	9,33	6,23	-33,23
Biodiesel de amendoim	2,53	1,28	-49,41
Biodiesel de milho	5,52	4,85	-12,14
Biodiesel de colza	13,46	12,46	-7,43
Óleo de soja	8,67	6,78	-21,80
Óleo de gergelim	12,77	8,51	-33,36
Óleo de andiroba	12,52	8,79	-29,79
Óleo de canola	19,17	13,47	-29,73
Óleo de palma	56,86	52,15	-8,28
Óleo de palmiste	60,81	57,28	-5,80
Oleato de metila	8,49	4,85	-42,87
Linoleato de metila	1,9	1,55	-18,42
Tempo total	304,94	256,07	-16,03

Em todas as análises houve uma redução significativa do tempo de análise, com destaque para a redução de mais de 49% do tempo de análise do biodiesel de amendoim e de 54% para o biodiesel de algodão.

O tempo total gasto nas análises foi cerca de 50h a mais do que ocorreria se a análise fosse interrompida após o ponto final, considerando que se requer no mínimo uma triplicata poderíamos economizar 150h de análise ou 6,25 dias.

Os ensaios iniciais de repetitividade, usando um biodiesel de soja, mostram que para o ponto médio, o desvio padrão, a variância e a amplitude das medidas do tempo de indução são menores que os valores obtidos automaticamente pelo equipamento. (Tabela 5)

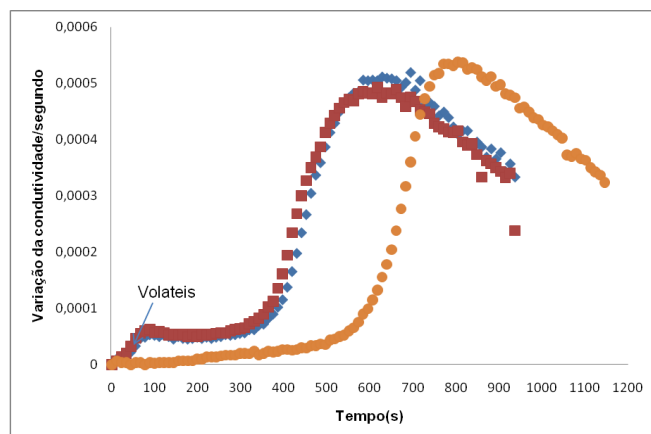


Tabela 5- Avaliação da repetitividade da determinação tempo de indução nos diferentes pontos

	<i>Ponto inicial</i>	<i>Ponto Médio</i>	<i>Ponto Final</i>	<i>Automático</i>
Média	1,49	3,33	4,51	3,30
Mediana	1,58	3,33	4,58	3,29
Modo	1,58	3,33	4,50	3,26
Desvio padrão	0,183	0,048	0,202	0,051
Variância da amostra	0,034	0,002	0,041	0,003
Intervalo	0,55	0,17	0,59	0,12
Mínimo	1,12	3,25	4,08	3,24
Máximo	1,67	3,42	4,67	3,36
Soma	10,45	23,33	31,58	23,11
Contagem	7	7	7	7

Portanto, mesmo interrompendo a análise logo após o ponto final, não há um comprometimento na precisão das medidas quanto utilizado o ponto médio para definir o valor do tempo de indução.

A determinação do período de indução pelo ponto inicial e ponto final apresentaram um desvio padrão de 3 a 4 vezes maiores que os valores obtidos automaticamente e que o determinado pelo ponto médio.

A determinação do tempo de indução não automaticamente e pelo ponto médio, não sofre a influência de voláteis iniciais, pois só se analisa a região entre os pontos inicial e final. Apesar de não interferir na determinação dos períodos de indução, é possível por esta abordagem identificar a presença de voláteis. Essa identificação é possível devido à formação de picos logo no início da análise. (fig. 3)

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados do período de indução determinados pelo método proposto mostraram uma excelente correlação com as medidas obtidas automaticamente. Portanto, é possível a redução do tempo de análise sem perda de exatidão e precisão nos resultados e ainda identificar possíveis contaminantes voláteis.

O método proposto não elimina o uso do RANCIMAT, mas utiliza os dados gerados por ele numa nova abordagem metodológica de interpretação.

## AGRADECIMENTOS

Ao Inmetro.

## REFERÊNCIAS

- [1] EN 14112 – Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), European Committee for Standards (CEN), Belgium, 2003.

- [2] N. Frega, M. Mozzon and G. Lercker *Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil* Journal of the American Oil Chemists' Society Volume 76, Number 3, 325-329,
- [3] ASTM D2274 - 10 Standard Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method) ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010, dOI: 10.1520/D2274-10, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [4] S.Z.Erhan , B. K.Sharma, J. M. Perez *Oxidation and low temperature stability of Vegetable oil-based lubricants*. Knothe, *Some aspects of biodiesel oxidative stability*, Industrial Crops and Products Volume 24, 292–299 (2006)
- [5] Gerhard Knothe, *Some aspects of biodiesel oxidative stability*, Fuel Processing Technology, Volume 88, Issue 7, Pages 669-677, July 2007