



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JEILMA RODRIGUES DO NASCIMENTO

**ESTUDOS DOS PARAMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA A REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO**

Maceió

2012

JEILMA RODRIGUES DO NASCIMENTO

**ESTUDOS DOS PARAMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA A REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Simoni Plentz Meneghetti
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Janaína Heberle Bortoluzzi

Maceió

2012

**Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- N244e Nascimento, Jeilma Rodrigues do.
Estudos dos parâmetros físico-químicos para reação de transesterificação /
Jeilma Rodrigues do Nascimento. – 2012.
- 76 54 f. : il., tabs., graf.
- Orientadora: Simoni M. P. Meneghetti.
Co-Orientadora: Janaína Heberle Bortoluzzi.
Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de
Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2012.
- Bibliografia: f. 60-64.
Anexos: f. 65-76.
1. Transesterificação. 2. Biodiesel – Viscosidade. 3. Biodiesel – Densidade.
4. Biodiesel – Teor de ésteres. 5. Biodiesel– Armazenamento. I. Título.

CDU: 662.753.1

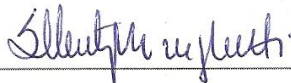
Jeilma Rodrigues do Nascimento

ESTUDOS DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA A REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Alagoas, como requisito para a
obtenção do Título de Mestre em Engenharia
Química

Aprovada em: Maceió, 28 de setembro de 2012.

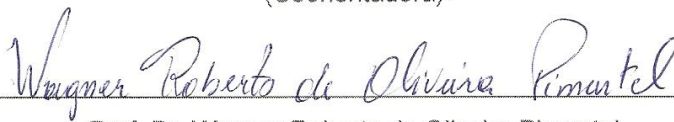
BANCA EXAMINADORA



Prof.ª. Dr.ª. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
(Orientadora – PPGEQ/UFAL)



Prof.ª. Dr.ª. Janaina Heberle Bortoluzzi
(Coorientadora)



Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel
(PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
(IQ/UnB - Membro Externo)



*Aos meus pais, Geraldo Simão e Josefa Rodrigues
como demonstração do meu amor incondicional que
transpõe qualquer situação.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a DEUS que iluminou o meu caminho durante toda esta caminhada.

Agradeço também aos meus pais, que foram fatores essenciais em todos os momentos da minha vida, dando apoio, me incentivando e me encorajando quando mais precisei.

E por fim um agradecimento a minha professora orientador Prof^ª. Dr^ª. Simoni Plentz Meneghetti e a minha coorientadora Prof^ª. Dr^ª. Janaína Heberle Bortoluzzi, não podendo me esquecer de agradecer também a Filipe Lins Da Silva e a todos aqueles que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Esse trabalho teve como finalidade determinar a estabilidade de algumas amostras de biodiesel, no que se refere ao tempo e temperatura de estocagem, para verificar a possibilidade de caracterização físico-química ao longo do tempo. Tais amostras foram estocadas em diferentes temperaturas ao longo do tempo e através deste estudo verificou-se que, quando houver muitas amostras e/ou grandes volumes, o que impossibilita a sua estocagem refrigerada, é possível armazená-las à temperatura ambiente por até trinta (30) dias. Um dos objetivos do estudo foi analisar o comportamento da mistura reacional durante o processo de transesterificação, através da avaliação quantitativa dos valores de alguns parâmetros físico-químicos (viscosidade e densidade) em função do rendimento reacional. Para tanto, amostras de biodiesel foram produzidas por transesterificação do óleo de soja em diferentes condições reacionais (tempo, temperatura e proporção entre os reagentes), empregando metanol ou etanol e catalisador NaOH. Observou-se que para as reações realizadas empregando o álcool metílico não foi possível estabelecer uma tendência entre formação de fases e a evolução da viscosidade e densidade em função do teor de ésteres, talvez por que outros aspectos, como a formação de emulsões persistentes tenham uma influência significativa sobre o processo de separação e sobre os resultados dos parâmetros físico-químicos. No caso das reações realizadas com álcool etílico, praticamente não se observa formação de fases devido à formação de emulsões persistentes. Nesse caso também não foi possível estabelecer uma tendência entre os valores de viscosidade em função do teor de ésteres. No que tange à densidade, existe uma tendência mais definida de um aumento dos valores à medida que o teor de éster aumenta. Entretanto, um número maior de reações se faz necessário para o estabelecimento de considerações mais definitivas. Cabe salientar que, provavelmente, uma tendência possa ser estabelecida quando uma gama maior de reações, com diferentes graus de conversão, seja avaliada.

Palavras-chave: Transesterificação. Biodiesel-Teor de ésteres. Biodiesel-Viscosidade. Biodiesel-Densidade. Biodiesel-Armazenamento.

ABSTRACT

This study was aimed initially to determine the stability of some samples of biodiesel, with respect to time and storage temperature in order to verify the possibility of physico-chemical characterization over time. These samples were stored at different temperatures over time and through this study it was found that, when many samples and / or large volumes, which prevents its refrigerated storage, it is possible to store them at room temperature for thirty (30) days. One of the objectives of the study was to analyze the behavior of the reaction mixture during the transesterification process, through the quantitative assessment of the values of some physico-chemical parameters (viscosity and density) as a function of the reaction yield. For this purpose, samples of biodiesel were produced by transesterification of soybean oil at different reaction conditions (time, temperature, and ratio of reagents), employing methanol or ethanol and catalyst NaOH. It was observed that for reactions performed using methyl alcohol it was not possible to establish a tendency for phase formation and evolution of viscosity and density depending on the ester content, perhaps because other aspects such as the formation of persistent emulsions have an influence significant about the separation process and the results of physicochemical parameters. In the case of reactions conducted with ethyl alcohol, virtually no phase formation is observed due to formation of persistent emulsions. In this case also could not establish a trend between the viscosity values due to the ester content. Regarding the density, there is a tendency for a more definite increase in values as the ester content increases. However, a greater number of reactions is required for establishing more definitive considerations. It should be noted that, probably, a trend can be established when a broader range of reactions, with different degrees of conversion, is evaluated.

Keywords: Transesterification. Biodiesel-Esters content. Biodiesel-Viscosity. Biodiesel-Density. Biodiesel-Storage

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Distribuição agrícola no Brasil.	14
Figura 2-	Transesterificação de triglicerídeos, onde R_1 , R_2 e R_3 representam à cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos e R_4 , a cadeia hidrocarbônica do álcool reagente.	19
Figura 3-	Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).	20
Figura 4-	Reator de Vidro.	28
Figura 5-	Banho termostalizado TE-2005.	28
Figura 6-	Mistura álcool catalisador.	29
Figura 7-	Mistura biodiesel e glicerol.	29
Figura 8-	Fases de separação do biodiesel.	30
Figura 9-	Tratamento no interior do reator de vidro.	31
Figura 10-	Viscosímetro capilar Fenske.	32
Figura 11-	Banho Termostático Julabo.	33
Figura 12-	Densímetro digital.	34
Figura 13-	Titulador Automático AT-550N.	35
Figura 14-	Cromatógrafo a gás Varian.	35
Figura 15-	Cromatograma típico obtido com uma das amostras da reação de transesterificação para determinação do Teor de Ésteres.	36
Figura 16-	Variação da viscosidade cinemática obtida para a amostra 1 e para a amostra 2 ao longo da estocagem refrigerada (preto) e a não refrigerada (vermelho).	40
Figura 17-	Transesterificação de acilgliceróis: Três reações reversíveis e consecutivas, onde R , R_1 , R_2 e R_3 representa os grupos alquilas. TG = triglicerídeo; DG = diglicerídeos; MG = monoglicerídeo, GL= Glicerol a) Equação Geral; b) Reações consecutivas e reversíveis.	42

Figura 18-	Reações de transesterificação de óleo de soja com álcool metílico e NaOH como catalisador; a) Reação3: 40.30.1:3 e b) Reação4: 40.30.1:6.	45
Figura 19-	Valores das viscosidades encontradas para as amostras de biodiesel, realizadas a base de óleo de soja e álcool metílico.	47
Figura 20-	Valores das densidades encontradas para as amostras de biodiesel, realizadas a base de óleo de soja e álcool metílico.	48
Figura 21-	Reação 12 de transesterificação de óleo de soja com álcool etílico e NaOH como catalisador 40.30.1:6.	49
Figura 22-	Reação 15 de transesterificação de óleo de soja com álcool etílico e NaOH como catalisador 60.30.1:3.	50
Figura 23-	Valores das viscosidades encontradas para as amostras de biodiesel, realizadas a base de óleo de soja e álcool etílico, nas quais não se observou separação de fases.	51
Figura 24-	Valores das densidades encontradas para as amostras de biodiesel, realizadas a base de óleo de soja e álcool etílico.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Matriz energética mundial (%) usada como fontes de energia.	13
Tabela 2-	Características de alguns vegetais que podem produzir biodieseis.	15
Tabela 3-	Composição de ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras animais.	21
Tabela 4-	Reagentes utilizados nas reações de transesterificação e análise físico-química.	27
Tabela 5-	Resultados da repetitividade e reprodutibilidade obtidos com os valores de viscosidade cinemática em mm^2/s para diferentes temperaturas, das amostras 1 e 2.	38
Tabela 6-	Resultados obtidos para a viscosidade cinemática em mm^2/s , em função do tempo, para as amostras 1 e 2, estocadas em diferentes temperaturas.	39
Tabela 7-	Resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de biodiesel proveniente de soja usando-se metanol como agente de transesterificação.	44
Tabela 8-	Parâmetros físico-químicos medidos nas reações de transesterificação do óleo de soja com metanol.	46
Tabela 9-	Resultados finais das amostras de biodiesel proveniente de soja usando-se etanol como agente de transesterificação.	49
Tabela 10-	Parâmetros físico-químicos medidos nas reações de transesterificação do óleo de soja com etanol e hidróxido de sódio.	50
Tabela 11-	Comparativo entre o Teor de Éster e as Condições Reacionais para as Reações de Transesterificação com o Álcool Metílico na Produção de Biodiesel.	53
Tabela 12-	Comparativo entre o Teor de Éster e as Condições Reacionais para as Reações de Transesterificação com o Álcool Etilico na Produção de Biodiesel.	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo geral	17
2.2	Objetivos específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	18
3.1	Biodiesel	18
3.2	Matérias-primas para produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação	20
3.2.1	Óleos e Gorduras Vegetais	20
3.2.2	Óleos e Gorduras Animais	21
3.3	Catalisadores	21
3.4	Álcool	22
3.5	Parâmetros físico-químicos	23
3.5.1	Viscosidade Cinemática	23
3.5.2	Densidade Relativa.	24
3.5.3	Índice de Acidez	25
3.5.4	Teor de éster	26
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
4.1	Reagentes	27
4.2	Procedimentos reacionais	27
4.2.1	Produção de Biodiesel	27
4.3	Análises Físico-Químicas	32
4.3.1	Viscosidade Cinemática	32
4.3.2	Densidade ou Massa Específica	33
4.3.3	Índice de Acidez	34

4.3.4	Teor de Ésteres (Rendimento em %)	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	Resultados para a viscosidade cinemática	37
5.2	Estudo da influência da variação dos parâmetros reacionais sobre as propriedades físico-químicas no decorrer da reação de obtenção de biodiesel	41
5.2.1	Reações a partir de óleo de soja e metanol	43
5.2.1.1	Análise quantitativa das fases formadas após reação de transesterificação com álcool metílico	43
5.2.1.2	Análise dos parâmetros físico-químicos do produto final da reação de transesterificação do biodiesel na qual foi usado álcool metílico	46
5.2.2	Reações a partir de óleo de soja e etanol.	48
5.2.2.1	Análise quantitativa das fases formadas após reação de transesterificação com álcool etílico	48
5.2.2.2	Análise dos parâmetros físico-químicos do produto final da reação de transesterificação do biodiesel na qual foi usado álcool etílico	50
5.3	Avaliações dos efeitos causados pelas mudanças dos parâmetros reacionais no rendimento da reação de transesterificação do óleo de soja, empregando álcool metílico ou etílico	52
6	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	
	ANEXOS	

1 INTRODUÇÃO

Novas tecnologias e novas tendências vão surgindo com o passar dos anos, com o objetivo de proporcionar melhores condições e qualidade de vida buscando suprir as necessidades da população mundial. Estas novas tecnologias estão sendo desenvolvidas gradativamente, para tal se faz necessário o consumo de recursos naturais que são as matérias-primas para produção ou funcionamento das mesmas. Uma das matérias-primas que se pode citar é o petróleo, cujo consumo vem aumentando expressivamente como o passar dos anos assim como também o de seus derivados, ocasionando assim a redução de suas reservas mundiais (LOBÃO, 2011).

Além disso, também houve um aumento expressivo no consumo de todas as outras fontes de energia. Grande parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural, como se pode observar na Tabela 1. Uma vez que estas fontes não renováveis são limitadas (LOBÃO, 2011) se faz necessário substituintes, daí surge o interesse e a iniciativa de várias pesquisas voltadas para a busca por fontes alternativas de energia que não agridam o meio ambiente e possam ser produzidas pelo homem. Essas fontes de energia alternativa obtiveram uma especial importância, pois os combustíveis fósseis são muito poluentes afetando o meio ambiente de forma bastante significativa e, muitas vezes, irreversível.

Tabela 1 - Matriz energética mundial (%) usada como fontes de energia.

Fonte	Mundo	Brasil
Petróleo	35,3	43,1
Carvão mineral	23,2	6
Gás natural	21,1	7,5
Biomassa tradicional	9,5	8,5
Energia nuclear	6,5	1,8
Energia hidroelétrica	2,2	14
Biomassa moderna	1,7	23
Outras energias renováveis	0,5	0,1

Fonte: <http://www.biodieselbr.com/energia/alternativa/agro-energia.htm>. 2006.

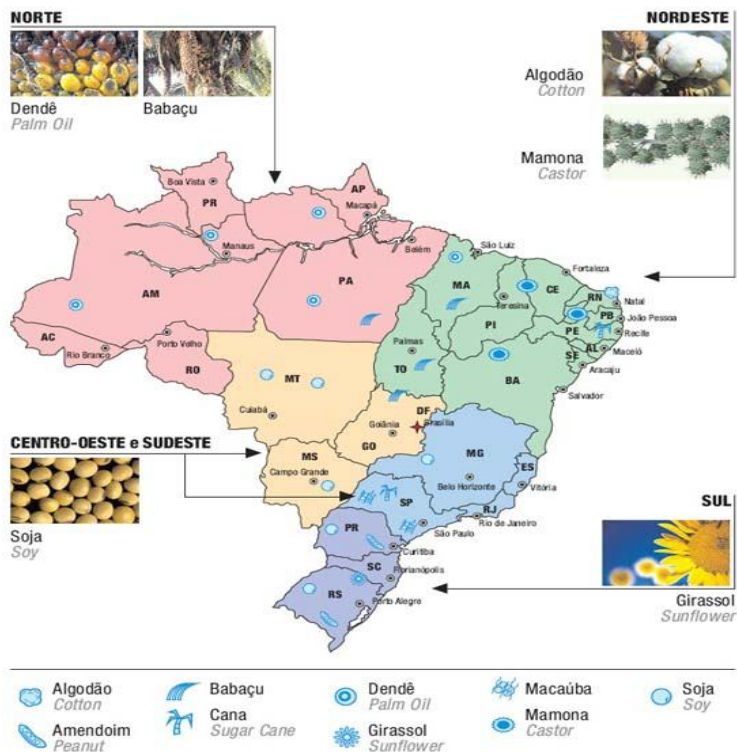
Fatos como estes geram em toda a sociedade uma consciência ambiental e tornou inadiável a busca de outras opções para remediar estes problemas. A procura de fontes de energia renovável como os combustíveis tornaram-se o alvo da sociedade moderna. Na busca

de solução tanto para os problemas ambientais como para uma escassez futura de energia, estima-se que a utilização de combustíveis, provenientes de fontes renováveis, terá incremento contínuo com o passar dos anos (BARROS, 2006; CRESTANA, 2005).

Como pôde ser visto na Tabela 1 uma das fontes de energia citada é a biomassa. A biomassa é considerada como sendo todo e qualquer recurso renovável oriundo de matéria orgânica, de origem animal ou vegetal. Ela pode ser utilizada como matéria-prima para produção de outras formas de energia e uma delas é o biocombustível biodiesel, produzido a partir de óleos e gorduras animais ou vegetais ou seus derivados. No Brasil existem dezenas de espécies vegetais (Figura 1) que podem ser utilizadas para sua produção como, por exemplo, mamona, dendê, soja, girassol, pinhão manso, babaçu, amendoim, pequi entre outras. Cada cultura desenvolve-se melhor dependendo das condições de solo, clima, altitude, de acordo com a região e adaptação necessária para cada espécie (LOBÃO, 2011).

Figura 1 - Distribuição agrícola no Brasil.

Atlas do Biodiesel - Potencialidade brasileira para produção e consumo de combustíveis vegetais
Biodiesel Atlas - Brazil's potential for production and consumption of vegetable fuel



Todas essas oleaginosas apresentam características potenciais para utilização na produção de biocombustíveis como se pode observar na Tabela 2, devido à quantidade de óleo que podem produzir.

Tabela 2- Características de alguns vegetais que podem produzir biodieises.

Espécie	Origem do Óleo	Conteúdo do Óleo (%)	Meses de Colheita	Rendimento em óleo (t/ha)
Dendê/Palma	Amêndoa	26	12	3,0-6,0
Babaçu	Amêndoa	66	12	0,4-0,8
Girassol	Grão	38-48	3	0,5-1,5
Colza	Grão	40-48	3	0,5-0,9
Mamona	Grão	43-45	3	0,5-1,0
Amendoim	Grão	40-50	3	0,6-0,8
Soja	Grão	17	3	0,2-0,6
Algodão	Grão	15	3	0,1-0,2

Fonte: <http://www.grupoescolar.com/pesquisa/biodiesel.html> Acesso em: 17 de mar. 2012.

A viscosidade cinemática se apresenta como uma das maiores razões para que os óleos e gorduras animais ou vegetais devam ser convertidos em ésteres. No biodiesel essa propriedade físico-química é bastante próxima do diesel de petróleo. A alta viscosidade dos óleos e gorduras, cerca de uma ordem de magnitude superior ao diesel, causa sérios problemas operacionais nos motores dieiseis, como depósitos em várias partes do motor.

O índice de acidez prediz o teor de ácidos graxos livres presentes no biodiesel. Estipula-se o valor máximo de 0,50 mg KOH/g de biodiesel, no biodiesel a ser comercializado (COSTA; ROSSI, 2000). Elevados índices de acidez no biodiesel podem catalisar reações inter e intramoleculares nos componentes desse biocombustível, ao mesmo tempo em que afetam a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão e também tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (FELIX; LIMA; CARVALHO, 2007).

O parâmetro massa específica se relaciona com a estrutura molecular da função orgânica e quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster alquílico, maior será a massa específica, porém, este valor diminuirá quando se possui um grande número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel a exemplo disso tem-se que o álcool ou quaisquer outras substâncias

adulterante podem acarretar uma variação em seu comportamento, modificando as características indicadas. Para comparação, pode-se observar que o biodiesel apresenta maior densidade do que o diesel mineral.

O biodiesel a ser consumido e comercializado deve passar por criteriosos testes de verificação, e os valores de seus parâmetros físicos químicos devem encontrar-se dentro dos limites exigidos pelos métodos de acordo com as normas adotadas. O órgão de fiscalização no Brasil é a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que age como regulamentadora e fiscalizadoras, responsável por qualquer tipo de questão que envolva produção, armazenamento, comercialização, distribuição, importação e exportação de biodiesel, entre outros.

Para determinação dos valores da viscosidade a ANP estima a utilização de alguns métodos, dentre eles podemos citar a utilização do método ASTM D445:12. Este método de teste consiste em um procedimento na determinação da viscosidade cinemática, v , de produtos líquidos de petróleo, tanto transparentes e opacos, medindo-se o tempo para um volume do líquido transcorre por gravidade através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado (ASTM D445:12).

Pode-se usar a densidade relativa ou massa específica como determinante das frações leves e pesadas dos produtos petrolíferos e petróleo. A massa específica é uma propriedade física fundamental para determinação da qualidade dos combustíveis. Um dos métodos que pode ser usado para a determinação da densidade relativa ou massa específica é o método ASTM D4052:11, a qual cobre a determinação da densidade, densidade relativa de óleos viscosos que podem ser tratados de uma forma normal como líquidos à temperatura de ensaio, utilizando equipamentos de injeção manual ou automatizado. As análises devem ser feitas a temperatura de 20 °C (ASTM D4052:11).

Todos estes critérios estão ligados à qualidade do biodiesel, foco principal de quem está em busca de um produto final para comercialização, porém antes das características finais do biodiesel é interessante determinar o comportamento desses parâmetros durante todo o tempo reacional. Determinar como a viscosidade, a massa específica, a acidez do meio e o rendimento dos ésteres se comporta no decorrer da reação, além de conhecer as mudanças ocorridas quando se altera as variáveis do processo, permitem o controle da reação e a obtenção de um produto final com as características pré-estabelecidas e esperadas. Saber o

que vai acontecer após determinada mudança no procedimento como, por exemplo, aumentarmos o tempo reacional ou a temperatura pode ser um forte aliado no processo industrial a fim de evitar falhas ou perdas, e ainda evitar que as características finais dos parâmetros físico-químicos não sejam as esperadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Determinar o comportamento reacional e as características apresentadas pelo biodiesel produzido por transesterificação, por meio de um estudo analítico dos parâmetros físico-químicos da viscosidade, da densidade e do teor de éster apresentados ao longo do processo.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o comportamento das amostras de biodiesel produzidas e estocadas, estudando-as quanto ao parâmetro físico-químico viscosidade cinemática;
- Realizar experimentos de transesterificação variando as condições reacionais, com vistas à obtenção de amostras com diferentes teores de éster;
- Avaliar a formação de fases após o tempo estabelecido;
- Realizar medidas, na mistura ou na fase óleo formada, de:
 - Viscosidade cinemática;
 - Massa específica;
 - Rendimento em biodiesel (teor de ésteres).

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Biodiesel

O biodiesel que é produzido a partir das biomassas citadas anteriormente é considerado como uma forma de energia alternativa. As biomassas estão sendo apontadas como uma opção para o desenvolvimento sustentável nas áreas ambiental, social e econômica, além de constituírem uma alternativa viável como substituinte do petróleo e uma forma de desenvolver a sociedade (TREVISANI et al., 2007; HAMELINCK; FAAIJ, 2006).

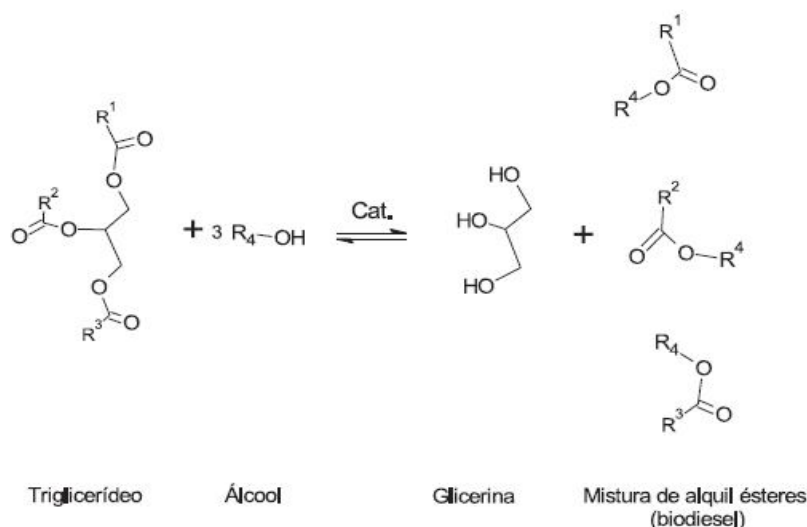
O óleo vegetal, umas das matérias-primas para produção do biodiesel, enquadra-se como biomassa e foi utilizado como fonte de energia antes mesmo do diesel de petróleo. Os mesmos foram testados e utilizados como combustíveis em motores do ciclo diesel, porém por características físicas e químicas, e também por razões econômicas e técnicas, estes deram lugar ao diesel de petróleo (RINALDI et al., 2003).

O biodiesel apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo (LOTERO et al., 2005; FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005), entre elas podemos citar o fato de o mesmo não apresentar toxicidade, ser proveniente de fontes renováveis, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão diminuindo a poluição da atmosfera (CORRÊA; ARBILLA, 2008). Também se pode citar com relação à eficiência que o biodiesel apresenta 10% a menos de energia fornecida quando comparado com o diesel de petróleo, porém seu desempenho é similar comparado à potência e o torque do motor (LÔBO; FERREIRA, 2009). Uma das características principais do biodiesel é sua alta lubrificidade, a qual está diretamente relacionada com a maior viscosidade apresentada. Quando comparamos seu uso com o uso do diesel de petróleo percebemos que essa diferença gera no motor um menor desgaste das partes móveis. Quando confrontamos o biodiesel com sua matéria-prima os triglicerídeos, percebe-se que o fato de sua viscosidade ser menor é decorrente do mesmo possuir estruturas moleculares mais simples, o que faz com que os mesmos apresentem maior eficiência de queima, reduzindo significativamente o encrustamento devido aos depósitos de resíduos nas partes internas do motor (LEUNG; KOO; GUO, 2006).

O biodiesel é considerado como uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida a partir das reações de transesterificação (Figura 2) ou de esterificação (FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986). Para uma completa estequiometria reacional, quando se

trabalha na produção de biodiesel via transesterificação, é necessária uma proporção de 3:1 de álcool em relação ao triglicerídeo. Utilizando-se álcool em excesso busca-se obter proporções superiores no intuito de alcançar elevadas produções de ésteres. O excesso de álcool faz-se necessário devido ao caráter reversível da reação (BRANDÃO et al., 2006).

Figura 2- Transesterificação de triglicerídeos, onde R_1 , R_2 e R_3 representam a cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos e R_4 , a cadeia hidrocarbônica do álcool reagente.



Fonte: LÔBO; FERREIRA, 2009.

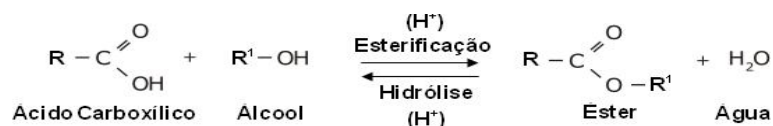
Vários álcoois podem ser utilizados para produção de biodiesel e entre eles podemos citar o metanol que é o mais utilizado em todo o mundo e o etanol que apresenta mais vantagens na produção quando se considera o Brasil. A principal característica dos álcoois é possuir cadeia curta para possibilitar uma maior eficiência reacional na sua utilização. O etanol que é oriundo de biomassa que favorece ao ecossistema e a economia, e o Brasil apresenta-se como um dos países que mais produz etanol do mundo (LÔBO; FERREIRA, 2009).

Nas reações de transesterificações podem-se utilizar catalisadores homogêneos, heterogêneos, entre outros. Para a catálise homogênea, usualmente têm-se ainda dois tipos distintos de processos: a catálise básica (com hidróxidos ou metóxidos) e a catálise ácida (com ácidos inorgânicos). A reação de transesterificação ocorre mais rapidamente na presença de um catalisador alcalino do que na presença de um catalisador ácido, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos, fato bastante comum para

reações ácidas (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Na esterificação (Figura 3) ocorre a reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta em presença de um catalisador (ácido), resultando em um éster de ácidos graxos e água.

Figura 3-Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).



Fonte: BRITO et al., 2008.

A reação de esterificação é bem mais proveitosa quando se tem no processo uma matéria-prima que contém elevados teores de ácidos graxos livres, como por exemplo, borras industriais, óleos vegetais com elevado teor de acidez, entre outras.

O biodiesel apresenta vantagens e desvantagens como qualquer outro combustível ou biocombustível. Quando usados em motores é ótimo lubrificante e pode aumentar a sua vida útil, apresenta baixo risco de explosão e nos componentes do motor não aparece qualquer tipo de resíduo que comprometa seu desempenho (GOODRUM; GELLER; LEE, 1998). Como desvantagem, durante sua fabricação é gerada uma grande quantidade de glicerina que é o principal coproduto da reação de transesterificação e deve ser removida do biodiesel para não causar impactos negativos em suas propriedades. Estágios consecutivos de lavagem com água são comumente utilizados para purificação do biodiesel, sendo utilizado, às vezes, algum outro solvente como hexano ou éter de petróleo para a remoção total da glicerina (KARAOSMANOGLU et al., 1996).

3.2 Matérias-primas para produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação

3.2.1 Óleos e Gorduras Vegetais

Os óleos ou gorduras vegetais têm em sua composição cerca de 95% a 97% de triglicerídeos. Os demais componentes são produtos da decomposição dos triglicerídeos, fosfatídeos, esteróis, ceras, hidrocarbonetos, vitaminas, tocoferóis, pigmentos, proteínas, gomas, carboidratos e metais (tais como cálcio, magnésio, ferro, cobre, etc.). Os óleos são

constituídos por vários ácidos graxos. Temos por exemplo o óleo de soja comercial que tem em sua composição uma média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico. Estes ácidos graxos, cuja proporção relativa é mantida constante após a reação de transesterificação, compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo e tal característica é relativamente constante para a grande maioria dos óleos comerciais disponíveis no mercado (COSTA NETO et al., 2000; D'ARCE, 2006).

3.2.2 Óleos e Gorduras Animais

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas (Tabela 3) semelhantes às dos óleos vegetais por tanto podem ser utilizados para produção do biodiesel. Alguns exemplos dessas gorduras animais são o sebo bovino, óleos de peixes, e outros. Tais matérias-primas estão disponíveis, em grandes quantidades nos curtumes e nos matadouros de animais de médio e grande porte em diversas localidades. Os animais abatidos que não podem ser consumidos são normalmente incinerados ou mesmo enterrados, porém esse destino final é inconveniente devido à possibilidade de contaminação dos lençóis freáticos com resíduos indesejáveis ou microorganismos. Assim, de um modo geral, o aproveitamento destes resíduos na produção do biocombustível pode evitar o encaminhamento destes para aterros sanitários, permitindo a minimização do seu impacto ambiental. Além destes também se pode produzir biodiesel usando matérias-primas residuais, como os óleos de fritura.

Tabela 3-Composição de ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras animais.

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Mirístico	C14:0	1,0 - 6,0
Ácido Palmítico	C16:0	20,0 - 37,0
Ácido Palmitoléico	C16:1	1,0 - 9,0
Ácido Margárico	C17:0	1,0 - 3,0
Ácido Esteárico	C18:0	25,0 - 40,0
Ácido Oléico (Ômega 9)	C18:1	31,0 - 50,0
Ácido Linoléico (Ômega 6)	C18:2	1,0 - 5,0

Fonte: http://www.campestre.com.br/especificacao_sebo_bovino_impresao.htm>

3.3 Catalisadores

Os catalisadores utilizados podem pertencer a várias classificações. Dentre os catalisadores ácidos (de Bronsted) mais utilizados podemos mencionar os ácidos sulfúrico, clorídrico e sulfônico orgânicos. A transesterificação realizada com ácidos como catalisadores é consideravelmente mais lenta do que a realizada com catalisadores básicos, mas é indicada quando há a presença de grande quantidade de umidade e de ácidos graxos livres no óleo (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001; FANGRUI; HANNA, 1999). Como a catálise ácida apresenta taxas de conversão de triglicerídeos muito inferiores às obtidas na catálise básica homogênea, ela exige quantidades maiores de catalisador e relações álcool:óleo altas. Os tempos de reação são mais longos e o consumo energético maior, visto que a maioria dos processos necessita de aquecimento.

Os catalisadores básicos (de Bronsted) mais comumente utilizados nas reações de transesterificação incluem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, etóxido de sódio, carbonatos, metóxido de sódio, butóxido de sódio e propóxido de sódio. Estes apresentam uma maior eficiência em rendimento final do produto desejado. Estes catalisadores apresentam problemas quando a umidade está acima de 1% e o teor de ácidos graxos livres está acima de 0,5%, nas matérias-primas oleaginosas. Umidade elevada provoca reação de saponificação que proporciona o consumo do catalisador reduzindo a eficiência reacional, aumentando a viscosidade e dificultando a separação do glicerol. Quando o teor de ácidos graxos é superior a 0,5%, é necessário um aumento na quantidade de catalisador para compensar a formação de sabões (FANGRUI; HANNA, 1999; FUKUDA; KONDO; NODA, 2001; ZAPPI et al., 2003).

Os catalisadores homogêneos apresentam alguns inconvenientes quanto a sua recuperação. Esta recuperação é quase sempre impossível o que impossibilita a reutilização dos mesmos. A dificuldade na separação do catalisador do meio reacional na catálise heterogênea é um problema consideravelmente reduzido. Mesmo com essas particularidades a reação por meio básico homogêneo é preferível em processos industriais, pois a reação apresenta rendimentos elevados em tempos reduzidos. Vários parâmetros de reação têm sido investigados na transesterificação alcalina, tais como a razão molar entre o álcool e o óleo vegetal, a temperatura, o tempo de reação, o grau de refino do óleo vegetal empregado e o efeito da presença de umidade e ácidos graxos livres. (FOIDL et al., 1996; KNOTHE, et al., 2006).

3.4 Álcool

O teor de álcool no biodiesel é umas das análises que podem ser utilizadas para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Sua concentração é determinada pelo método cromatográfico EN ISO 14110 indicado pela norma EN 14214, isso quando se quer a determinação da quantidade apenas de metanol na amostra de biodiesel. Para determinação tanto de metanol como de etanol, podemos nos utilizar das normas descritas pela RANP 07/08, para este tipo de análise é empregado um cromatógrafo equipado com uma coluna capilar polar, utilizando um detector de ionização de chama. A norma brasileira (RANP 07/08) recomenda também o método ABNT NBR 15343:2012, principalmente para análise de biodieseis de misturas de matérias-primas nas quais temos o óleo de mamona, de soja, dendê entre outros. Na norma EN 14214 é estabelecido o limite máximo de metanol de 0,20% em massa. Na RANP 07/08, tanto o teor de metanol como de etanol é fixado em 0,20% em massa, no entanto, a determinação de álcool é dispensada no caso de valores de ponto de fulgor superiores a 130 °C.

3.5 Parâmetros físico-químicos

Os biocombustíveis que são comercializados devem seguir um padrão de qualidade e este padrão é especificado por normas técnicas que determinam os valores máximos e mínimos de diversos parâmetros que o biocombustível deve possuir. Para especificação dos parâmetros físico-químicos dos biocombustíveis usa-se a Resolução N° 7, de 19 de março de 2008 da ANP e nesse trabalho foram avaliados alguns deles tais como: densidade, viscosidade cinemática, índice de acidez e teor de ésteres.

3.5.1 Viscosidade Cinemática

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação (KNOTHE, 2005). Tem-se para os óleos ou gorduras que seu alto peso molecular e alta viscosidade, muito superior à viscosidade do diesel, causa na queima uma combustão incompleta nos motores. Além disso, por conta de sua baixa volatilidade ocasiona também problemas de injeção do combustível, gerando dificuldades devido aos depósitos de carbono e o espessamento do óleo lubrificante. Seu uso prolongado resulta em eventuais falhas nos motores. Em função destes problemas, surgiu então a necessidade de se modificar a estrutura dos óleos vegetais com o objetivo de reduzir sua viscosidade

(KARAOSMANOGLU et al., 1996; FANGRUI; HANNA, 1999; FUKUDA; KONDO; NODA, 2001; KNOTHE, 2005).

A viscosidade cinemática é uma das mais importantes características do biodiesel e deve ser mantida dentro da faixa estabelecida pela Resolução ANP N° 7 de 19 de março de 2008 (3,0 - 6,0 mm²/s), uma vez que exerce influência fluidodinâmica sobre as características de um combustível no que diz respeito à operação dos motores diesel, tais como, circulação e injeção de combustível e todo o seu funcionamento. Como já foi dito, a viscosidade cinemática é bastante importante, pois é a partir de seus valores que se pode determinar qual o grau de facilidade ou de dificuldade com que o combustível será bombeado até a câmara de combustão, assim como também podemos determinar a uniformidade da queima do mesmo (CONCEIÇÃO et al., 2005).

Uma das normas aplicadas para o controle da viscosidade cinemática é a ASTM D-445-12. Este método consiste em determinar a viscosidade a 40 °C. Diz respeito à viscosidade dos líquidos derivados de petróleo, que apresentam características transparentes e ou ainda opaca.

A viscosidade pode ser classificada como propriedade física de um líquido e está se torna perceptível quando neste líquido é exercida uma força que induz o movimento do mesmo, ocorrendo uma resistência sobre o fluxo por cisalhamento. Viscosidade é sinônimo do atrito interno e é a medida da resistência ao escoamento. Uma força (F) ao ser aplicada tangencialmente em uma área (A), necessária para produzir uma deformação contínua do fluido, é conhecida como tensão de cisalhamento (τ), como mostra a expressão $\tau = (F/A)$. Tensão de cisalhamento é a tensão tangencial observada entre a parede do recipiente e a camada externa do líquido, assim como entre todas as camadas do fluido. O cisalhamento simples pode ser considerado um processo no quais vários planos paralelos, infinitamente finos, desliza um sobre os demais (GOZZO, CUNHA, MENEGALLI, 2009).

Têm-se também outras normas que podem ser utilizadas, como por exemplo, a norma européia EN 14214 (método analítico EN ISO 3104) estabelece um intervalo aceitável de viscosidade de 3,5 a 5,0 mm²/s, enquanto a norma americana ASTM D6751 (método analítico D 445) permite um intervalo pouco mais amplo, de 1,9 a 6,0 mm²/s. A RANP 07/08, além dos métodos analíticos já citados, recomenda-se também o método ABNT NBR 10441:2007.

3.5.2 Densidade Relativa

Para a produção de biodiesel, a densidade é uma característica importante e deve ser observada e ela depende da composição em ácidos graxos de cada óleo. A densidade do biodiesel é similar a do diesel, logo, mistura-se de modo excelente com o mesmo.

No biodiesel a densidade aparece como uma característica que participa como fator de qualidade na combustão por estar associada à qualidade de pulverização na injeção do combustível. A densidade do biodiesel deve ser mantida também dentro da faixa estabelecida pela Resolução ANP N° 7 de 19 de março de 2008 (800 a 900 kg/m³), uma vez que exerce influência sobre a viscosidade cinemática do combustível.

A determinação da densidade do biodiesel é importante, para garantir um tempo de vida e o funcionamento adequado do motor, pois, a densidade influi diretamente no bombeamento do combustível. Relaciona-se a densidade do biodiesel com a estrutura molecular. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, porém, este valor diminui quando se tem um maior número de insaturações presentes na molécula.

Na resolução brasileira, as normas aplicadas aos derivados de petróleo são as mesmas das normas européias. A norma européia também estabelece valores de densidade entre 860 a 900 kg/m³, com determinação através dos métodos EN ISO 3675, que utiliza hidrômetros de vidro, e EN ISO 12185, que emprega densímetros digitais. Nesta resolução, além dos métodos indicados pela norma européia, são estabelecidos os métodos ASTM D1298 e ABNT NBR 7148:2006 (hidrômetros de vidro) e os métodos ASTM D4052-11 e ABNT NBR 14065:2006 (densímetros digitais). Ainda no Brasil tem-se que, após a produção estipula-se um prazo máximo de um mês a partir da data de certificação para que o mesmo seja comercializado. Passado o prazo, deve-se realizar uma nova análise da massa específica a 20 °C, onde, havendo diferença inferior a 3,0 kg/m³ em relação ao valor do certificado, deverão ser novamente analisados todas as análises para reavaliar todos os parâmetros de qualidade da resolução (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

3.5.3 Índice de Acidez

O índice de acidez no biodiesel pode expressar a presença de água que pode ter sido agregada ao armazenar, qualquer mudança significativa neste valor no período de estocagem está diretamente relacionada a este fato, logo o acompanhamento desta grandeza se faz estritamente necessário.

O método adotado pelas normas européias é o EN 14214, este se utiliza de uma solução alcoólica de KOH como titulante e fenolftaleína como indicador. A ASTM adota o método potenciométrico D664 (adotada no trabalho), e de acordo com os estudos de KNOTHE 2006, este método não apresenta boa reprodutibilidade e recomenda usar-se o método ASTM D974, que está baseado na titulação em sistema não aquoso e se utiliza uma solução de KOH em isopropanol como titulante e *p*-naftolbenzoina como indicador (KNOTHE, et al., 2006). Os métodos adotados pela RANP 07/08 são os mesmos indicados pelas normas americanas e européias, além do método de titulação potenciométrica ABNT NBR 14448:2009 (LÔBO; FERREIRA, 2009).

As normas descritas acima estabeleceram limites máximos de acidez de 0,5 mg de KOH/g de amostra.

3.5.4 Teor de éster

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro analisado pela norma EN 14214 e na RANP 07/08, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5% em massa, a ser determinada através do método cromatográfico EN 14103. A norma européia estabelece ainda o controle da concentração de ésteres poli-insaturados no biodiesel, devido a sua tendência à oxidação, fixando um valor máximo de 12% em massa para o linolenato de metila e 1% em massa para ésteres metílicos com mais de três insaturações. Neste caso, o mesmo método EN 14103 é empregado e o teor do éster é calculado através da razão entre a área do pico do éster em questão pela área do pico da substância de referência (CATHARINO et al., 2007). A resolução brasileira recomenda ainda o uso do método ABNT NBR 15342:2009, a ser empregado na análise de biodieseis oriundos de gordura animal ou de misturas de matérias-primas distintas, das quais faça parte o óleo de mamona.

A quantificação de ésteres em biodiesel por HPLC também tem sido estudada, objetivando inclusive o seu emprego no monitoramento do processo produtivo (FOGLIA et al., 2004).

O teor de ésteres também pode ser monitorado durante a reação de transesterificação por ressonância magnética nuclear de prótons (*proton nuclear magnetic resonance* - ¹H-NMR) (GELBARD et al., 1995).

Existem vários estudos relacionados à quantificação dos ésteres metílicos e etílicos dentre eles podemos destacar: a quantificação de ésteres etílicos utilizando H RMN estudada em 2004 por Neto e colaboradores, nele os autores utilizaram um espectrômetro de baixa frequência (200 MHz) (COSTA NETO et al., 2004).

Para biodiesel metílico, calcula-se o percentual de ésteres seguindo o mesmo princípio, fazendo-se a relação entre a área do singlete inerente aos prótons metoxílicos e a área total na região entre 4,35 e 4,10 ppm. Análises baseada em H RMN também foram realizadas para estudo da cinética da reação de transesterificação e para identificação dos intermediários produzidos durante a reação (JIN et al., 2007).

Neste tipo de determinação o teor de ésteres em biodiesel por H RMN tem sido mais rápida e eficiente do que quando é realizada por HTGC ou HPLC, no entanto deve-se levar em consideração o custo do equipamento e de sua manutenção (KNOTHE et al., 2006).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 4.

Tabela 4-Reagentes utilizados nas reações de transesterificação e análise físico-química.

Reagentes	Pureza (%)	Fornecedor
Álcool Etilico P.A	> 99	Dinâmica
Álcool Metílico P.A	> 99	Dinâmica
Hidróxido de Sódio	> 99	Dinâmica
Ácido Fosfórico P.A	85	F. MAIA
Toluol	> 99	Dinâmica
Álcool Isopropílico	> 99	Dinâmica
<i>n</i> -Hexano	99	Dinâmica
Óleo de soja	-	Bunge

Fonte: Autora, 2012.

4.2 Procedimentos reacionais

O trabalho foi dividido em duas partes, na 1ª parte o objetivo foi determinar as melhores condições de armazenamento das amostras de biodiesel, observando a degradação sofrida pela amostra analisando os resultados obtidos a partir do estudo analítico da viscosidade, avaliando as mudanças apresentadas durante a estocagem.

O procedimento experimental segue como descrito.

4.2.1 Produção de Biodiesel

A produção do biodiesel foi realizada a partir de óleo de soja comercial, através de uma reação de transesterificação em meio básico, tendo como catalisador o NaOH, usando o etanol ou o metanol como agente de transesterificação. Como produtos desta reação obtiveram-se os ésteres etílicos e metílicos (biodiesel) e o glicerol.

Alguns parâmetros físico-químicos foram medidos, como densidade, índice de acidez,

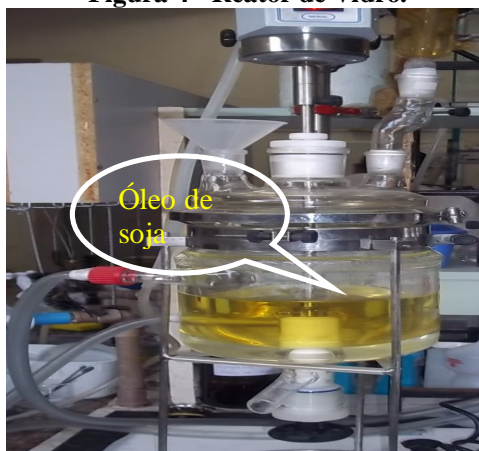
viscosidade e rendimento da reação de acordo com as normas recomendadas pela ANP (Agência Nacional de Petróleo).

Os parâmetros utilizados nestas reações de transesterificação foram:

- Temperatura: 40 °C e 60 °C;
- Relação molar (óleo: álcool: catalisador): 10:60:02, 10:30:02;
- Tempo reacional: 5 minutos e 30 minutos.

Para a reação foi utilizado 1000g de óleo de soja pesados em uma balança de precisão. O óleo de soja, ele foi colocado diretamente no reator de vidro (Figura 4) com capacidade para 2 litros, acoplado em um condensador para o refluxo do álcool utilizado e um agitador mecânico para a homogeneização dos reagentes.

Figura 4 - Reator de Vidro.



Fonte: Autora, 2012.

Para alcançar a temperatura de reação foi utilizado um banho termostalizado TE-2005 (Figura 5) de fabricação Tecnal. O banho era ligado e após calibrar o equipamento com a temperatura de reação pré-estabelecida havia uma espera de 20 minutos após o alcance da mesma, para que a temperatura do banho e do reator chegasse a um equilíbrio, e em seguida iniciava-se os procedimentos reacionais de adição dos reagentes.

Figura 5-Banho termostalizado TE-2005.

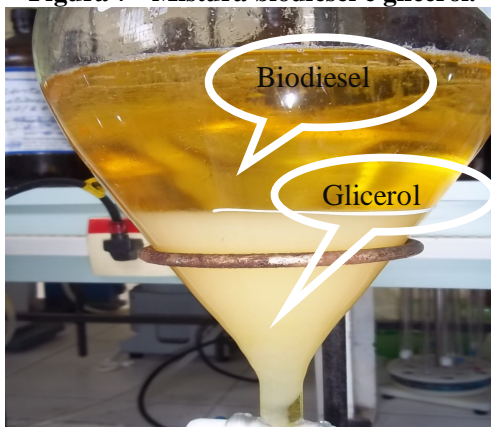
Fonte: Autora, 2012.

O álcool utilizado foi filtrado, o volume necessário foi medido com uma proveta e em seguida transferido a um erlenmeyer que continha 10 gramas do catalisador, neste caso o hidróxido de sódio. Este foi agitado (Figura 6) e depois de homogeneizado por aproximadamente 30 minutos a mistura foi adicionada ao reator de vidro onde estava a matéria-prima da reação. A contagem do tempo de reação iniciou-se logo após o fim de toda a mistura álcool catalisador ter sido adicionada. A rotação do agitador foi pré-determinada de maneira visual. No equipamento foi feita uma marcação que foi utilizada em todas as outras reações.

Figura 6-Mistura álcool catalisador.

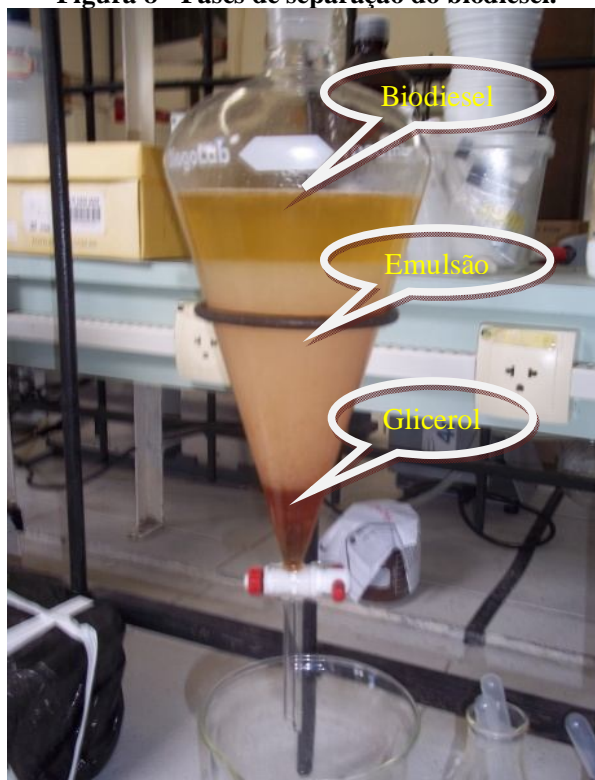
Fonte: Autora, 2012.

Após o término do tempo reacional a mistura (biodiesel+glicerol) foi tratada de duas formas distintas. Na primeira, foi retirada do reator e colocada em um funil de separação (Figura 7) onde a mistura foi neutralizada com uma solução de ácido fosfórico 5%. A quantidade de ácido adicionada foi na proporção de 5% do volume total de mistura.

Figura 7 - Mistura biodiesel e glicerol.

Fonte: Autora, 2012.

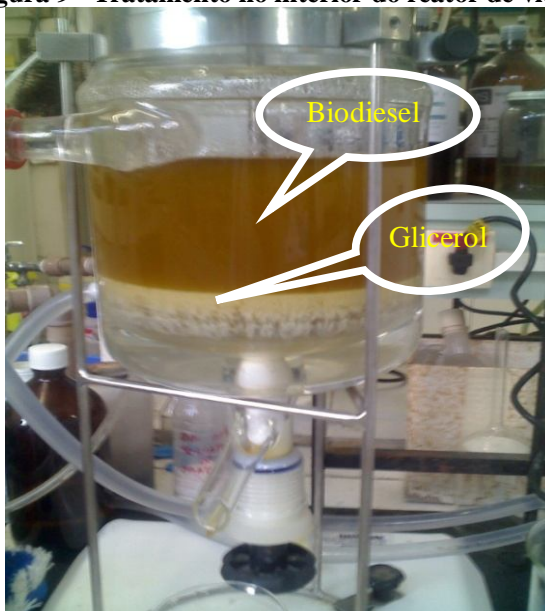
Em seguida a mistura foi lavada com salmoura no mínimo três (3) vezes para purificação e retirada dos reagentes e coproduto reacional, como por exemplo, o glicerol, sabões, resíduos de catalisador e álcool em excesso. Pode-se observar a forma de separação na Figura 8 que mostra com detalhes as formações de fases no processo de purificação.

Figura 8 - Fases de separação do biodiesel.

Fonte: Autora, 2012.

No segundo método de tratamento (Figura 9) da mistura para a neutralização do biodiesel, o volume total do ácido fosfórico a ser adicionado foi dividido em três partes iguais, cada parte foi adicionada no reator (Figura 9), feita a homogeneização, e após a separação de fases a parte inferior onde se encontra o glicerol, o ácido e demais impurezas era retirado para evitar o acúmulo dos mesmos dentro do reator e assim obtermos o biodiesel purificado, este procedimento foi repetido para todos os volumes de ácido, assim como, o mesmo foi feito também com a salmoura, adicionada também três vezes. Este processo foi repetido até a purificação total do biodiesel, e o fim do processo se dava quando a mistura alcançava pH 7,0.

Figura 9 - Tratamento no interior do reator de vidro.



Fonte: Autora, 2012.

O biodiesel foi armazenado de diferentes maneiras para os estudos iniciais:

- Acondicionado à temperatura de resfriamento (10 °C);
- A temperatura ambiente (25° a 30 °C).

Na segunda parte do trabalho o objetivo era determinar o comportamento reacional do biodiesel produzido por transesterificação, para isso a forma de tratamento da mistura foi modificada. A matéria-prima foi adicionada no reator de vidro, em seguida adicionou-se a mistura do catalisador e do álcool, e após o tempo reacional todo o volume foi transferido

para um funil de separação com capacidade de 2L. Na primeira reação teve-se todo o cuidado na determinação do tempo que a mistura ficaria em repouso para total separação de fases, ou no caso de não ocorrer à mesma, não ter-se dúvidas quanto ao resultado final da não formação. Assim foi determinado um tempo de repouso de 3 horas após a reação com a mistura dentro do funil para que todo o volume existente separasse em fases distintas ou permanecesse como em uma única fase. No caso de separação de fases, após as 3 horas as mesmas eram separadas.

Quando na mistura se observava fases distintas o procedimento se dava da seguinte maneira: mediam-se essas quantidades formadas para determinação da porcentagem de formação de cada, após essa medição armazenava-se a fase glicerol produzida, a mistura oleosa sem purificação e uma parte dessa mistura oleosa era purificada para também ser armazenada e analisada.

Quando na mistura não se observava a separação de fases, parte da mistura oleosa era armazenada e parte era purificada para posteriores análises.

Da fase glicerol produzida se observou apenas quantidades formadas. Na mistura oleosa foram feitas análises de viscosidade e densidade. No biodiesel purificado foram feitas análises de viscosidade, densidade, índice de acidez e teor de ésteres.

As amostras foram armazenadas refrigeradas a uma temperatura de 10 °C.

4.3 Análises Físico-Químicas

4.3.1 Viscosidade Cinemática

As análises físico-químicas de viscosidade foram feitas seguindo as normas estipulada ou sugeridas pela RANP 07/08 as quais foram mencionadas anteriormente.

Para as medidas de viscosidade cinemática foram medidos 8,5 mL de biodiesel de ambas as amostras citadas (ésteres metílicos ou etílicos) e adicionados no viscosímetro capilar Cannon-Fenske (Figura 10) que estava à temperatura de 40 °C dentro de um banho termostático de fabricação Julabo.

Figura 10 - Viscosímetro capilar Fenske.



Fonte: Autora, 2012.

Inicialmente espera-se a temperatura do banho (Figura 11) estabilizar por 10 minutos em seguida coloca-se o viscosímetro dentro do banho e adiciona-se o biodiesel, esperam-se mais 20 minutos para que seja alcançado o equilíbrio térmico e inicia-se a sucção do biodiesel. Em seguida observa-se a passagem do líquido pelo menisco superior e inicia-se a contagem do tempo marcado por um cronômetro até o líquido chegar ao menisco inferior. Cada viscosímetro usado tem sua constante fixa que será multiplicada pelo valor do tempo em segundos. As análises foram feitas em triplicatas, e em seguida calculada a média. Também foi calculada a repetitividade do método de duas maneiras distintas. Na primeira maneira foram feitas 10 repetições para a mesma alíquota de amostra, no mesmo dia e pelo mesmo analista. Na segunda maneira foram variadas as alíquotas da amostra, ou seja, para cada medida em triplicata foi retirada uma nova alíquota de 8,5 mL da amostra. Em seguida foi determinada a reprodutibilidade do método através da avaliação de diferentes analistas. Este estudo foi realizado apenas para a amostra estocada na forma refrigerada, e em posse destes valores calculou-se o desvio padrão e erros das análises e dos analistas.

Figura 11 - Banho Termostático Julabo.



Fonte: Autora, 2012.

4.3.2 Densidade ou Massa Específica

Para a densidade segundo as normas estipuladas pela RANP foi usado o densímetro digital *Density Specific Gravity-Concentration Meter DMA 35N Petrol Density Meter* de fabricação *Anton Paar* (Figura 12). A amostra foi colocada em um banho de gelo para ter sua temperatura diminuída e ao atingir a temperatura de 20 °C o valor da densidade foi lido, sendo estas análises feitas em duplicatas.

Figura 12 - Densímetro digital.



Fonte: Autora, 2012.

4.3.3 Índice de Acidez

Para a medida do índice de acidez as análises foram feitas em um titulador automático *Potentiometric Automatic Titrator AT-500N* (Figura 13) no qual foi utilizada uma solução de KOH em isopropanol para titulação. O solvente utilizado para o biodiesel de soja foi o isopropanol.

O procedimento para a análise do índice de acidez do biodiesel seja ele metílico ou etílico inicia-se com a pesagem de uma massa de 1, 5 ou 20 g da amostra em um béquer de 125 mL, a quantidade de biodiesel a ser usada variava de acordo com as normas e os resultados encontrados nos testes iniciais. Adicionou-se 50 mL de isopropanol no caso de biodiesel proveniente de soja, ou 50 mL de tolueno para o biodiesel proveniente de gordura animal no béquer que contém a amostra pesada, e então a mistura solvente/biodiesel era homogeneizada com a ajuda de agitador magnético. Com o início da titulação a mistura vai recebendo a solução de KOH (no máximo 20 mL estimada pelo método) até que o ponto de equivalência seja alcançado, a titulação segue a norma ASTM [D664-09](#) indicada na da RANP de 2008. O procedimento adotado indica que deve ser feita uma calibração inicial do equipamento antes de cada análise.

Figura 13 - Titulador Automático AT-550N.



Fonte: Autora, 2012.

4.3.4 Teor de Ésteres (Rendimento em %)

Para a determinação do teor de ésteres foi utilizada a cromatografia gasosa, onde se utilizou um cromatógrafo a gás (Varian CP 3800) com detector de ionização em chama – FID (Figura 14). Foi utilizada uma coluna de baixa polaridade, 100% de poli (dimetil siloxano) de 2 metros de comprimento. A amostra foi preparada com o padrão interno tricaprilina e o solvente utilizado foi o hexano para o biodiesel produzido a partir do óleo de soja.

Figura 14 - Cromatógrafo a gás Varian.



Fonte: Autora, 2012.

O equipamento possui um sistema de injeção capilar de modo split/splitless, o qual foi operado a 240 °C, razão de split de 80:1 e volume de injeção de amostra de 1,0 µL. Foi utilizado o hidrogênio, de alta pureza (99,95 %) como gás de arraste, operando com um fluxo constante de 1,6 mL/min. A programação de temperatura utilizada foi: temperatura inicial de 50 °C, permanecendo por 1 min., aquecimento até 180 °C com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min.; uma segunda taxa de aquecimento de 7°C/min. até 230°C e uma última taxa de aquecimento de 30 °C/min. até alcançar a temperatura final de 340°C.

O rendimento em ésteres de ácidos graxos (R%) foi quantificado na presença de trioctanoato de glicerila (tricaprilina), que foi usado como padrão interno. Aproximadamente 0,15 g dos produtos obtidos na alcoólise dos óleos vegetais foram pesados em um frasco. Em seguida, adicionou-se a essa massa, 1 mL de solução de trioctanoato de glicerila (0,08 g/mL).

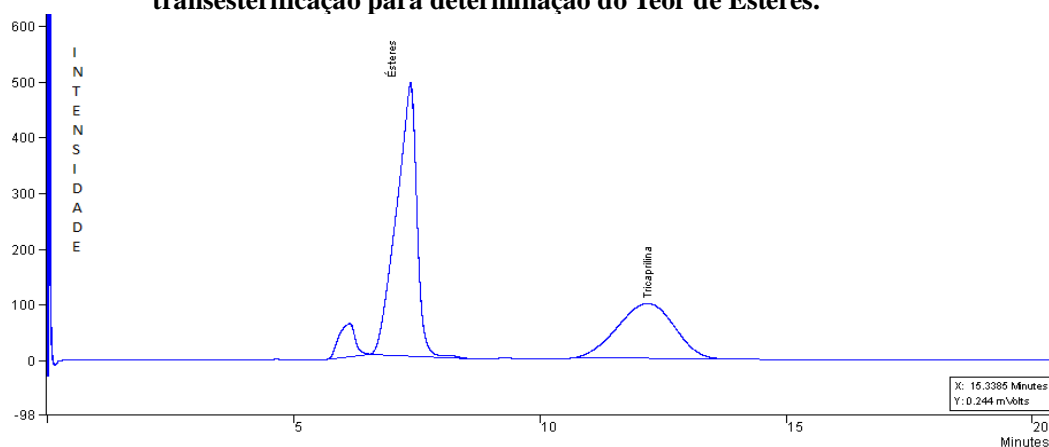
R% foi calculado pela seguinte fórmula:

$$R\% = \frac{m_{PI} \times A_S \times F}{A_{PI} \times m_S}$$

onde:

m_{PI} é a massa do padrão interno (0,08 g de trioctanoato de glicerila), A_S é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra (picos detectados entre 5,5 min. e 8 min.), o que podemos verificar na Figura 15, F é o fator de resposta, A_{PI} é a área do pico referente ao padrão interno e m_S representa a massa de amostra. Podemos observar um cromatograma típico dessas análises na Figura 15.

Figura 15 - Cromatograma típico obtido com uma das amostras da reação de transesterificação para determinação do Teor de Ésteres.



Fonte: Autora, 2012.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo inicial do trabalho foi avaliar a possibilidade das amostras serem estocadas para futuras análises físico-químicas, sem que fossem observadas alterações significativas em seus resultados. Buscou-se assim determinar se existe uma estabilidade entre os valores obtidos, para isto foi avaliado o comportamento das amostras ao longo da estocagem, verificando-se como os parâmetros físico-químicos variam com o passar dos dias.

Foram analisadas ao longo da estocagem as mudanças e as características apresentadas a partir da observação das variações sofridas pelos valores dos parâmetros físico-químicos das amostras produzidas a base de óleo de soja.

A diferença nos valores quantitativos ao longo dos dias de estocagem destes parâmetros determina a variação sofrida, e através dos erros calculados pode-se determinar qual o período de tempo que essas amostras podem ser armazenadas sem que a variação entre seus valores tenham influência significativa em seus resultados. Os valores obtidos após a passagem deste período de tempo e de acordo com a forma que o mesmo foi armazenado devem apresentar-se dentro da faixa de erro estimado pelo método analítico, podendo assim ter-se a certeza que essas amostras não sofreram alteração de qualquer natureza externa.

5.1 Resultados para a viscosidade cinemática

A seguir têm-se algumas tabelas representando os resultados obtidos para o estudo preliminar sobre a possibilidade de armazenamento de amostras de biodiesel utilizando-se das medidas de viscosidade cinemática, como já mencionados no capítulo 4 seção 4.3.1, para verificação da estabilidade.

O estudo da repetitividade e da reprodutibilidade do método (Tabela 5) foram realizados como mencionado no Capítulo 4 para ter confiabilidade nos resultados, o maior valor encontrado foi utilizado como o erro empregado nas tabelas que seguem no estudo, erro esse que foi usado como comparativo para determinar a estabilidade dos resultados.

Para estes estudos foram utilizadas duas amostras, a amostra 1 foi obtida a partir de uma reação a 40 °C, com proporção de óleo, álcool e catalisador de 10:30:01 por 5 minutos e a amostra 2 foi obtida a partir de uma reação a 60 °C, com proporção de óleo, álcool e

catalisador de 10:60:02 por 30 minutos.

Para avaliar o tipo de estocagem a amostra 1 foi estocada refrigerada a 10 °C e a amostra 2 foi estocada a temperatura ambiente temperatura, essa que variava de 25 a 30 °C.

Tabela 5 - Resultados da repetitividade e reprodutibilidade obtidos com os valores de viscosidade cinemática em mm²/s para diferentes temperaturas, das amostras 1 e 2. Valor usado como desvio padrão nos gráficos.

	Amostra 1 (10 °C)	Amostra 2 (25-30 °C)
Repetitividade	0,020 (N = 8)	0,015 (N = 10)
Repetitividade (alíquota)	0,205 (N = 9)	0,030 (N = 10)
Reprodutibilidade (analista)	0,161 (N = 10)	0,003 (N = 10)

Fonte: Autora, 2012.

Quando se relata o resultado da medição de uma grandeza física, é obrigatório que seja dado uma indicação quantitativa da qualidade do resultado de forma tal que aqueles que o utilizam possam avaliar sua faixa de erro. Sem esta indicação, resultados das medições não podem ser comparados, seja entre eles mesmos ou com valores de referência dados numa especificação ou norma. É, portanto, necessário que haja um procedimento prontamente implementado, facilmente compreendido e de aceitação geral para caracterizar a qualidade de um resultado de uma medição, isto é, para avaliar e expressar sua incerteza.

Analisando os resultados obtidos para as amostras 1 e 2 optou-se por utilizar o valor de incerteza de 0,205 mm²/s nos estudos de estocagem com refrigeração e sem refrigeração. Este valor foi escolhido porque representa a maior incerteza obtida nos estudos e com isto garante-se uma maior confiabilidade nos resultados.

Para avaliar o estudo da estabilidade foram aplicados dois testes estatísticos, o teste de Dixon tabelado (ver Anexo 8.4), tradicionalmente usado em testes químicos e o teste *t* de Student (ver Anexo 8.5).

O teste de Dixon verifica os valores extremos e compara com os valores tabelados (ver Anexo 8.4) de 5% e 1% de significância.

Para a amostra 1 armazenada a temperatura de 10 °C foram realizadas 14 medidas, e conseqüentemente aplicou-se neste caso as fórmulas definidas para 13 ou mais ensaios. Calculam-se os valores de extremo inferior e de extremo superior, e os mesmo devem

apresentar valores inferiores aos tabelados pelo método para serem aceitos.

Para o valor de extremo inferior obteve-se o valor de 0,5, valor este menor que, 0,6 (apresentado pelo método para 95 % de confiança) e 0,7 (apresentado pelo método para 99 % de confiança), isso implica que o menor valor de viscosidade medido, 10,9 mm²/s (Tabela 6) pertence à distribuição e não pode ser rejeitado. O mesmo foi feito com o valor do extremo superior onde foi encontrado o valor de 0,2; valor este menor que 0,6 (apresentado pelo método para 95 % de confiança) e 0,7 (apresentado pelo método para 99 % de confiança), indicando que o valor de 11,4 mm²/s (Tabela 6) também pertence à distribuição e deve ser levado em consideração, não podendo ser rejeitado.

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados obtidos para o estudo de estocagem nas duas diferentes condições, para as duas amostras já mencionado anteriormente.

Tabela 6 - Resultados obtidos para a viscosidade cinemática em mm²/s, em função do tempo, para as amostras 1 e 2, estocadas em diferentes temperaturas.

Dias de Armazenamento	10 °C	25-30 °C
1°	11,4	5,4
2°	11,2	5,5
3°	11,2	5,5
4°	11,3	5,5
7°	10,9	5,5
8°	10,9	5,5
9°	11,3	-
10°	11,4	-
11°	11,3	5,5
14°	11,3	-
15°	-	5,6
18°	11,4	5,6
21°	11,3	5,5
24°	11,3	5,5
29°	11,3	5,6

Fonte: Autora, 2012.

Através do teste de Dixon se constatou que todos os valores analíticos medidos para a viscosidade cinemática da amostra armazenada a 10 °C pertencem à mesma distribuição.

O teste *t* de Student é uma ferramenta estatística utilizada com muita frequência para

expressar intervalos de confiança e para a comparação de resultados de experimentos diferentes (ver Anexo 8.5).

Com os resultados encontrados para a amostra 1 armazenada refrigerada a 10 °C foi aplicado o teste t de Student com 95 % de confiança onde encontrou-se uma faixa de confiança para os valores de viscosidade cinemática de 11,2 a 11,3 mm²/s (Tabela 6).

Com isto pôde-se verificar que a partir deste método mais de 50% das medidas não poderiam ser levadas em consideração, porém deve-se lembrar de que, este método leva em consideração a variação em torno da média das medidas e neste estudo estar-se avaliando a variação levando-se em consideração o valor dos parâmetros encontrado no primeiro dia de análise, quando se deu início ao armazenamento.

Para a armazenagem da amostra 2 com temperaturas entre 25 °C e 30 °C foram realizadas 12 medidas e a partir do emprego do método de Dixon verificou-se que todos os valores estão dentro da mesma distribuição. Para o valor do extremo inferior, 5,4 mm²/s (Tabela 6), encontrou-se o valor de 0,1; valor este menor que, 0,5 (valor tabelado para 95 % de confiança) e 0,6 (valor tabelado para 99 % de confiança). Para o valor do extremo superior, 5,6 mm²/s (Tabela 6), encontrou-se o resultado de 0,04; valor este menor que 0,5 (valor tabelado para 95 % de confiança) e 0,6 (valor tabelado para 99 % de confiança). Com isto, indica-se que os valores dos extremos inferior e superior não podem ser rejeitados, pertencendo à mesma distribuição.

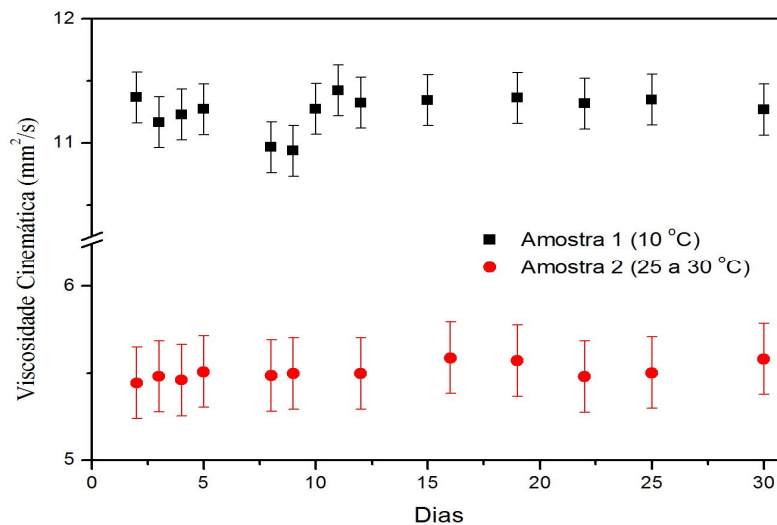
Com estes valores de viscosidade cinemática obtidos para a amostra 2 armazenada a temperatura ambiente, de 25 a 30 °C, também foi aplicado o teste t de Student para 95 % onde encontrou-se uma faixa de confiança para os valores de viscosidade cinemática de 5,5 mm²/s (Tabela 6).

Com isto pôde-se verificar que com este método, 4 das medidas não poderia ser levada em consideração, porém deve-se lembrar novamente de que este método leva em consideração a variação em torno da média das medidas e neste estudo estamos avaliando a variação levando em consideração o valor inicial, ou seja, a variação em relação ao primeiro dia de armazenamento.

Com os resultados apresentados na Tabela 6, foram construídos gráficos para melhor visualização dos resultados. Na Figura 16 estão apresentadas as variações da viscosidade

cinemática para as amostras 1 e 2 em função do tempo de estocagem.

Figura 16 - Variação da viscosidade cinemática obtida para a amostra 1 e para a amostra 2 ao longo da estocagem refrigerada (preto) e a não refrigerada (vermelho).



Fonte: Autora, 2012.

A partir de erro estipulado pelo desvio padrão de $0,205 \text{ mm}^2/\text{s}$ verificou-se que a amostra 1 estocada refrigerada a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ não apresentou diferenças significativas ao longo da estocagem de 30 dias. Quando utilizados os testes estatísticos apenas o método de Dixon indicou que todas as análises estão dentro do limite estimado pertencendo assim à mesma distribuição.

Para a amostra 2 estocada a temperatura ambiente de $25 \text{ a } 30 \text{ }^\circ\text{C}$ foi utilizado também o erro do método analítico de $0,205 \text{ mm}^2/\text{s}$ e com isto verificou-se que os valores de viscosidade cinemática não apresentaram diferenças significativas ao longo da estocagem de 30 dias. Quando utilizados os testes estatísticos novamente apenas o método de Dixon indicou que todas as análises estão dentro do limite estimado pertencendo assim à mesma distribuição.

Com estes resultados podemos verificar que este estudo foi útil para avaliar a possibilidade de estocagem e a maneira como esta ocorre, ou seja, refrigerada ou não. Através deste estudo verificou-se que quando houver muitas amostras e/ou grandes volumes, o que impossibilita a sua estocagem refrigerada, é possível armazená-las à temperatura ambiente por trinta (30) dias, tempo esse objeto de estudo do referido trabalho.

Pode-se verificar a partir dos estudos referidos acima que as duas formas de armazenamento, refrigerada ou a temperatura ambiente são eficientes para este tipo de amostra, pois mantém seus valores estáveis e dentro do limite estipulado pelo erro do método analítico (Figura 16). Quando se fala de dias de estocagem, chegou-se a conclusão que as amostras mantêm os valores dos parâmetros físico-químicos constantes dentro de uma faixa de 30 dias após o fim da reação sem que esses valores oscilem suficientemente a ponto de o método estatístico de Dixon predizer que as mesmas ainda pertençam à mesma distribuição.

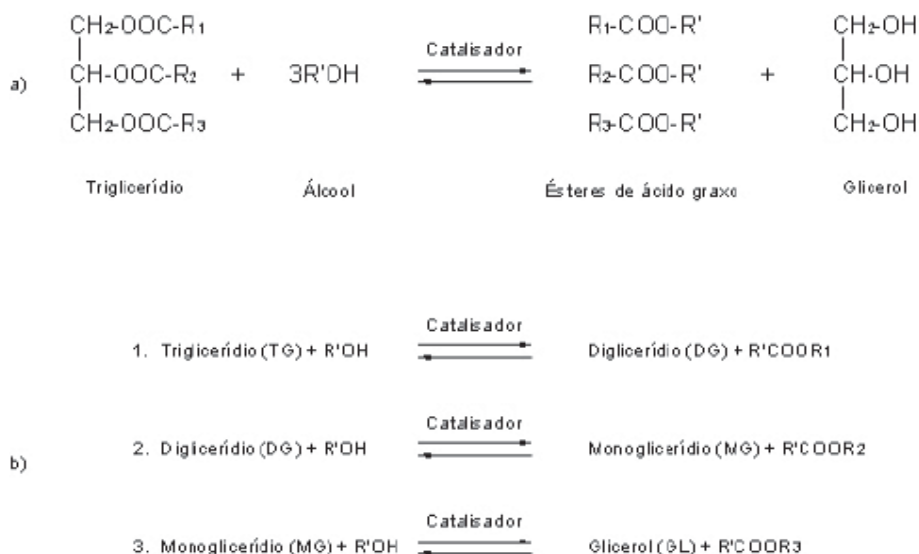
A partir da verificação dos resultados obtidos decidiu-se que todas as posteriores amostras de biodiesel de soja seriam armazenadas refrigeradas, pois percebesse que a partir do 10º dia de armazenamento após o fim da reação a estabilidade determinada pelo desvio padrão calculado e exposto na Figura 16 garante que os valores encontrados pertencem à mesma distribuição e deixa certificado que existe estabilidade entre os valores obtidos permitindo uma maior confiabilidade no estudo.

5.2 Estudo da influência da variação dos parâmetros reacionais sobre as propriedades físico-químicas no decorrer da reação de obtenção de biodiesel

Os óleos vegetais contêm majoritariamente em sua composição os triacilglicerídeos, que por sua vez são produtos da reação entre ácidos graxos e glicerol. Na reação de transesterificação essas moléculas são quebradas e há a formação de ésteres metílicos ou etílicos dependendo do álcool utilizado com agente de transesterificação.

O processo geral da transesterificação é composto por três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários (SCHWAB; BAGBY; FREEDMAN, 1987), como mostra a Figura 17 abaixo.

Figura 17 - Transesterificação de acilgliceróis: Três reações reversíveis e consecutivas, onde R', R₁, R₂ e R₃ representa os grupos alquilas. TG = triglicerídeo; DG = diglicerídeos; MG = monoglicerídeo, GL= Glicerol a) Equação Geral; b) Reações consecutivas e reversíveis.



Fonte: FREEDMAN et al., 1986.

Em consequência, durante a produção do biodiesel é possível detectar, no meio reacional, a presença dos triacilglicerídeos que ainda não foram convertidos, diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos, álcool, catalisador ou seus resíduos, além dos monoésteres e glicerol.

No caso da reação de transesterificação em meio básico, empregando hidróxidos (o caso desse estudo), temos a formação de moléculas de água, resultado da reação do hidróxido com o álcool, que visa à formação dos alcóxidos (espécie cataliticamente ativa). A presença de água pode ocasionar a hidrólise dos tri-, di- e monoacilglicerídeos presentes, conduzindo à formação de ácidos graxos.

Determinar os teores de cada uma das substâncias, durante o processo reacional, e a influência desses nas propriedades físico-químicas é de suma importância para o desenvolvimento e otimização de processos em escalas piloto e industriais. Nesse estudo, visando obter dados para misturas que simulem condições reacionais foram determinados, em vários tempos: densidade, viscosidade e teor de ésteres. As reações avaliadas foram aquelas envolvendo óleo de soja e metanol ou etanol, como agente de transesterificação, em várias

razões molares e temperaturas, como será apresentado a seguir.

Durante a produção de biodiesel, após um determinado tempo reacional pode-se observar duas situações, a formação de duas fases distintas ou a não formação de fases. No caso da formação de duas fases, temos a parte superior, que chamamos de fase oleosa ou fase biodiesel, em que se encontra o triacilglicerol não convertido, os monoésteres e também pode se apresentar em menores quantidades porções de diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos e demais substâncias em quantidades mínimas. Na fase inferior, a qual chamamos de fase glicerol se encontra o glicerol, o catalisador, a água formada ou atribuída ao processo pelos reagentes, o excesso do álcool utilizado e ainda porções menores de ésteres e de ácido graxo. Quando não há separação de fases, temos todas essas substâncias em uma única emulsão e ainda pode-se observar a formação de géis e de sabões.

Através deste estudo é possível conhecer o comportamento reacional antecipadamente, garantindo que os possíveis problemas que venham a surgir sejam previamente estimados, e as possíveis soluções de processo pré-determinadas.

5.2.1 Reações a partir de óleo de soja e metanol

5.2.1.1 Análise quantitativa das fases formadas após reação de transesterificação com álcool metílico

Para este estudo foram realizadas reações de transesterificação a fim de determinar se existe algum tipo de singularidade perceptível nos produtos finais da reação, observando o comportamento dos parâmetros físico-químicos com relação à quantidade de ésteres formados após o processo de produção do biodiesel, levando em consideração os rendimentos em éster obtidos. Os parâmetros reacionais utilizados foram: temperatura (40 °C e 60 °C); tempo reacional (5 min. e 30 min.), proporção óleo:álcool (10:30 e 10:60).

Na literatura estima-se que para cada 100% de biodiesel produzido tem-se a formação de aproximadamente 10% de glicerol, segundo a estequiometria da reação de transesterificação. Essa produção de glicerol vem se mostrando uma preocupação, pois é necessário desenvolver aplicações, como matéria-prima, de todo o volume produzido industrialmente, para que o mesmo não represente um problema ambiental [COSTA, 2008]. Existem diversas possibilidades no mercado para a absorção deste subproduto são elas: indústria de cosméticos, de resinas, farmacêutica, têxtil, alimentícia, porém estas ainda se

apresentam com capacidade limitada.

Parte do referido estudo está voltado para uma análise crítica dessas quantidades formadas, avaliando todas as reações e suas respectivas condições de processo a fim de identificar em quais delas a mistura reacional apresenta separação de fase e em quais quantidades. Na Tabela 7 estão apresentadas as quantidades formadas de cada fase, após o tempo de 3 horas, para as diversas reações realizadas, quando se utilizou o álcool metílico. Para fins de discussão, o teor de éster é apresentado em cada caso.

Tabela 7 - Resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de biodiesel proveniente de soja usando-se metanol como agente de transesterificação.

	Temperatura. Tempo. Proporção óleo: álcool	Mistura Total	Fase Oleosa (mL)	Fase Glicerol (mL)	Produção de glicerol (%)	Teor de Éster %
1	40.5.1:3	-	1110	120	11 (\pm 3)	80 (\pm 4)
2	40. 5. 1:6		900	200	16	78
3	40.30.1:3	100%	Não formou	Não formou	-	96
4	40.30.1:6	100%	Não formou	Não formou	-	96
5	60. 5. 1:3	-	880	310	27	86
6	60. 5. 1:6	-	1100	130	10	88
7	60. 30.1:3	-	750	260	23	84
8	60. 30. 1:6	-	970	170	15	96

Fonte: Autora, 2012.

O experimento denominado reação 1, para o qual se utilizou de óleo de soja, metanol, temperatura de 40 °C, tempo reacional de 5 minutos e proporção óleo:álcool 1:3, foi repetido 5 vezes para se obter dados suficientes para o cálculo do desvio padrão a fim de encontrar o valor estimado do erro a ser utilizado como forma de associação e comparação entre as demais reações do estudo.

Primeiramente observando-se os dados tabelados para a reação 3, reação 4 e reação 8, constata-se que: para as reações 3 e 4 temos que ambas não apresentam formação de fase (Figura 18), as mesmas foram realizadas a temperatura de 40 °C e tempo reacional de 30 minutos e apresentaram características comuns em todos os dados verificados, assim pode-se perceber que a proporção óleo/álcool não apresentou influência significativa. Complementando a análise e se observado agora as reações 3, 4 e 8 que apresentaram 96% de rendimento na formação dos ésteres, o que implica em proporções viáveis de produção

podemos concluir que, o fato das reações terem sido realizadas a diferentes temperatura e diferentes quantidades de álcool no sistema mostram que essas proporções não influenciaram na conversão dos monoésteres, neste caso pode observar que o fato influencia em questão foi a tempo reacional, que implicou em resultados semelhantes para o teores de ésteres. É importante salientar que as misturas das reações 3 e 4 apresentaram características de formação de gel ou emulsão, e as demais reações não, fator este que influenciou diretamente na obtenção de todos os resultados dos parâmetros analisados .

Figura 18 - Reações de transesterificação de óleo de soja com álcool metílico e NaOH como catalisador; a) Reação3: 40.30.1:3 e b) Reação4: 40.30.1:6



Fonte: Autora, 2012.

Observando-se em contrapartida as reações 1, 2, 5 e 6, nas quais ocorreu separação de fases, pode-se concluir que o tempo de reação foi muito curto (5 minutos) e os menores teores de éster foram observados.

Nas reações 7 e 8, apesar do maior tempo reacional, o maior teor de éster só foi observado quando se empregou a maior quantidade de álcool, indicando ser este um parâmetro de influência relevante no processo reacional.

Quanto à quantificação da fase glicerol, observam-se percentuais superiores aos esperados, considerando a estequiometria reacional. Tal fato pode ser justificado pela presença de outros componentes, além do glicerol formado, tais como o excesso do agente de

transesterificação e água.

De uma maneira geral, fica evidente pela análise desses resultados, que com as condições reacionais escolhidas como, por exemplo, tempo reacional 5 e 30 minutos não é possível estabelecer uma tendência clara entre teor de éster e as quantidades obtidas para as duas fases, talvez por que outros aspectos como a formação de emulsões persistentes tenham uma influência significativa sobre o processo de separação e os valores encontrados dos teores de ésteres se apresentaram em uma faixa muito estreita de variação impossibilitando uma comparação mais eficiente e um estudo mais detalhado do decorrer da reação de transesterificação .

5.2.1.2 Análise dos parâmetros físico-químicos do produto final da reação de transesterificação do biodiesel na qual foi usado álcool metílico

O principal motivo de se realizar a transesterificação nos óleos e gorduras animais ou vegetais é a busca de uma viscosidade cinemática menor, para que os mesmos se apresentem com características semelhantes as do diesel de petróleo.

Estimar o comportamento da mistura reacional durante o processo de transesterificação é um dos focos do trabalho. Buscou-se determinar este comportamento analisando os resultados obtidos ao longo do processo e a partir deles fazer uma análise de forma quantitativa.

Os resultados das análises físico-químicas das amostras da reação de transesterificação do biodiesel de soja metílico estão representados na Tabela 8, na qual são expressos todos os valores para a fase oleosa e o teor de éster para o biodiesel purificado.

Com a repetitividade da primeira reação (reação 1) foi possível determinar os valores para o cálculo dos erros a serem utilizados em cada parâmetro físico-químico, e dos desvios padrões obtidos através destas medidas. Os mesmos foram adotados como erros experimentais, e os valores estão expressos na Tabela 8.

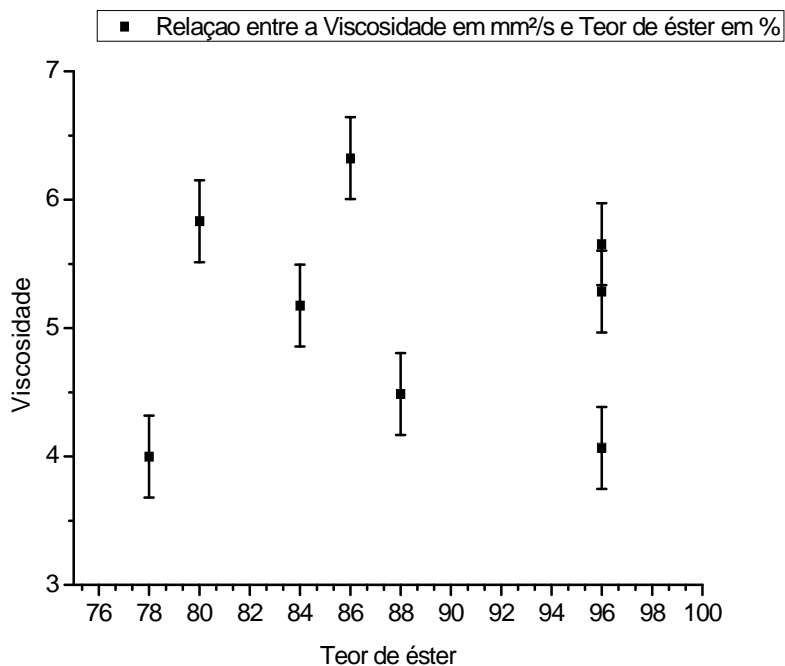
Tabela 8 - Parâmetros físico-químicos medidos nas reações de transesterificação do óleo de soja com metanol.

	Temperatura. Tempo. Proporção óleo: álcool	FASE OLEOSA		BIODIESEL PURIFICADO
		VISC mm ² /s	DENS kg/m ³	Teor de Éster %
1	40.5.1:3	5,832 (±0,319)	888,9 (± 1,4)	80 (± 4)
2	40.0.5.1:6	3,998	878,8	78
3	40.30.1:3	5,654	886,6	96
4	40.30.1:6	5,284	886,4	96
5	60.5.1:3	6,323	890,5	86
6	60.5.1:6	4,485	878,9	88
7	60.30.1:3	5,175	885,1	84
8	60.30.1:6	4,067	878,4	96

Fonte: Autora, 2012.

A fim de determinar como os parâmetros físico-químicos evoluem no meio reacional, em função do teor de éster, os dados de viscosidade em função do teor de éster estão apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Valores das viscosidades encontradas para as amostras de biodiesel, realizadas a base de óleo de soja e álcool metílico.



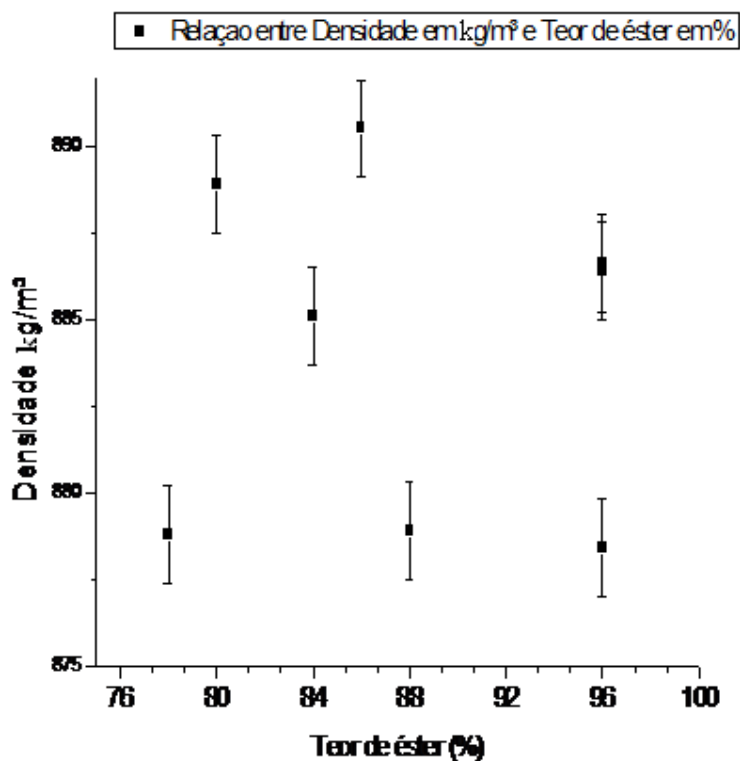
Fonte: Autora, 2012.

Observa-se não ser possível estabelecer uma tendência nesse caso, o que vai ao encontro do que foi discutido quando foram analisadas as quantidades formadas em cada fase, que foram apresentadas na Tabela 7. Outros fatores, como a formação de emulsões persistentes tem uma influência significativa sobre o processo de separação e logicamente sobre os valores de viscosidade observados.

Cabe salientar que, provavelmente, uma tendência possa ser estabelecida quando uma gama maior de reações, com diferentes graus de conversão, seja avaliada.

As mesmas considerações são válidas quando os valores de densidade são analisados, como pode ser observado na Figura 20.

Figura 20 - Valores das densidades encontradas para as amostras de biodiesel, realizadas a base de óleo de soja e álcool metílico.



Fonte: Autora, 2012.

5.2.2 Reações a partir de óleo de soja e etanol

5.2.2.1 Análise quantitativa das fases formadas após reação de transesterificação com álcool etílico

O estudo comparativo das características observadas durante a reação de transesterificação do óleo de soja comercial também abrange o biodiesel produzido a partir do álcool etílico como agente de transesterificação.

Na Tabela 9 estão apresentadas as quantidades medidas para cada mistura reacional de acordo com a observação ou não da formação de fases.

Tabela 9 - Resultados finais das amostras de biodiesel proveniente de soja usando-se etanol como agente de transesterificação.

	Temperatura. Tempo. Proporção óleo: álcool	Mistura Total	Volume	Volume	Produção de glicerol %	Teor de éster %
			Fase Oleosa	Fase Glicerol		
9	40.5.1:3	100%	-	-	-	65 (± 4)
10	40.30.1:3	100%	-	-	-	72
11	40. 5. 1:6	100%	-	-	-	82
12	40.30.1:6	-	1250 mL	260 mL	17 (± 3)	96
13	60. 5. 1:3	100%	-	-	-	77
14	60. 5. 1:6	-	Nd	Nd	Nd	93
15	60. 30. 1:3	100%	-	-	-	60
16	60. 30. 1:6	-	Nd	Nd	Nd	96

Nd = não determinado.

Fonte: Autora, 2012.

Pôde-se observar que para as reações nas quais o álcool etílico foi empregado, apenas 3 delas apresentaram formação de fases (reações 12, 14 e 16), em todas elas a presença da fase oleosa e a presença da fase glicerol foi encontrada em quantidades distintas e visíveis porém, nas reações 14 e 16 não foi possível a medição desses valores pelo fato das reações apresentarem presença de emulsão constante e de difícil separação.

Os valores obtidos para o teor de éster das reações 12, 14 e 16 corresponderam aos maiores valores do referido estudo quando comparados com os valores das demais reações (Figura 21). Esses teores podem ser justificados pela maior quantia de álcool empregado, fator

que influenciou de forma mais significativa no resultado, pois as reações tiveram diferentes valores de temperatura e de tempo reacional.

No caso das menores conversões em biodiesel, foi observada a formação de emulsões persistentes.

Figura 21 - Reação 12 de transesterificação de óleo de soja com álcool etílico e NaOH como catalisador 40.30.1:6.



Fonte: Autora, 2012.

Tem-se ainda para comparação a Figura 22 que mostra uma das reações para as quais as condições reacionais não permitiram uma total separação de fases.

Figura 22 - Reação 15 de transesterificação de óleo de soja com álcool etílico e NaOH como catalisador 60.30.1:3.



Fonte: Autora, 2012.

5.2.2.2 Análise dos parâmetros físico-químicos do produto final da reação de transesterificação do biodiesel na qual foi usado álcool etílico

A mesma metodologia foi utilizada para as reações de transesterificação no estudo do comportamento dos parâmetros físico-químicos durante o processo de produção do biodiesel para as reações utilizando o álcool etílico como agente de transesterificação. Os resultados das caracterizações físico-químicas destas amostras de biodiesel de soja etílico estão apresentados na Tabela 10. O mesmo desvio padrão foi adotado como erro experimental, também para estas reações.

Tabela 10-Parâmetros físico-químicos medidos nas reações de transesterificação do óleo de soja com etanol e hidróxido de sódio.

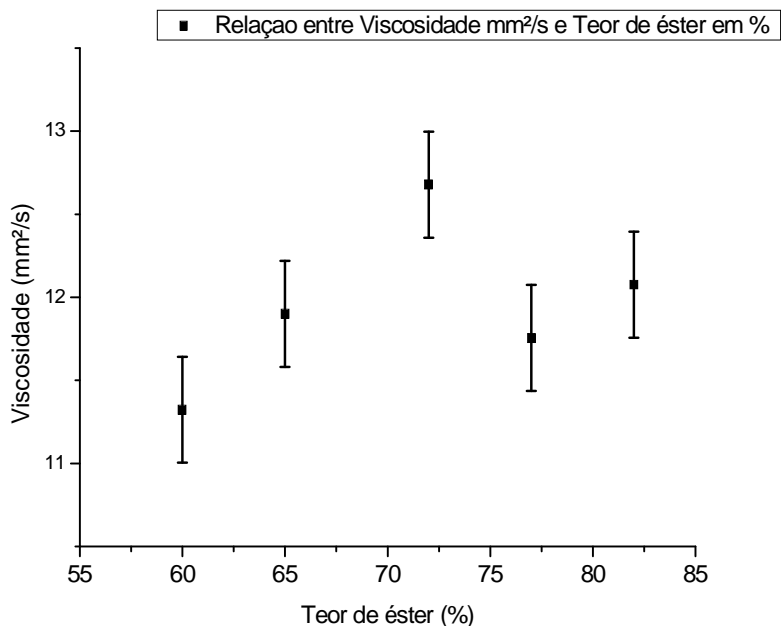
	Temperatura. Tempo. Proporção óleo: álcool	FASE OLEOSA		BIODIESEL PURIFICADO
		VISC mm ² /s	DENS kg/m ³	Teor de éster%
9	40.5.1:3	11,900 (± 0,319)	906,0 (± 1,4)	65 (± 4)
10	40.5.1:6	12,678	907	72
11	40.30.1:3	12,076	907,4	82
12	40.30.1:6	4,316	878,8	96
13	60.5.1:3	11,755	907,6	77
14	60.5.1:6	4,568	876,9	93
15	60.30.1:3	11,323	906,5	60
16	60.30.1:6	4,497	873,8	96

Fonte: Autora, 2012.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 10 para o biodiesel de soja etílico foram construídos gráficos para melhor visualização dos resultados.

Inicialmente tem-se o gráfico da Figura 23 que expressa os valores da viscosidade, em função do teor de éster, determinados para as amostras de biodiesel obtidas por transesterificação, que teve com matéria-prima óleo de soja e álcool etílico como agente de transesterificação e que não apresentaram separação de fases.

Figura 23 - Valores das viscosidades encontradas para as amostras de biodiesel, realizadas a base de óleo de soja e álcool etílico, nas quais não se observou separação de fases.



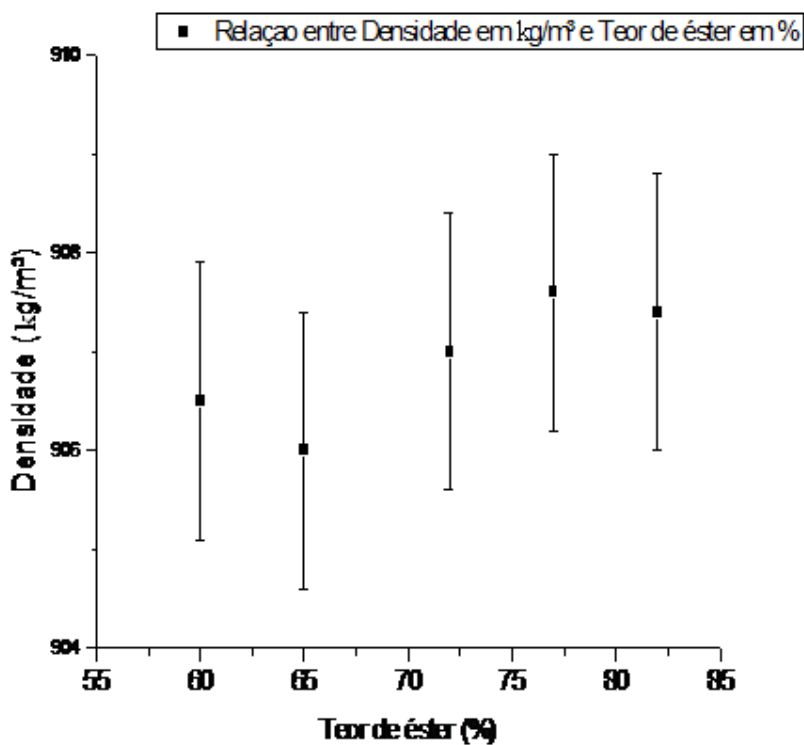
Fonte: Autora, 2012.

Aqui novamente, observa-se não ser possível estabelecer uma tendência, pois provavelmente outros fatores, como a formação de emulsões persistentes tenham uma influência significativa sobre o processo de separação e logicamente sobre os valores de viscosidade observados. Cabe salientar que, provavelmente, uma tendência possa ser estabelecida quando uma gama maior de reações com diferentes graus de conversão sejam avaliadas.

Outro aspecto importante a ser comentado refere-se aos valores de viscosidade, da ordem de 11 a 12 mm²/s, que são muito superiores aos valores observados para as reações nas quais não ocorreu separação de fase, quando se emprega o metanol (da ordem de 4 a 6 mm²/s). Esse é um forte indicativo que as emulsões formadas no caso do etanol sejam bem mais persistentes, com maior impacto sobre essa propriedade.

No caso da densidade, existe uma tendência mais definida de um aumento dos valores à medida que o teor de éster aumenta como pode ser observado na Figura 24. Entretanto, um número maior de reações se faz necessário para o estabelecimento de considerações mais definitivas.

Figura 24 - Valores das densidades encontradas para as amostras de biodiesel, realizadas a base de óleo de soja e álcool etílico.



Fonte: Autora, 2012.

5.3 Avaliação dos efeitos causados pelas mudanças dos parâmetros reacionais no rendimento da reação de transesterificação do óleo de soja, empregando álcool metílico ou etílico

Com o objetivo de complementar a discussão, nas Tabelas 8 e 10 são apresentados os rendimentos obtidos, em função das condições reacionais, para a transesterificação do óleo de soja empregando álcool metílico ou álcool etílico, respectivamente, como agente de alcoólise.

Tabela11 - Comparativo entre o Teor de Éster e as Condições Reacionais para as Reações de Transesterificação com o Álcool Metílico na Produção de Biodiesel.

	Condições Reacionais			Teor de Éster %
	Temperatura.	Tempo.	Proporção óleo: álcool	
1			40.5.1:3	80 (\pm 4)
2			40. 5. 1:6	78
3			40.30.1:3	96
4			40.30.1:6	96
5			60. 5. 1:3	86
6			60. 5. 1:6	88
7			60. 30.1:3	84
8			60. 30. 1:6	96

Fonte: Autora, 2012.

No caso da metanólise (Tabela 11), nas reações realizadas na temperatura de 40°C, existe somente uma influência do tempo reacional, pois se verifica um incremento no rendimento em 30 minutos de reação (reações 1 e 2 em comparação às reações 3 e 4). A 60°C, o fator preponderante é a concentração de álcool no meio reacional (ver reação 8). De uma maneira geral, existe um efeito muito pequeno do aumento de temperatura sobre os resultados, na faixa investigada.

Tabela 12 - Comparativo entre o Teor de Éster e as Condições Reacionais para as Reações de Transesterificação com o Álcool Etílico na Produção de Biodiesel.

	Condições Reacionais			Teor de Éster %
	Temperatura.	Tempo.	Proporção óleo: álcool	
9			40.5.1:3	65 (\pm 4)
10			40. 5. 1:6	72
11			40.30.1:3	82
12			40.30.1:6	96
13			60. 5. 1:3	77
14			60. 5. 1:6	93
15			60. 30.1:3	60
16			60. 30. 1:6	96

Fonte: Autora, 2012.

Nas reações de etanólise (Tabela 12), realizadas a 40°C observa-se um efeito positivo do aumento do teor de álcool no meio e do tempo reacional. Para tais reações realizadas a 60°C esse efeito também transparece, mas em menor intensidade. O efeito do aumento de temperatura não foi muito pronunciado. É importante salientar, que apesar das tendências observadas acima, outras faixas de tempo, temperatura e concentração de reagentes devem ser estudadas a fim de se estabelecer com mais clareza os possíveis efeitos das variáveis reacionais sobre os rendimentos em ésteres.

6. CONCLUSÃO

Com estes resultados podemos verificar que este estudo foi útil para avaliar a possibilidade de estocagem e a maneira como esta ocorre, ou seja, refrigerada ou não. Através deste estudo verificou-se que quando houver muitas amostras e/ou grandes volumes, o que impossibilita a sua estocagem refrigerada, é possível armazená-las à temperatura ambiente por trinta (30) dias, tempo esse objeto de estudo do referido trabalho.

Pode-se verificar a partir dos estudos referidos acima que as duas formas de armazenamento, refrigerada ou não são eficientes para este tipo de amostra, pois mantêm seus valores estáveis dentro do limite estipulado pelo erro do método analítico. Quando se fala de dias de estocagem, chegou-se a conclusão que as amostras mantêm os valores dos parâmetros físico-químicos constantes dentro de uma faixa de 30 dias, sem que esses valores oscilem suficientemente a ponto de o método estatístico de Dixon predizer que as mesmas ainda pertençam à mesma distribuição.

Em relação ao estudo da evolução dos parâmetros físico-químicos durante o processo de produção de biodiesel por transesterificação, não foi possível estabelecer tendências definitivas e a investigação de um maior número de amostras, com diferentes graus de conversão se fazem necessárias. Entretanto, esse estudo se reveste de grande importância, uma vez que a partir dele foi possível estabelecer parâmetros e condições para a continuidade do trabalho proposto.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4052:11**: standard test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter. West Conshohocken, 2011. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D4052.htm>>. Acesso em: 26 abr. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D445 :12**: standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity). West Conshohocken, 2012. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D445.htm>. Acesso em: 26 abr. 2012

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7148**: determinação de massa específica, densidade relativa e API: método do densímetro. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10441**: produtos de petróleo: líquidos transparentes e opacos: determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. Rio de Janeiro: 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14065**: destilados de petróleo e óleos viscosos: determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14448**: produtos de petróleo: determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica. Rio de Janeiro: 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15342**: biodiesel: determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15343**: biodiesel: determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa. Rio de Janeiro, 2012.

ATLAS do Biodiesel: potencialidade brasileira para produção e consumo de combustíveis vegetais. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/i/biodiesel/biodiesel-brasil-potencial.jpg>> Acesso em: 17 mar. 2012.

BARROS, G. S. de C.. et al. Biodiesel: análise de custos nas cinco regiões do Brasil. In: CAMARA, G. M. S.; HEIFFIG, L. S. (Coord.). **Agronegócio de plantas oleaginosas: matérias-primas para o biodiesel**. Piracicaba: ESALQ, 2006. p. 239-254.

BIODIESEL. **Energia: panorama energético atual e perspectivas futuras**. [2006?]. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/energia/agro-energia.htm> > Acesso em: 20 abr. 2012.

BRITO, Y. C. **Esterificação e transesterificação em presença de complexos de titânio e zircônio**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2008.

CAMPESTRE INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ÓLEOS VEGETAIS. Especificações técnicas: sebo bovino: características físico-químicas. São Bernardo do Campo, AOCS. [1974]. Disponível em: http://www.campestre.com.br/especificacao_sebo_bovino_impresao.htm. Acesso em: 30 abr. 2011.

BRANDÃO, K. S. R. et al, **Produção de biodiesel a partir do óleo de babaçu utilizando misturas dos alcoóis metanol-etanol**. 2006. Disponível em: < http://ag20.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Transesterifica%25E7%25E3o+1_000g76oadw902wx5ok0wtedt36958h0l.pdf > Acesso em: 11 mar de 2012.

CATHARINO, R. R. et al. Biodiesel typification and quality control by direct infusion electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting. **Energy & Fuels**, Washington, v. 21, n. 6, p. 3698-3701, 2007. ISSN 0887-0624.

COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo soja usado em frituras, **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2654.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2012.

COSTA NETO, P. R. Quantification of soybean oil ethanolysis with ¹H NMR. **Journal of the American oil Chemists' Society**, Champaign, v.81, n. 12, p. 1111-1114, 2004. ISSN 0003-021X.

CRESTANA, S. **Matérias-primas para produção biodiesel: priorizando alternativas**. São Paulo; EMBRAPA, 2005. Palestra proferida pelo Presidente da Embrapa, Sílvio Crestana, em São Paulo. Agosto/2005. Disponível em: <http://www.embrapa.br/imprensa/palestras/PalestraDiretoPresidenteProducaoBiodiesel.pdf> Acesso em: 20 mar. 2012.

CONCEIÇÃO, M. M. et al. Rheological behavior of castor oil biodiesel. **Energy & Fuels**, Washington, v. 19, n. 5, p. 2185-2188, 2005. ISSN 0887-0624 ISSN (on-line) 1520-5029.

COSTA, N.; P. R.; ROSSI, L.F.S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n.4, p.531-537, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2654.pdf> Acesso em 24 abr. 2012. ISSN 0100-4042.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Mercaptans emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, Amsterdam, v. 42, n. 28, p. 6721-6725, 2008. ISSN 1352-2310.

D'ARCE M. R. Fundamento da química dos lipídeos para a produção de biodiesel, II SIMPÓSIO DO AGRONEGÓCIO DE PLANTAS OLEAGINOSAS: Matérias-primas para biodiesel, 2, 2006, Piracicaba. **Resumos...** Piracicaba: ESALQ/USP, 2006.

FANGRUI, Ma.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, New York, v. 70, n. 1, p. 1-15. 1999. ISSN 0960-8524.

FELIX P. H. D.; LIMA, L. N. de; CARVALHO, M. W. N. Caracterização do biodiesel derivado do óleo de soja pela rota etífica. In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA, 4, 2007, Natal. **Anais ...** Natal, Associação Norte-Nordeste de Química, 2007. Disponível em: <http://annq.org/congresso2007/trabalhos_apresentados/T42.pdf> Acesso em: 25 mar. 2012.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 62, n. 3, p.291-295, 2005. ISSN 0103-9016. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/sa/v62n3/a14v62n3.pdf>. Acesso em: 22 maio 2012.

FOGLIA, T. A. et al. Comparison of chromatographic methods for the determination of bound glycerol in biodiesel. **Chromatographia**, Wiesbaden, v. 60, n. 5-6, p. 305-311, 2004. ISSN 0009-5893.

FOIDL, N.; et al. *Jatropha curcas L.* as a source for the production of biofuel in Nicaragua. **Bioresource Technology**, New York, v.58, n. 1, p. 77-82, 1996. ISSN 0960-8524.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of American Oil Chemistry Society**, Champaign, v.63, n. 10, p.1375-1380, 1986. ISSN 0003-021X.

FUKUDA, H.; KONDO A.; NODA H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Osaka, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001. ISSN 1389-1723.

GELBARD, G. et al. ^1H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign v. 72, n. 10, p. 1239-1241, 1995. ISSN 0003-021X.

GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P.; LEE, S. A. Rapid measurement of boiling points and vapor pressure of binary mixtures of short-chain triglycerides by TGA methods. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 311, n. 1-2, p. 71-79, 1998. ISSN 0040-6031.

GOZZO, A. M., CUNHA R. L., MENEGALLI F. C. Viscosidade extensional e em cisalhamento de suspensões acidificadas de amido de amaranto e caseinato de sódio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 3, p. 587-596, 2009. ISSN 0101-2061. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v29n3/a21v29n3.pdf> Acesso em: 12 nov. 2012.

HAMELINCK, C. N.; FAAIJ, A. P. C. Outlook for advanced biofuels **Energy Policy**, Hastings, v. 34, n. 17, p. 3268-3283, 2006. ISSN 0301-4215.

JIN, F. et al. NMR spectroscopic study on methanolysis reaction of vegetable oil. **Fuel**, Peoria, v. 86, n. 1, p. 1201-1207, 2007. ISSN: 0016-2361.

KARAOSMANOGLU, F. et al. Investigation of the refining step of biodiesel production. **Energy & Fuels**, Washington, v. 10, n.4, p. 890-895, 1996. ISSN 0887-0624.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, Edinburgh, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005. ISSN: 0378-3820.

KNOTHE, G. et al. (Ed.). **Manual de biodiesel**. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresourcetechnology**, New York, v. 97, n. 2, p. 250- 256, 2006. ISSN 0327-8093.

LOBÃO, E. **O Brasil e as fontes renováveis de energia**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/Artigos/O_Brasil_e_as_fontes_renovxveis_de_energia.pdf> Acesso em: 20 mar. 2011.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos, **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n6/44.pdf>. Acesso em: 2 maio 2012.

LOTERO E. et al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washinton, v. 44, n. 14, p. 5353-5363, 2005. ISSN 0888-5885.

NOGUEIRA, L. A. H. Agencia Nacional de Energia Elétrica. **Dez**, 2005. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br>> Acesso em: 17 mar. 2011.

RINALDI, R. et al. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a54v30n5.pdf> Acesso 12 abr. 2012.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of fuels from vegetable oil. **Fuel**, Peoria, v. 66, n. 10, p. 1372- 1378, 1987. ISSN 0016-2361.

TREVISANI, L. et al. Advanced energy recovery systems from liquid hydrogen, **Energy Conversion and Management**, Bologna, v. 48, n. 1, p. 146-154, 2007. ISSN 0196-8904.

ZAPPI, M. et al. **A review of the engineering aspects of the biodiesel industry**. Mississippi: Mississippi Biomass Council, 2003. (MSU E-TECH Laboratory Report ET-03-003) Disponível em: http://www.southeastdiesel.org/Photos/Library/Ag/Eng_AspectsCh1.pdf. Acesso em: 17 mar. 2012.

ANEXOS

ANEXO A - RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

“O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições, Considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 207, de 19 de março de 2008, Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel; Considerando a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel com o um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil; Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado; e Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

Art. 1º Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 3%, em volume, a partir de 1º de julho de 2008.

(Nota) Fica expresso no artigo primeiro a viabilidade econômica e a consciência frente a busca de uma fonte renovável de energia com a obrigatoriedade da adição de biodiesel ao combustível diesel.

Art. 2º Para efeitos desta Resolução define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente; III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação

específica; IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel; V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos; VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores e Refinarias autorizadas pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão proceder mistura óleo diesel/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização do biodiesel diretamente de produtores, importadores ou exportadores a revendedores.

Art. 4º Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra testemunha, de 1 (um) litro, referente à batelada do produto comercializado, armazenado em embalagem apropriada de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá indicar a data de produção, as matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel, suas respectivas proporções e observar todos os itens da especificação constante do Regulamento Técnico, bem como ser firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com a indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20°C. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20°C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório do próprio produtor ou contratado, os quais deverão ser inspecionados pela ANP.

§ 5º Os laboratórios contratados mencionados no parágrafo anterior deverão cadastrar-se junto à ANP, após inspeção da ANP, conforme protocolo indicado no sítio da ANP.

§ 6º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor deverá emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados que tenha recebido do laboratório cadastrado pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o laboratório responsável por cada ensaio.

§ 7º A amostra-testemunha e seu Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária, pelo prazo mínimo de 2 meses e 12 meses, respectivamente.

§ 8º Os Produtores deverão enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês, os dados de qualidade constantes dos Certificados da Qualidade, emitidos no mês anterior, com a devida indicação do material graxo e álcool usados para a produção do biodiesel certificado.

§ 9º Os Produtores deverão enviar à ANP, até 15 (quinze) dias após o final de cada trimestre civil, os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de nesse período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

§ 10. Os dados de qualidade mencionados nos parágrafos oitavo e nono deste artigo deverão ser encaminhados, em formato eletrônico, seguindo os modelos disponíveis no sítio da ANP, para o endereço: cerbiodiesel@anp.gov.br.

§ 11. A ANP poderá cancelar o cadastro de laboratório indicado pelo Produtor, quando da detecção de não-conformidade quanto ao processo de certificação de biodiesel.

Art. 5º A documentação fiscal, referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Parágrafo único. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 6º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel, bem como os laboratórios contratados à inspeção técnica de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º O produtor ou laboratório cadastrado na ANP ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle de qualidade do biodiesel, caso seja solicitado.

Art. 7º É proibida adição ao biodiesel de: corante em qualquer etapa e quaisquer substâncias que alterem a qualidade do biodiesel na etapa de distribuição.

Art. 8º A adição de aditivos ao biodiesel na fase de produção deve ser informada no Certificado da Qualidade, cabendo classificar o tipo.

Art. 9º O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 10. Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

Art. 11. Fica concedido, aos produtores e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004.

Art. 12. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 13. Fica revogada a Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004, observados os termos do art. 11 desta Resolução.”

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO B - Padrões de qualidade do Biodiesel

Tabela 1. Padrões de qualidade do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Brasil	UE	EUA
		ANP 07/2008	EN 14214	ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica *	kg/m ³	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	---
Viscosidade cinemática a 40 °C *	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx. *	% volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín. *	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. recuperados, máx. *	°C	---	---	360
Resíduo de carbono dos, máx. *	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação 0,3	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx. *	% massa	0,020	0,02	---
Enxofre total, máx. *	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx. *	-	1	1	3
Número de cetanos *	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	19	Por região	---
Ponto de fluidez (<i>pour point</i> - PP) *	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem (<i>cloud point</i> - CP) *	°C	---	---	Registrar
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx	mg/kg	24	24	---
Teor de éster, min.	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx)	---
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	---
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	Anotar	120 (máx)	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	h	6	6	---
Água, máx	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 max	---
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	% mass	---	1 max	---

* Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral

Fonte: Lôbo *et al.*

ANEXO C - Portaria ANP N. DE 30.04.99

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO**PORTARIA ANP N. 80, DE 30.04.99**

O DIRETOR GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP, no uso de suas atribuições legais e tendo em vista a Resolução de Diretoria n. 192, de 29 de abril de 1999, torna público o seguinte ato:

Art. 1º - Fica estabelecida a especificação dos óleos combustíveis a serem comercializados no País, através do Regulamento Técnico ANP n. 3/99 e respectivas Tabelas que acompanham esta Portaria.

Parágrafo único - As especificações de que trata este artigo aplicam-se tanto aos óleos combustíveis de origem nacional como aos importados.

Art. 2º - As definições pertinentes a esta Portaria estão dispostas no Regulamento Técnico ANP n. 3/99, anexo a esta Portaria.

Art. 3º - Ficam vedadas a comercialização e a utilização, em todo o território nacional, de óleos combustíveis com teores de enxofre superiores aos estabelecidos abaixo:

I - 1,0% em massa: nas regiões metropolitanas de São Paulo, Baixada Santista, Rio de Janeiro, Belo Horizonte, Curitiba e Porto Alegre, conforme o seguinte cronograma:

a partir de 01/05/1999 - São Paulo e Baixada Santista
a partir de 01/07/1999 - Belo Horizonte
a partir de 01/11/1999 - Rio de Janeiro
a partir de 01/01/2000 - Porto Alegre e Curitiba

II - 2,5% em massa: nas demais regiões do País.

Parágrafo único - Os limites estabelecidos nos incisos I e II podem ser ultrapassados, respeitado um teor máximo de 4% em massa, caso a utilização do óleo combustível produza emissões de poluentes que atendam aos limites estabelecidos pelo órgão ambiental da jurisdição, casos que deverão ser informados à ANP.

Art. 4º - Será permitida a comercialização de óleos combustíveis com viscosidades diferentes mediante acordo entre comprador e vendedor. Em qualquer caso devem ser atendidos os limites estabelecidos nesta Portaria para teores de enxofre, água e sedimentos, ponto de fulgor e vanádio.

Art. 5º - Fica revogada a Resolução CNP n. 3, de 18 de fevereiro de 1986 e demais disposições em contrário.

Art. 6º - Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

DAVID ZYLBERSZTAJN

**ANEXO I
REGULAMENTO TÉCNICO ANP N. 3/99****1. Objetivo**

1.1. Este Regulamento Técnico aplica-se aos óleos combustíveis comercializados em todo o território nacional, de origem nacional ou importados.

1.2. Os óleos combustíveis comercializados em todo o território nacional deverão estar de acordo com as especificações estabelecidas por este Regulamento Técnico.

2. Conceito Básico / Aplicação

Os óleos combustíveis, especificados no presente Regulamento, são óleos residuais de alta viscosidade, obtidos do refino do petróleo ou através da mistura de destilados pesados com óleos residuais de

refinaria.

São utilizados como combustível pela indústria, de modo geral em equipamentos destinados a geração de calor - fornos, caldeiras e secadores, ou indiretamente em equipamentos destinados a produzir trabalho a partir de uma fonte térmica.

São manuseados geralmente aquecidos. Devem ser homogêneos, livres de ácidos inorgânicos e isentos, tanto quanto possível, de partículas sólidas ou fibrosas, partículas estas que determinam a frequência necessária da limpeza ou troca dos filtros de combustíveis.

As características contempladas por esta especificação são aquelas de maior importância para a determinação do desempenho deste produto e seu impacto ambiental, nas finalidades em que é mais comumente utilizado.

3. Características

3.1. Viscosidade - a viscosidade de um fluido é a medida da sua resistência ao escoamento a uma determinada temperatura. É uma das características de maior importância do óleo combustível, que determinará as condições de manuseio e utilização do produto.

3.2. Enxofre - o teor de enxofre de um óleo combustível depende da origem do petróleo e do processo através do qual foi produzido. É limitado por atuar em processos de corrosão e causar emissões poluentes.

3.3. Água e Sedimentos - o excesso desses contaminantes poderá causar problemas nos filtros e queimadores bem como formar emulsões de difícil remoção. A presença de água é também uma das responsáveis pela corrosão nos tanques de estocagem. Na presente especificação ela é determinada somando-se os resultados obtidos nos ensaios de Água por Destilação e Sedimentos por Extração.

3.4. Ponto de Fulgor - é definido como a menor temperatura na qual o produto se vaporiza em quantidades suficientes para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma centelha sobre a mesma. É um dado de segurança para o manuseio do produto e uma ferramenta utilizada para detectar a contaminação do óleo combustível por produtos mais leves.

3.5. Densidade Relativa a 20/4°C - é a relação entre a massa específica do produto a 20°C e a massa específica da água a 4°C. Como dado isolado tem pouco significado no que se diz respeito ao desempenho de queima do óleo combustível. No entanto, associado a outras propriedades pode-se determinar o poder calorífico superior e desta maneira permitir a determinação da eficiência dos equipamentos onde esta sendo consumido.

3.6. Ponto de Fluidez - é a menor temperatura na qual o óleo combustível flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. Ele estabelece as condições de manuseio e estocagem do produto. Especificam-se limites variados para esta característica, dependendo das condições climáticas das regiões, de modo a facilitarem as condições de uso do produto.

3.7. Vanádio - Metal encontrado com frequência no petróleo, tem especificado seu limite no óleo combustível para prevenir a formação de depósitos por incrustação nas superfícies externas de tubos aquecidos. Estes depósitos causam a corrosão e a perda da eficiência térmica dos equipamentos.

4. Normas Aplicáveis

A verificação das características do óleo combustível far-se-á mediante o emprego de Normas Brasileiras Registradas -NBR e Métodos Brasileiros -MB da Associação Brasileira de Normas Técnicas -ABNT e dos métodos da American Society for Testing and Materials -ASTM, observando-se sempre os de publicação mais recente.

Os dados de precisão, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste regulamento, devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata de ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa do produto segundo método ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products.

4.1. VISCOSIDADE CINEMÁTICA

NBR 10441:1998	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica.
NBR 5847:1973	Material betuminoso - Determinação da viscosidade absoluta.
MB 326	Método de ensaio para determinação da viscosidade de produtos de petróleo.
ASTM D 2171	Test Method for Viscosity of Asphalts by Vacuum Capillary Viscometer.
ASTM D 445	Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity).
ASTM D 88	Test Method for Saybolt Viscosity.

4.2. ENXOFRE

MB 902	Determinação de enxofre em produtos de petróleo-Método de alta temperatura.
ASTM D 1552	Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method).
ASTM D 2622	Test Method for Sulfur in Petroleum Products by X-Ray Spectrometry.
ASTM D 4294	Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy

4.3. ÁGUA E SEDIMENTOS

NBR 14236:1998	Produtos de petróleo e materiais betuminosos - Determinação do teor de água por destilação.
ASTM D 95	Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation.
MB 294	Método de ensaio para a determinação de sedimentos em petróleos e óleos combustíveis -Método por Extração.
ASTM D 473	Test Method for Sediment in Crude Oils and Fuel Oils by the Extraction Method.

4.5. PONTO DE FULGOR

MB 48	Determinação do Ponto de Fulgor (Método pelo vaso fechado Pensky Martens)
ASTM D 93	Test Method for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester.

4.6. DENSIDADE

NBR 7148:1992	Petróleo e Derivados - Determinação da densidade - Método do densímetro
NBR 14065:1998	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
ASTM D 1298	Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 4052	Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter.

4.7. PONTO DE FLUIDEZ

NBR 11349:1990	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fluidez.
ASTM D 97	Test Method for Pour Point of Petroleum Products.

4.8. VANÁDIO

ASTM D 5863	Test Method for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils, and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry
ASTM D 5708	Test Method for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry

Tabela I - Especificação de Óleos Combustíveis

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO		TIPO			
		ABNT	ASTM	OCB1	OCA1	OCB2	OCA2
Viscosidade Cinemática a 60°C, máx. ou Viscosidade Saybolt Furol a 50°C, máx.	mm ² /s (cSt)	NBR 10441	D445/ D2171	620	620	960	960
	SSF	NBR 5847	D88	600	600	900	900
		MB 326					
Enxofre, máx.	% massa	MB 902	D1552/ D2622/ D4294	1,0	2,5	1,0	2,5
Água e Sedimentos, máx. (2)	% volume	MB 37 e MB294	D95 e D473	2,0	2,0	2,0	2,0
Ponto de Fulgor, mín.	°C	MB 48	D93	66	66	66	66
Densidade 20/4°C		NBR 7148/ NBR 14065	D1298/ D4052	Anotar	Anotar	Anotar	Anotar
Ponto de Fluidez Superior, máx.	°C	NBR 11349	D97	(3)	(3)		
Vanádio, máx.	mg/kg		D5863/ D5708	200	200	200	200

Observações:

- (1) Todos os limites especificados são valores absolutos de acordo com a norma ASTM E 29.
(2) É reportado como teor de água e sedimentos a soma dos resultados dos ensaios de água por destilação e sedimentos por extração. Uma dedução no volume fornecido deverá ser feita para toda a água e sedimentos que exceder a 1% vol..
(3) O ponto de fluidez superior deverá ser, no máximo, igual ao indicado na tabela II.
(4) A comercialização de óleos combustíveis com viscosidades e teores de enxofre diferentes dos indicados nesta tabela deve atender ao disposto no artigo 4º desta Portaria.

Tabela II - Ponto de Fluidez Superior, °C

Unidades da Federação	Dez., Jan., Fev., Mar.	Abr., Out., Nov.	Mai., Jun., Jul., Ago., Set.
DF-GO-MG-ES-RJ	27	24	21
SP-MS	24	21	18
PR-SC-RS	21	18	15
demais regiões	27	27	24

(D.O.U. Executivo, de 03.05.99 – Pág. 16)

ANEXO D - FORMULAÇÕES DO MÉTODO DE DIXON

- Organizar os dados : do menor até o maior (1 = menor valor H = maior valor)
- Fazer o cálculo do critério de Dixon, conforme a tabela abaixo :

H	Teste Estatístico	
	para o menor resultado (Qm)	para o maior resultado (QM)
3 a 7	$Q_{10} = \frac{Z(2) - Z(1)}{Z(H) - Z(1)}$ e	$\frac{Z(H) - Z(H - 1)}{Z(H) - Z(1)}$
8 a 12	$Q_{11} = \frac{Z(2) - Z(1)}{Z(H - 1) - Z(1)}$ e	$\frac{Z(H) - Z(H - 1)}{Z(H) - Z(2)}$
13 ou mais	$Q_{22} = \frac{Z(3) - Z(1)}{Z(H - 2) - Z(1)}$ e	$\frac{Z(H) - Z(H - 2)}{Z(H) - Z(3)}$

- Z = valor do resultado na ordem H, por exemplo: Z(1) equivale ao valor do menor resultado (ou seja, do primeiro resultado em ordem numérica crescente).
- Z(H) = valor do maior resultado em ordem numérica crescente de h valores.
- Z(H-1) = valor do penúltimo resultado da série de h em ordem numérica crescente.
- QM = Q para o maior valor.
- Qm = Q para o menor valor.

E ainda:

- Os valores críticos deste teste estatístico encontram-se na Tabela abaixo;
- Se $D_{calc} < D_{tab} 5\%$, o valor não é rejeitado;
- Se $D_{tab} 1\% > D_{calc} > D_{tab} 5\%$, o valor é considerado suspeito ou estranho;

- Se $D_{calc} > D_{tab} 1\%$, o valor é considerado disperso.

Valores críticos para o Teste de Dixon

H	5%	1%
3	0,970	0,994
4	0,820	0,926
5	0,710	0,821
6	0,628	0,740
7	0,569	0,680
8	0,608	0,717
9	0,564	0,672
10	0,530	0,635
11	0,502	0,605
12	0,479	0,579
13	0,611	0,697
14	0,586	0,670
15	0,565	0,647
16	0,546	0,627
17	0,529	0,610
18	0,514	0,594
19	0,501	0,580
20	0,489	0,567
21	0,478	0,555
22	0,468	0,544
23	0,459	0,535
24	0,451	0,526
25	0,443	0,517
26	0,436	0,510
27	0,429	0,502
28	0,423	0,495
29	0,417	0,489
30	0,412	0,483

ANEXO E - FORMULAÇÕES DO MÉTODO DE STUDENT

➤ O valor t – *student* calculado é dado pela fórmula:

$$t = \frac{\bar{X}}{\sqrt{\frac{s^2}{n}}}$$

Onde: \bar{X} : média; s^2 = variância e N : número de observações.

O próximo passo é recorrer à tabela do *teste t – student* (Tabela abaixo) e com-para-se o valor do t calculado com o valor crítico da tabela em função de α com $n-1$ graus de liberdade.

Valores de *t-student* em níveis de 5% e 1% ($\alpha = 0,05$ a $0,01$) de probabilidade.

Grau de liberdade	5% ($\alpha=0,05$)	1% ($\alpha=0,01$)
1	12,71	63,66
2	4,30	9,92
3	3,18	5,84
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
6	2,45	3,71
7	2,36	3,50
8	2,31	3,36
9	2,26	3,25
10	2,23	3,17
11	2,20	3,11
12	2,18	3,06
13	2,16	3,01
14	2,14	2,98
15	2,13	2,95
16	2,12	2,92
17	2,11	2,90
18	2,10	2,88
19	2,09	2,86
20	2,09	2,84
25	2,06	2,79
30	2,04	2,75
50	2,01	2,68
100	1,98	2,63
500	1,96	2,59
∞	1,96	2,58

O valor de t obtido será comparado com o valor tabelado para o número de graus de liberdade correspondente e para os coeficientes de confiança desejado, como $(1 - \alpha) = 0,99$, $(1 - \alpha) = 0,95$, ou outro.

Se o valor de t calculado for maior do que o tabelado, por exemplo, para $(1 - \alpha) = 0,99$ a diferença será dita altamente significativa. Se estiver entre $(1 - \alpha) = 0,99$ e $(1 - \alpha) = 0,95$, a diferença será dita significativa. Se finalmente, o valor for menor do que o tabelado para $(1 - \alpha) = 0,95$ a diferença não é significativa, portanto estará próxima de zero e, assim desprezível, com margem de erro de 0,05.