UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL EM ÓLEO DIESEL EMPREGANDO A TITRIMETRIA

Luana Castilho Neves

RIO DE JANEIRO

2012

AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL EM ÓLEO DIESEL EMPREGANDO A TITRIMETRIA

Luana Castilho Neves

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica)

Orientador:
Prof. D.Sc. Donato A. Gomes Aranda

Rio de Janeiro

Setembro/2012

Avaliação do Método Analítico para Quantificação do Teor de Biodiesel em Óleo Diesel Empregando a Titrimetria

Luana Castilho Neves

Orientador: Dr. Donato A. Gomes Aranda

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica).

Aprovada por: _____

Prof. D.Sc. Donato A. Gomes Aranda (Presidente)

_____

Prof. D.Sc. Luiz Antônio D'Ávila

_____

Prof. D.Sc. Roseli Martins de Souza

_____

Prof. D.Sc. Nelson César Chaves Pinto Furtado

Rio de Janeiro, 06 de setembro de 2012.

Dedico este trabalho,

Aos meus pais, Mário e Arlene, ao meu irmão Rômulo, minha cunhada Ana e minha querida sobrinha Amanda.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela vida.

Aos meus pais, Arlene e Mário, que estabeleceram a base para minha formação através de amor, bons exemplos, boa educação, dedicação e apoio em todas as etapas da minha vida.

A minha tia Aline, por desempenhar um papel de avó para mim, que admiro como pessoa, porque incentiva, respeita, adverte, ouve e cuida. Ensinou-me a ter fé, é tolerante e paciente, sabendo a hora certa de dizer as palavras certas.

Ao meu orientador, Donato Aranda, pela orientação neste trabalho.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia pela infraestrutura e, principalmente, ao Maurício Henriques, Álvaro Barreto e Elizabeth Figueiredo por me concederem autorização para ingressar no mestrado.

A Carla Cristina pelas dicas ao longo do mestrado.

A equipe LACOL, principalmente, a Izabella, Monique, Deise, Danielle, Amanda, Diana e Kátia que se tornaram mais que colegas de trabalho. Um agradecimento especial à Camila Lopes pelo apoio e incentivo.

A todos os meus amigos por serem tão importantes para mim, que desempenham muito bem o papel de “amigos de todas as horas”, e apesar da minha ausência, sempre fizeram questão de me deixar claro que quando eu precisasse estariam presentes para me incentivar e torcer por mim. Em especial a Telma Fagundes e Flávia Baía, pela amizade inigualável.

“Todo efeito tem uma causa. Todo efeito inteligente tem uma causa inteligente. O poder da causa inteligente está na razão da grandeza do efeito.”

Allan Kardec

RESUMO

AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL EM ÓLEO DIESEL EMPREGANDO A TITRIMETRIA

LUANA CASTILHO NEVES

Orientador: DSc. Donato A. Gomes Aranda

Resumo de Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ**,** como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências de Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Um método patenteado para determinação do teor de biodiesel em misturas com óleo diesel, baseado no índice de saponificação e titulação colorimétrica, foi avaliado, visando desenvolvimento de uma técnica de baixo custo e de fácil execução. O mesmo foi avaliado em uma faixa de concentração de 3 a 25% v/v, através dos parâmetros de precisão, tendência, faixa de trabalho e robustez. Foi também realizada uma comparação com o método de referência, baseado na espectrometria no infravermelho, especificado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Os resultados demonstraram que o método avaliado se mostrou robusto quanto à variação da matéria-prima, preciso e exato, na quantificação de concentrações médias e altas de biodiesel, porém para baixas concentrações mostrou melhores resultados e muito próximos ao método de referência, quando utilizada a titulação potenciométrica. O método proposto possibilitou a quantificação de biodiesel nas misturas com óleo diesel na faixa de 3 a 7% v/v com erros relativos de 2,21%, quanto utilizada a titulação potenciométrica. Na faixa de 15 a 25 % v/v o erro médio relativo foi inferior a 2%, quando utilizada a titulação colorimétrica.

Palavras-chave: Biodiesel, quantificação, titrimetria.

ABSTRACT

EVALUATION OF ANALYTICAL METHOD FOR QUANTIFICATION OF THE BIODIESEL CONTENT IN DIESEL USING TITRIMETRY

LUANA CASTILHO NEVES

Orientador: DSc. Donato A. Gomes Aranda

Abstract de Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ**,** como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências de Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

A proprietary method for determination of biodiesel blended with diesel fuel, based on the saponification number and colorimetric titration was evaluated in order to develop a technique for low cost and easy implementation. It was evaluated in a concentration range 3-25% v/v, through precision, trend, strength and working range. It was also carried out a comparison with the reference method based on infrared spectroscopy specified by the Brazilian regulatory agency. The results showed that the method the evaluated robust as the precedence of biodiesel, precise and accurate in the quantification of medium and high concentrations of biodiesel, but for low concentrations showed the best results and very close to the reference method, when using the potentiometric titration. The method allowed for the quantification of biodiesel in mixtures with diesel oil in the range 3-7% v/v with 2.21% of relative errors, as used potentiometric titration. In the range of 15 to 25% v/v on the average error was lower than 2% when used colorimetric titration.

Keywords: Biodiesel, quantification, titrimetry

SUMÁRIO

RESUMO. VII

ABSTRACT VIII

SUMÁRIO IX

ÍNDICE DE FIGURAS XII

INDICE DE TABELAS XIII

ÍNDICE DE EQUAÇÕES XV

ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIATURAS XVI

1 APRESENTAÇÃO 1

2 OBJETIVOS 4

2.1 OBJETIVO GERAL 4

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 4

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5

3.1 BIODIESEL 5

3.1.1 HISTÓRICO 5

3.1.2 ASPECTOS TÉCNICOS, AMBIENTAIS E SOCIOECONÔMICOS. 8

3.1.3 MATÉRIAS-PRIMAS 9

3.1.3.1 ÓLEOS VEGETAIS 9

3.1.3.2 RESÍDUOS 11

3.1.4 PROCESSOS DE OBTENÇÃO 11

3.1.5 CARACTERIZAÇÃO E CONTROLE DA QUALIDADE 14

3.2 DIESEL 17

3.2.1 COMPOSIÇÃO, OBTENÇÃO E PROPRIEDADES. 17

3.2.2 CARACTERIZAÇÃO E CONTROLE DA QUALIDADE 18

3.3 TEOR DE BIODIESEL 21

3.3.1 TÉCNICAS DE MEDIDA DO TEOR DE BIODIESEL EM ÓLEO DIESEL 21

3.3.1.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO 22

3.4 TITRIMETRIA 24

3.5 PATENTE - PI1004178-8 A2 27

3.6 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO MÉTODO ANALÍTICO 29

3.6.1 LINEARIDADE 29

3.6.2 FAIXA DE TRABALHO 30

3.6.3 SELETIVIDADE 30

3.6.4 SENSIBILIDADE 30

3.6.5 LIMITE DE DETECÇÃO (LD) 31

3.6.6 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ) 31

3.6.7 ROBUSTEZ 32

3.6.8 PRECISÃO 33

3.6.9 REPETITIVIDADE 33

3.6.10 REPRODUTIVIDADE 33

3.6.11 PRECISÃO INTERMEDIÁRIA 34

3.6.12 EXATIDÃO 34

4 MATERIAIS E MÉTODOS 35

4.1 MATERIAIS 35

4.2 FORMULAÇÃO DAS MISTURAS 36

4.3 TEOR DE BIODIESEL 37

4.3.2 MÉTODO 2 - TITULAÇÃO COLORIMÉTRICA 39

4.3.3 MÉTODO 3 - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA (APRIMORAMENTO) 42

4.3.4 ÍNDICE DE ACIDEZ 43

4.4 PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO MÉTODO TITRIMÉTRICO 44

4.4.1 PRECISÃO 45

4.4.2 TENDÊNCIA/RECUPERAÇÃO 45

4.4.3 ROBUSTEZ 46

4.4.4 FAIXA DE TRABALHO 46

4.4.5 AVALIAÇÃO DO MÉTODO – CRITÉRIOS DE ACEITAÇÃO 47

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 49

5.1 QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL ATRAVÉS DA ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO 49

5.2 QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL ATRAVÉS DA TITRIMETRIA 52
5.2.1 ÍNDICE DE ACIDEZ..... 52
5.2.2 TEOR DE BIODIESEL – MÉTODO 2..... 52
5.3 PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO MÉTODO 2 57
5.3.1 PRECISÃO 57
5.3.2 TENDÊNCIA/RECUPERAÇÃO..... 59
5.3.3 ROBUSTEZ 61
5.3.4 FAIXA DE TRABALHO 62
5.3.5 COMPARAÇÃO DA PRECISÃO ENTRE MÉTODOS 1 E 2. 63
5.3.6 AVALIAÇÃO DO MÉTODO 2 64
5.4 MÉTODO 3 - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA..... 65
5.5 PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO MÉTODO 3 67
5.5.1 PRECISÃO E TENDÊNCIA..... 67
5.5.2 COMPARAÇÃO DE PRECISÃO ENTRE OS MÉTODOS 1, 2 E 3. 69
5.5.3 AVALIAÇÃO DO MÉTODO 3 71
6 CONCLUSÃO 72
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolução das vendas nacionais dos principais derivados de petróleo (ANP, 2012) 1

Figura 2. Não conformidade do óleo diesel B (MME, 2012). 2

Figura 3. Evolução na produção de biodiesel (MME, 2012). 7

Figura 4. Produção de biodiesel mundial (MME, 2011). 8

Figura 5. Estruturas dos Triglicerídeos (KNOTHE *et al*., 2005).. 9

Figura 6. Estruturas dos ácidos palmítico (1) e oléico (2) (KNOTHE, 2006). 10

Figura 7. Evolução da participação das matérias-primas para produção de biodiesel (ANP, 2012)... 10

Figura 8. Reação de transesterificação (LÔBO e FERREIRA, 2009). 12

Figura 9. Reação de esterificação (KNOTHE, 2006). 14

Figura 10. Comparação entre as estruturas do hexadecano (diesel) (a) com palmitato de etila (biodiesel) (b)..... 23

Figura 11. Reação de saponificação de triglicerídeo (SOLOMONS, 2001)..... 26

Figura 12. Reação de saponificação de éster (SOLOMONS, 2001) 28

Figura 13. Robustez (LEITE, F., 2008) 33

Figura 14. Amostras de misturas formuladas com óleo diesel e biodiesel 36

Figura 15. Técnicas para quantificação do teor de biodiesel..... 37

Figura 16. Espectrofotômetro de infravermelho. 38

Figura 17. Titulador Pontenciométrico. 43

Figura 18. Curva de calibração analítica para quantificação do teor de biodiesel por espectrometria de infravermelho..... 49

Figura 19. Espectros, na faixa de 1800 a 1700 cm^{-}1, referentes ao óleo diesel A e algumas misturas diesel/biodiesel analisadas..... 50

Figura 20. Titulação Colorimétrica..... 53

Figura 21. Titulação Potenciométrica..... 66

Figura 22. Curva de titulação da amostra de óleo diesel com 5% v/v de biodiesel..... 66

INDICE DE TABELAS

Tabela 1. Especificação do biodiesel (B100) (RESOLUÇÃO ANP N° 14, 2012). 15

Tabela 2. Ponto de entupimento de Filtro a Frio, especificação biodiesel (B100). 16

Tabela 3. Especificação dos óleos diesel S10, S50, S500 e S1800 (RESOLUÇÃO ANP N° 65, 2011). 19

Tabela 4. Ponto de entupimento de Filtro a Frio, especificação diesel. 20

Tabela 5. Listagem de reagentes e solventes. 35

Tabela 6. Listagem das amostras ensaiadas. 37

Tabela 7. Diluição das amostras para análise em espectrômetro de infravermelho. 39

Tabela 8. Tamanho da amostra para índice de saponificação (ABNT NBR 14854, 2007). 41

Tabela 9. Modificações propostas no método analítico para determinação do teor de biodiesel. 41

Tabela 10. Parâmetros pertinentes para cada tipo de ensaio. 44

Tabela 11. Critérios de aceitação. 47

Tabela 12. Resultados da quantificação do teor de biodiesel pelo método 1. 51

Tabela 13. Erro relativo na quantificação do teor de biodiesel do método. 51

Tabela 14. Índice de acidez das amostras. 52

Tabela 15. Resultados para o Teor de biodiesel com tempo de refluxo de 30 minutos. 53

Tabela 16. Teor de biodiesel para tempos de refluxo de 60 e 90 minutos. 54

Tabela 17. Teste ANOVA para avaliação da variação do tempo de refluxo. 54

Tabela 18. Diferenças de volume do titulante referentes ao branco e amostra. 55

Tabela 19. Índice de saponificação. 55

Tabela 20. Teor de biodiesel obtido através da variação do tamanho da amostra. 56

Tabela 21. Teste ANOVA para variação do tamanho da amostra. 56

Tabela 22. Variáveis adotadas para avaliação do método 2. 57

Tabela 23. Avaliação da precisão através da repetitividade. 57

Tabela 24. Análise da precisão através de resultados em triplicata. 58

Tabela 25. Avaliação da precisão através da precisão intermediária. 59

Tabela 26. Avaliação da tendência. 60

Tabela 27. Resultados do erro relativo para avaliação da tendência. 61

Tabela 28. Resultado da robustez variando as matérias-primas de biodiesel. 61

Tabela 29. Teste ANOVA para avaliação da robustez. 62

Tabela 30. Determinação do limite de quantificação. 62

Tabela 31. Comparação entre o método 1 e 2. 63

Tabela 32. Avaliação dos métodos 1 e 2 através do erro relativo. 64

Tabela 33. Resultados da quantificação do teor de biodiesel através do método 3. 67

Tabela 34. Avaliação da precisão através da repetitividade para o método 3. 68

Tabela 35. Avaliação da tendência para o método 3. 68

Tabela 36. Avaliação do erro relativo para o método 3. 69

Tabela 37. Comparação entre método 2 e 3. 70

Tabela 38. Comparação entre os métodos 1, 2 e 3. 70

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1. Índice de saponificação.....26

Equação 2. Teor de Biodiesel (% m/m).....28

Equação 3. Seletividade..... 30

Equação 4. Limite de detecção..... 31

Equação 5. Limite de quantificação.....32

Equação 6. Teor de Biodiesel (%v/v).....40

Equação 7. Erro relativo.....42

Equação 8. Desvio padrão relativo.....42

Equação 9. Tendência.....46

Equação 10. Teste G.....48

ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT NBR: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

B100: Biodiesel puro

CENPES: Centro de Pesquisa Leopoldo Américo Miguez de Mello

CG: Cromatografia Gasosa

CGAR-EM: Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas

CNPE: Conselho Nacional de Política Energética

Diesel A: diesel sem adição de biodiesel

DPR: Desvio Padrão Relativo

ER: Erro Relativo

FT – IR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier)

IC: Intervalo de Confiança

INT: Instituto Nacional de Tecnologia

IV: Infravermelho

MME: Ministério de Minas e Energia

NC: Não Conformidades

PNPB: Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

PETROBRÁS: Petróleo Brasileiro S/A

PLS: Mínimos Quadrados Parciais

PCA: Análise de Componentes Principais

NOx: Óxidos nitrogenados

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

S: desvio padrão

SOx: Óxidos sulfurados

TB: Teor de Biodiesel

UV: Ultra Violeta

1 APRESENTAÇÃO

A maior parte da demanda de energia veicular provém de fontes não renováveis. Como pode ser evidenciado na figura 1, o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil e sabe-se que a combustão do mesmo, como também de outros derivados, contribuem de maneira significativa para a poluição do ar e o aumento do efeito estufa com emissões de compostos sulfurados, nitrogenados, CO_2 e CO (GHASSAN *et al.*, 2003). Diante disto, existe uma preocupação mundial para aumento da participação dos combustíveis de fontes renováveis, uma vez que os mesmos reduzem a emissão de poluentes na atmosfera.

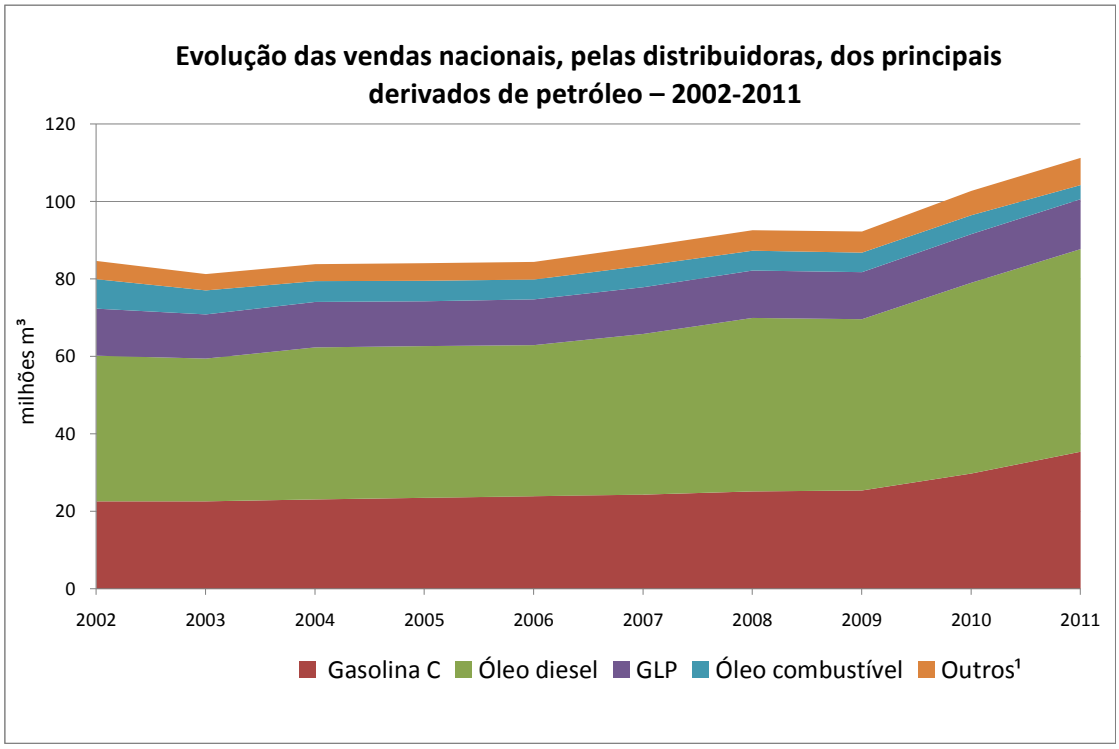

Figura 1. Evolução das vendas nacionais dos principais derivados de petróleo (ANP, 2012)

No Brasil, o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) no ano de 2004, inseriu o biodiesel na matriz energética nacional. Sua comercialização está amparada no marco regulatório composto por atos legais que definem percentuais de mistura do biodiesel ao diesel. A ANP, órgão regulamentador de derivados de petróleo e combustíveis no Brasil, determinou que

no período de 2005 a 2007 o biodiesel fosse utilizado de forma facultativa misturado ao óleo diesel mineral na proporção máxima de 2% de biodiesel para 98% de diesel. Porém, em janeiro de 2008, sua adição ao óleo diesel nesta proporção passou a ser obrigatória. Em julho do mesmo ano, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), através da Resolução 02/2008, determinou o uso do diesel com a adição de 3% de biodiesel ao diesel (CNPE, 2008). Hoje o percentual mínimo está fixado em 5% de biodiesel no diesel, com perspectivas de crescimento deste percentual para os próximos anos.

Um dos desafios do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel no Brasil, certamente é o combate à adulteração, sendo assim a caracterização e controle da qualidade são fatores extremamente importantes para o sucesso e a plena aceitação de qualquer programa de produção e uso desse biocombustível (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

A análise da qualidade do diesel vendido em postos de todo o país aponta como uma das não conformidades, a falta de biodiesel no diesel que chega ao consumidor. Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em março de 2012, o teor de biodiesel representou 0,6% do total de não conformidades identificadas (MME, 2012). A figura 2 apresenta um gráfico das não conformidades (NC) identificadas no óleo diesel no período de 2005 a março de 2012.

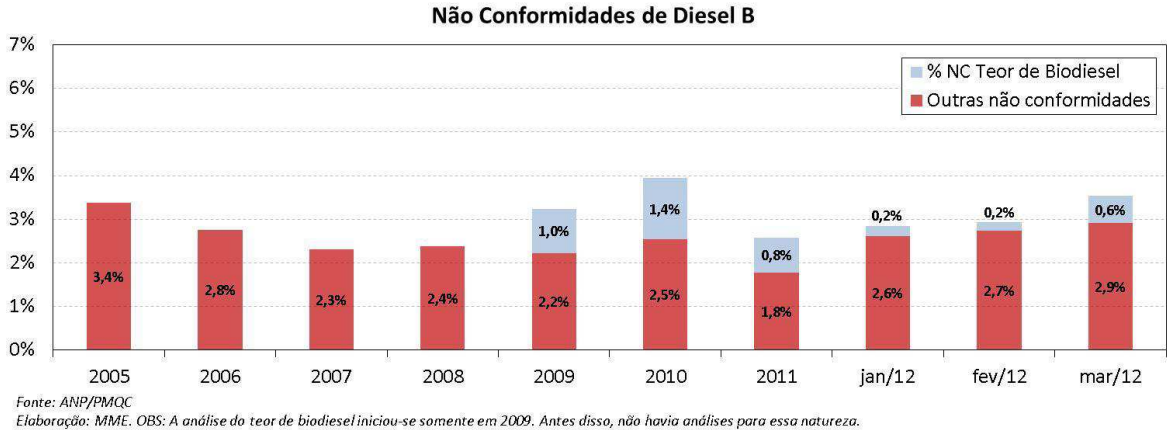

Figura 2. Não conformidade do óleo diesel B (MME, 2012).

Os laboratórios de controle de qualidade de combustíveis líquidos para atenderem a todos os ensaios especificados nas Resoluções da ANP, necessitam da aquisição de equipamentos de alto custo, como cromatográfos a gás e líquido,

medidores de lubricidade, tituladores coulométricos e potenciométricos, espectrofotômetros de ultravioleta, emissão ótica e infravermelho, entre outros.

É de grande dificuldade para os laboratórios ligados a órgãos públicos, como o Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do Instituto Nacional de Tecnologia, terem recursos suficientes para aquisição, manutenção desses equipamentos, calibração e compra de consumíveis, estando assim capacitados à prestação de serviços técnicos para garantir o controle da qualidade dos combustíveis comercializados no território nacional.

O teor de biodiesel misturado ao diesel pode ser detectado por cromatografia e espectroscopia RMN e análise por infravermelho (FARIA *et al.,* 2007; KNOTHE, 2001b).

A técnica aprovada pela ANP para análise do teor de biodiesel no diesel é a espectrometria no infravermelho. Embora o método apresente bons resultados, visando reduzir os custos nas análises para controle da qualidade do diesel, torna-se importante o estudo e desenvolvimento de outras técnicas de quantificação da concentração de biodiesel no diesel, principalmente técnicas de fácil execução, que utilizem reagentes de baixo custo e requeiram conhecimentos básicos em química.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho consiste em avaliar um método alternativo, baseado na titrimetria, que reduza os custos com equipamentos e material para determinar teor de biodiesel no óleo diesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar algumas modificações nas variáveis;
- Investigar parâmetros de desempenho;
- Comparar os resultados obtidos com os da técnica atualmente presente na especificação da ANP;
- Avaliar o método através da titulação potenciométrica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

3.1.1 Histórico

Diante da crescente preocupação mundial com o impacto ambiental decorrente do uso de combustíveis de origem fóssil, que contribuem para emissão de gases poluentes e causadores do efeito estufa, atualmente os países buscam aumentar a participação, em suas matrizes energéticas, de combustíveis oriundos das fontes renováveis.

O uso da biomassa como fonte renovável e sustentável de energia, diversifica a matriz energética, além de reduzir a poluição ambiental, uma vez que permite a obtenção de energia sem recorrer à queima de combustíveis fósseis e consequentemente reduz a emissão de resíduos poluentes na atmosfera (BARRETO e COIMBRA*,* 2006).

Vale ressaltar que em 1970 a biomassa tinha participação majoritária na matriz energética brasileira, que foi reduzida com a introdução de recursos energéticos derivados do petróleo. Desde a 1ª crise do petróleo ficou evidente a necessidade de substituir gradativamente seus derivados por produtos de origem renovável, em específicos oriundos de biomassa. Porém, as crises do petróleo não foram suficientes para a manutenção das políticas governamentais preocupadas com a sustentabilidade dos combustíveis renováveis (BARRETO e COIMBRA*,* 2006).

Hoje, se destaca a reversão desse cenário com o aumento da participação das fontes renováveis e a tendência de diversificação da matriz energética brasileira, a qual deve atender às expectativas dos vários agentes envolvidos: produtores de biocombustíveis, exploradores e refinadores de petróleo, distribuidores de combustíveis, indústria automobilística, consumidores, governo e a sociedade como um todo.

O uso de combustíveis produzidos a partir da biomassa possui um futuro promissor como alternativa à queima de diesel, que dentre os combustíveis fósseis derivados do petróleo é o que mais se sobressai no panorama do consumo brasileiro (ANP, 2012). O biocombustível que vem se destacando mundialmente como alternativa viável é o biodiesel, face às suas características combustíveis adequadas

ao uso em motores diesel e estacionário (BARRETO e COIMBRA, 2006; KNOTHE, *et al.,* 2006).

Diante destas constatações, o governo federal resolveu investir nas pesquisas para substituição do óleo diesel por óleos vegetais. Diversos projetos e pesquisas foram apresentados, impulsionados quando o Conselho Nacional de Energia instituiu o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos de 1980 (BARRETO, 1982).

A possibilidade do uso de combustíveis derivados de fontes renováveis, como os óleos vegetais, tem sido considerada desde o início do uso de motores do ciclo diesel. Na década de 20, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) já estudava e testava combustíveis alternativos e renováveis (BARRETO, 1982).

As pesquisas demonstraram que apesar de parecer favorável pelo ponto de vista energético, o uso direto de óleos vegetais e/ou misturas de óleos são considerados insatisfatórios e não práticos, tanto para motores de injeção direta como indireta, movidos a diesel. As causas estão atribuídas a algumas características específicas, como a viscosidade elevada, acentuada formação de resíduo de carbono e baixa volatilidade (GHESTI, 2006).

Na busca por alternativas para modificar as propriedades mais problemáticas dos óleos vegetais, um grande número de estudos foram conduzidos a fim de desenvolver processos para transformação destes óleos em combustíveis líquidos, como a transesterificação, esterificação e o craqueamento catalítico. Com isto, foi obtido um derivado, o biodiesel, com propriedades físico-químicas, tais como a viscosidade e densidade, mais próximas as dos combustíveis líquidos usados nos motores de ciclo diesel (DANTAS, 2006; KNOTHE, 2001a; SUAREZ e MENEGHETTI, 2007). Além dos óleos vegetais, o biodiesel também pode ser obtido a partir de qualquer fonte de ácidos graxos e neste sentido, podem ser citados, a gordura animal e óleos residuais, como os utilizados em frituras e matérias graxas de esgoto.

Em 2004, surgiu no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que contempla a substituição parcial do óleo diesel estimulando o uso decrescente do petróleo, a fixação do homem no campo, pela distribuição de oportunidades no agronegócio, e reduzindo os níveis de poluentes nas emissões dos motores diesel (KNOTHE *et al.,* 2006).

Então, após um período de aproximadamente 20 anos, em que ocorreram evoluções nos motores, todas voltadas para o uso exclusivo de óleo diesel, as pesquisas voltaram a acontecer, e assim, diante da atualização dos resultados obtidos no passado, foi autorizada a adição de 2 %v/v de biodiesel e criado um cronograma para obrigatoriedade da adição crescente até os atuais 5%v/v (KNOTHE *et al.*, 2006; CNPE, 2008).

A ANP em conjunto com Ministério de Minas e Energia lança mensalmente boletins avaliando a qualidade dos combustíveis líquidos automotivos brasileiros. De acordo com a edição de janeiro de 2012 do Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, o Brasil se tornou o maior consumidor de biodiesel durante 2011, apresentando um crescimento de 8% na produção quando comparado com o ano de 2010. A figura 3 apresenta a evolução da produção de biodiesel durante os anos de 2008 a 2011 (MME, 2012).

Já a capacidade instalada das usinas de biodiesel aumentou 33% e a produção 49%, entre 2009 e 2010, conforme o Anuário Estatístico de 2011 do Setor de Petróleo e Gás Natural da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2011).

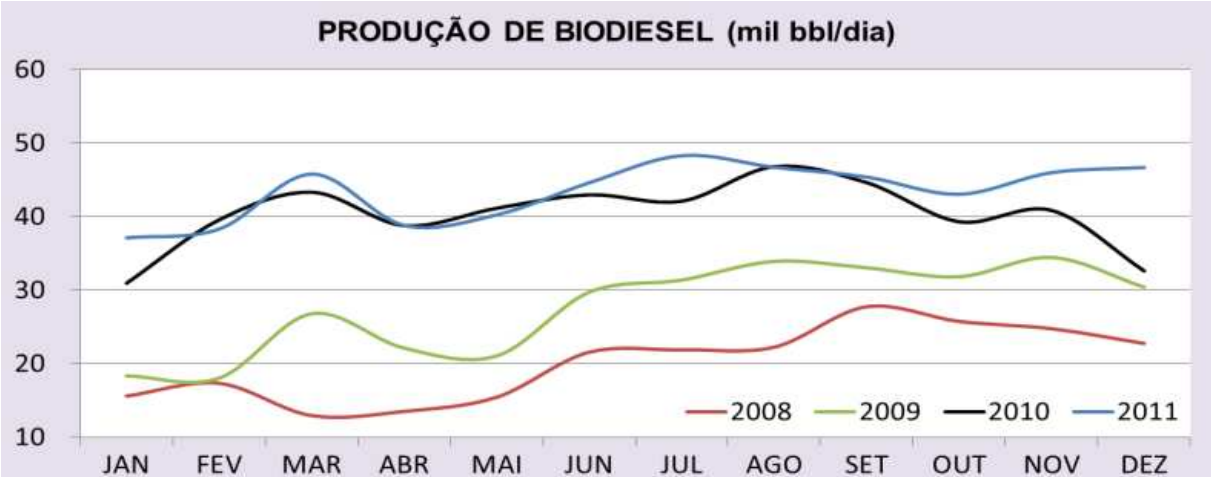

Figura 3. Evolução na produção de biodiesel (MME, 2012).

Como apresentado na figura 4, quando comparado com os outros países, o Brasil após seis anos do lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel se consolidou como o segundo maior produtor de biodiesel no ano de 2010 (MME, 2011).

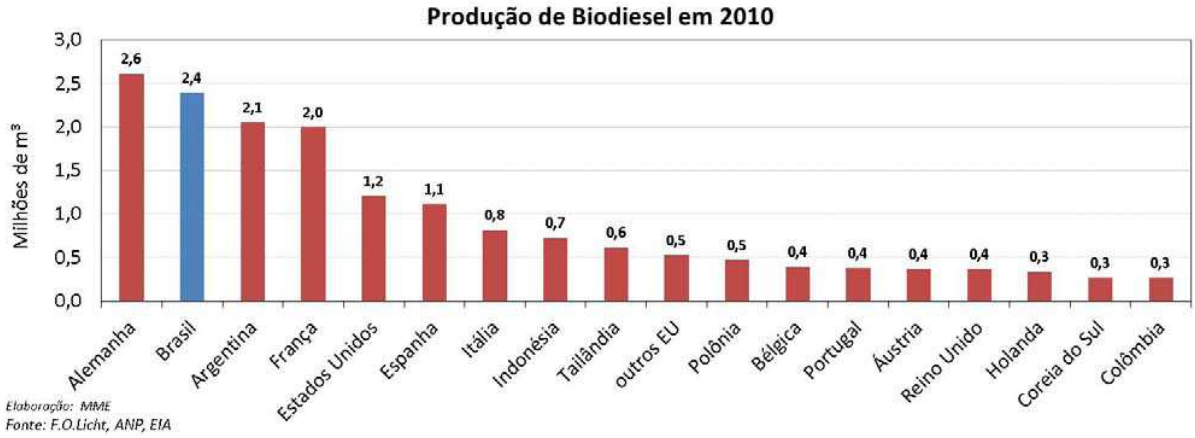

Figura 4. Produção de biodiesel mundial (MME, 2011).

3.1.2 Aspectos técnicos, ambientais e socioeconômicos.

De acordo com a Resolução ANP N° 14 de 2012, o biod iesel é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal (RESOLUÇÃO ANP N°14, 2012).

Dentre as suas vantagens ambientais, com seu uso em motores de combustão interna, está a redução de emissão de grande parte dos poluentes gerados (SANTOS *et al.*, 2004), como monóxido de carbono – CO, materiais particulados e dióxidos de enxofre – SO_2. Segundo o Biodieselbr Online (2010), nos Estados Unidos, os combustíveis consumidos por automóveis e caminhões são responsáveis pela emissão de 67% do monóxido de carbono - CO, 41% dos óxidos de nitrogênio - NOx, 23% dos materiais particulados e 5% do dióxido de enxofre - SO_2. O biodiesel não contém quantidade significativa de enxofre, então sua mistura ao diesel em 5% promove uma redução de 0,65% nas emissões de enxofre e de material particulado. Apesar dessas vantagens, há um aumento de emissão de NOx (TAT; VAN GERPEN; WANG, 2007).

O biodiesel permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o CO_2 é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor (BIODIESELBR ONLINE, 2010).

Além dos aspectos ambientais, a viabilidade da produção de biodiesel no Brasil é reforçada pelos inúmeros benefícios sociais que esta pode gerar como promover o desenvolvimento, ampliar o mercado de trabalho e valorizar os recursos energéticos (KNOTHE *et al.,* 2006).

3.1.3 Matérias-primas

3.1.3.1 Óleos vegetais

Os óleos vegetais e gorduras são constituídos por triglicerídeos (figura 5) compostos de ácidos graxos saturados e insaturados. Além da presença do grupamento funcional do tipo éster, os óleos vegetais possuem peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel (KNOTHE *et al.,* 2006; REDÁ e CARNEIRO, 2007; MARQUES *et al.*, 2008).

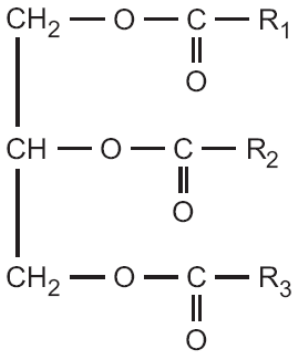

Figura 5. Estruturas dos Triglicerídeos (KNOTHE *et al*., 2006).

Conforme a espécie oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são encontradas e estão relacionadas às proporções dos diferentes ácidos graxos presentes na estrutura do triglicerídeo, à sua natureza e à presença da quantidade de componentes menores, como ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis e água (RITTNER, 2002; MARQUES *et al.*, 2008). Alguns exemplos de ácidos graxos predominantes nos óleos vegetais são: ácidos palmítico (1) e oléico (2) apresentados na figura 6.

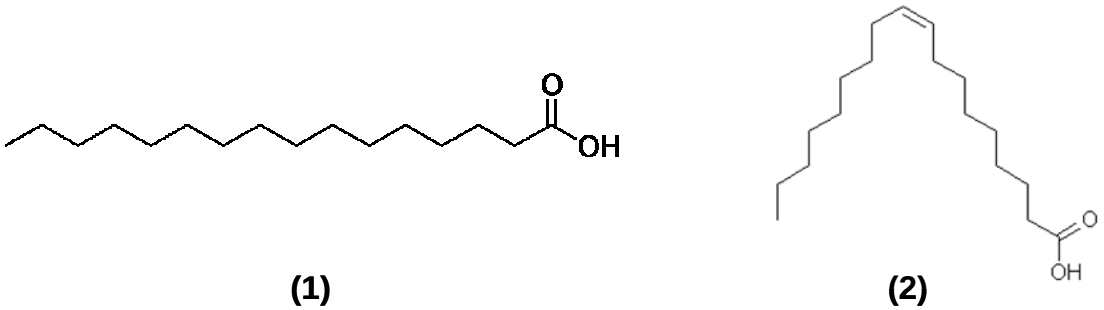

Figura 6. Estruturas dos ácidos palmítico (1) e oléico (2) (KNOTHE *et al.*, 2006).

Entre várias oleaginosas de que se têm conhecimento na literatura, as que apresentam um alto teor de óleo na semente, são mais favoráveis para produção de biodiesel. Dentre estas, podemos destacar as sementes oleaginosas de soja, amendoim, girassol e algodão (TEIXEIRA, 2005).

Já em relação à seleção de óleos vegetais com potencial para a produção de biodiesel, existem os semi-secativos, que necessitam ser mais bem investigados quanto à sua instabilidade à oxidação, que determina o uso de aditivos antioxidantes, e não secativos (COIMBRA, 2007), que necessitam de redução da temperatura de ponto de névoa e fluidez de modo a possibilitar a obtenção do biodiesel com baixo ponto de entupimento (PARK *et al.,* 2008). A figura 7 mostra evolução da participação das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.

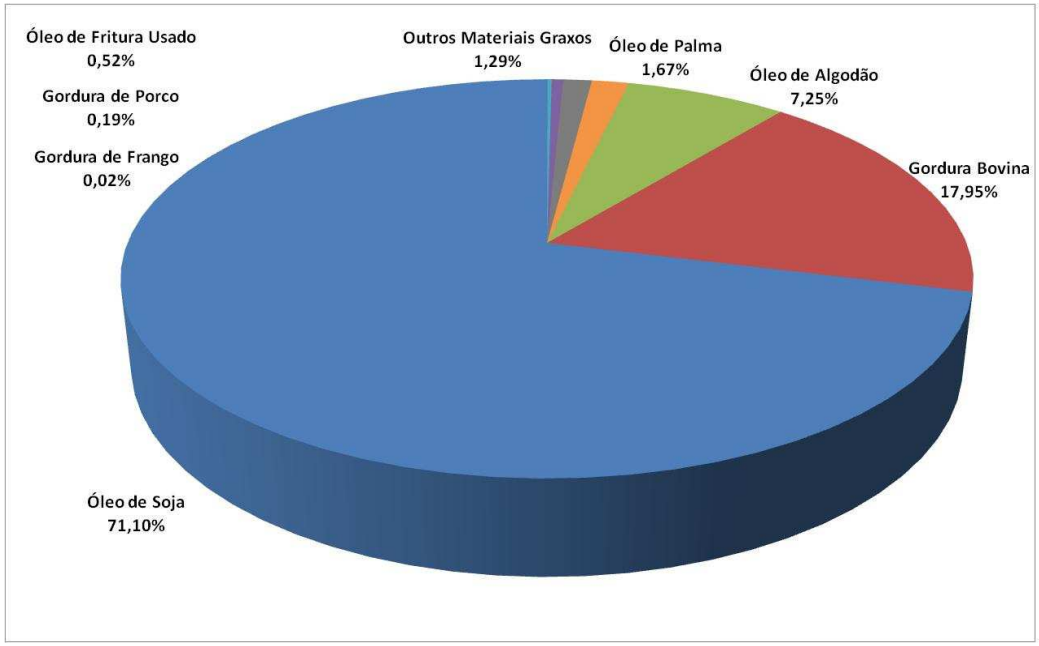

Figura 7. Evolução da participação das matérias-primas para produção de biodiesel (ANP, 2012).

3.1.3.2 Resíduos

O biodiesel tem-se tornado mais atrativo recentemente por causa de seus benefícios ambientais. O preço do biodiesel, entretanto, é o obstáculo principal à sua comercialização. O maior custo refere-se a matéria-prima, ou seja, aos óleos vegetais empregados. No sentido de reduzir estes custos de produção, passou-se a investigar a possibilidade do uso de gorduras animais, óleos de fritura e matérias graxas de esgoto, entre outras matérias graxas residuais, que são tradicionalmente mais baratas do que os óleos vegetais (ARANDA *et al.*, 2003).

Estes resíduos apresentam propriedades diferentes dos óleos vegetais, como o alto teor de ácidos graxos saturados, no caso da gordura animal, que determinam o aumento nas temperaturas de ponto de névoa, fluidez e entupimento a frio, que podem acarretar problemas na estocagem e transferência do produto, pela solidificação do mesmo quando produzido nas regiões mais frias do país.

3.1.4 Processos de obtenção

Os métodos para produção de biodiesel podem se diferenciar na escolha da matéria-prima e das suas vias de obtenção, as quais podem ser a transesterificação de triglicerídeos de origem vegetal ou animal, esterificação de ácidos graxos e o craqueamento térmico de óleos e gorduras.

Industrialmente, a transesterificação, também conhecida como alcoólise, é o método mais utilizado para obtenção de biodiesel. Este processo é conduzido na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos, onde os triglicerídeos são convertidos a ésteres de ácidos graxos e glicerina, através da reação com alcoóis de cadeia curta. Vários mecanismos têm sido propostos para tentar explicar o que acontece durante cada etapa da reação (TAPANES; ARANDA; CARNEIRO, 2008). A reação geral de transesterificação é apresentada na figura 8.

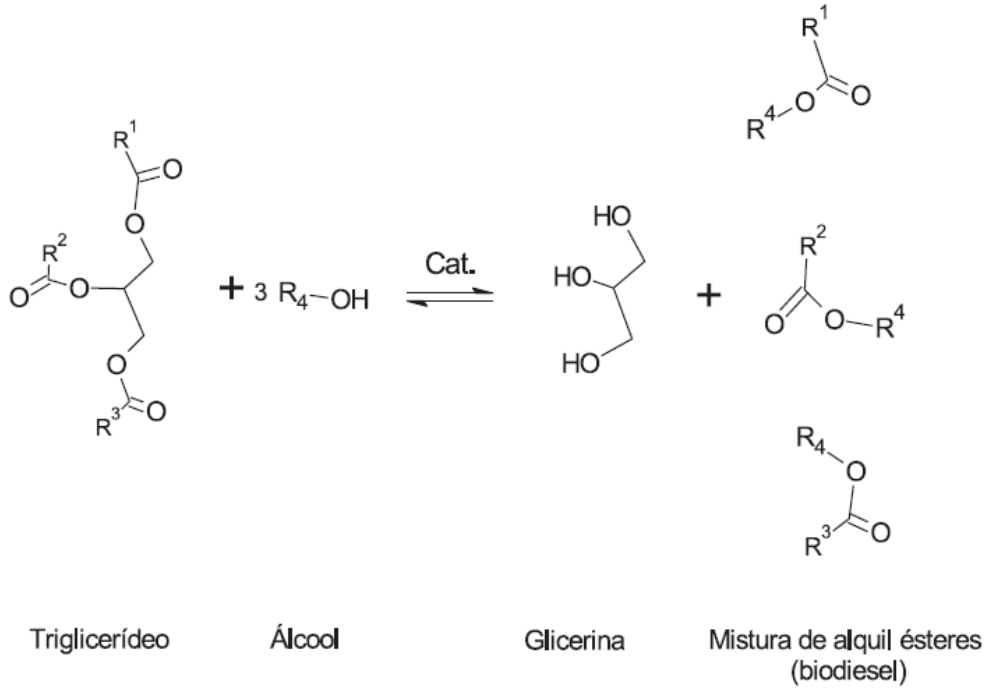

Figura 8. Reação de transesterificação (LÔBO e FERREIRA, 2009).

Como dito anteriormente, os alcoóis empregados na transesterficação de óleos e gorduras são os de cadeias curtas, dentre estes os mais utilizados são o metanol e etanol. O metanol é o mais aplicado em escala comercial, e esta preferência está associada à sua polaridade, que facilita o processo de separação entre os ésteres e a glicerina, além da maior reatividade, implicando em menor tempo e temperatura de reação (CANDEIA, 2008).

No entanto, o etanol é considerado menos tóxico e pode ser obtido de fontes renováveis, além de produzir um biodiesel com maior número de cetano. Para o Brasil seria de grande valia a utilização do etanol ao invés do metanol no processo de obtenção do biodiesel, devido a sua suficiência em etanol, já que possui grande área disponível para produção de cana de açúcar (PENTEADO, 2007).

Com relação ao tipo de catalisador, os homogêneos, por exemplo, os básicos, são bastante efetivos, pois as reações na presença desses catalisadores são rápidas e com excelentes rendimentos (MOUZINHO *et al*., 2007). Os hidróxidos de sódio e potássio apresentam rendimentos satisfatórios e menor custo, sendo os mais empregados industrialmente (LÔBO e FERREIRA, 2009).

No entanto, os catalisadores homogêneos apresentam alguns inconvenientes, como:

a) A permanência do catalisador na mistura dos produtos da reação, dificultando sua remoção na separação dos produtos;

b) A ocorrência da reação de saponificação dos triglicerídeos, diminuindo o rendimento dos ésteres graxos obtidos;

c) Impossibilidade de reciclagem e geração de grande quantidade de rejeito;

d) Dificuldade da recuperação da glicerina;

e) A presença de água e ácidos graxos consome o catalisador interferindo no rendimento da reação.

Para solucionar esses problemas, tem sido investigada nos últimos anos, a substituição desses catalisadores homogêneos por heterogêneos nos processos de transesterificação catalítica (CARVALHO *et al.,* 2005; KUTKOSKI *et al.,* 2008). Os catalisadores heterogêneos apresentam vantagens significativas como:

a) A obtenção de uma fração de glicerina mais pura, tornando o processo mais barato;

b) Redução no número de etapas de purificação

c) Possibilidade de reutilização dos catalisadores

Após o processo de transesterificação, a massa reacional é constituída de duas fases separáveis por decantação ou centrifugação. A fase menos densa é composta de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, dependendo da natureza do álcool adotado, e dos resíduos de catalisador e do álcool empregado em excesso. Já a fase mais densa é composta de glicerina bruta, álcool e impurezas provenientes da matéria-prima. A etapa de purificação dos ésteres, consiste basicamente na separação da glicerina, evaporação do excesso de álcool e lavagem ácida para a neutralização de resíduos de catalisador, seguida pela etapa de secagem, obtendo como produto final, o biodiesel (GERIS *et al.,* 2007). O co-produto da reação, a glicerina, após ser devidamente purificado, poderá ser reaproveitado, por exemplo, em indústrias farmacêuticas e de cosméticos (MOTA; SILVA; GONÇALVEZ, 2009).

A transesterificação básica requer matérias-primas com baixo percentual de ácidos graxos livres e que sejam isentas de água para evitar a formação de sabão (RAMADHAS *et al.,* 2005). Quando a acidez dos óleos ou gorduras é elevada, o método mais viável para conversão desses triglicerídeos é através da esterificação. Os principais fatores que influenciam a esterificação são o excesso de álcool e o uso de catalisadores. Estes aceleram os limites da conversão com aumento do rendimento. Porém, a corrosão de equipamentos é uma das desvantagens na utilização de ácidos minerais como catalisadores.

No sentido de resolver os problemas associados a esse processo, existem também estudos para o desenvolvimento de catalisadores ácidos heterogêneos para obtenção de biodiesel por esterificação de ácidos graxos (CARVALHO *et al.,* 2005). A reação de esterificação pode ser observada na figura 9.

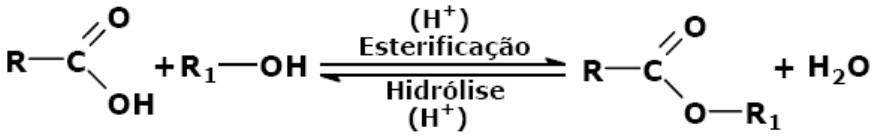

Figura 9. Reação de esterificação (KNOTHE *et al.,* 2006).

O craqueamento térmico ou pirólise é a modificação química causada pela aplicação de energia térmica e também pode ser um método aplicado para obtenção de biodiesel. Nesta reação através do aquecimento a temperaturas acima de 350ºC, ocorre a quebra da molécula dos triglicerídeos gerando moléculas menores de ésteres de ácidos graxos e frações de alcanos e alcenos. Para alterar a seletividade dos produtos da pirólise de triglicerídeos, estratégias têm sido estudadas, como a variação da temperatura e utilização de catalisadores heterogêneos (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

3.1.5 Caracterização e controle da qualidade

O biodiesel para ser comercializado deverá atender a especificação estabelecida pela agência regulamentadora, ANP. Atualmente, a Resolução ANP n° 014 de 11 de maio de 2012 apresenta a especificação para o biodiesel comercializado no território nacional.

Para garantir a qualidade do biodiesel e sucesso na sua comercialização são empregados diversos métodos analíticos para determinação de contaminantes provenientes da matéria-prima, avaliação do processo produtivo, segurança no manuseio e transporte, estocagem e desempenho do combustível. Os métodos analíticos, presentes na especificação do biodiesel, são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Especificação do biodiesel (B100) (RESOLUÇÃO ANP N°14, 2012).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-	-
Massa especifica a 20ºC	Kg/m^3	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40ºC	mm^2/s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	380	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN ISO12662
Ponto de fulgor, mín.	ºC	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15342	-	EN 14103
Resíduo de carbono	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50ºC, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	**Tabela 2**	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol Livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol Total, máx.	% massa	0,25	15344 15908	6584	EN 14105
Monoacilglicerol, máx	% massa	0,80	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol, máx	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751

Tabela 2. Ponto de entupimento de Filtro a Frio, especificação biodiesel (B100).

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, ºC											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP-MG-MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF-MT-ES-RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR-SC-RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Dentre os parâmetros presentes na especificação do biodiesel encontram-se os oriundos da especificação do diesel e outros provenientes de análises dos óleos vegetais.

Como exemplos de parâmetros oriundos da especificação do diesel estão o número de cetano e a viscosidade cinemática a 40ºC. Este último é um parâmetro dos combustíveis de suma importância, principalmente nos motores de ciclo diesel, já que tem influência diretamente no desempenho do sistema de bombeamento e injeção (MACHADO, 2008).

O biodiesel pode conter contaminantes em quantidades elevadas devido ao processo aplicado ser incompleto e/ou purificação insuficiente. Como contaminantes podem ser citados: monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, glicerina livre, água, sedimentos e contaminantes inorgânicos.

O teor de cinzas sulfatadas determina a quantidade de contaminantes inorgânicos, que caracterizam a presença de catalisador residual e/ou elementos inorgânicos oriundos de um óleo não degomado (LÔBO e FERREIRA, 2009).

A presença de água tem efeitos negativos, podendo promover o desgaste dos componentes do sistema de injeção, uma vez que reduz a lubricidade. Além deste fator, pode promover a hidrólise do biodiesel, resultando em ácidos graxos livres. Estes últimos são quantificados através do índice de acidez. A determinação da estabilidade oxidativa, que está associada ao número de insaturações presentes nos ésteres, é de suma importância, pois a oxidação dos compostos presentes no biodiesel levam a formação de materiais insolúveis que ocasionam entupimento no sistema de injeção dos motores. Vale ressaltar que altas temperaturas e exposição ao ar são fatores que favorecem a degradação oxidativa do biodiesel (LÔBO e FERREIRA, 2009).

O ponto de entupimento determina a característica do biodiesel se solidificar as baixas temperaturas e varia de acordo com a matéria-prima utilizada na produção do biodiesel. A predominância de ésteres de ácido graxo saturados limita a aplicabilidade do combustível em regiões de clima frio, uma vez que a solidificação destes desfavorece o seu uso. No entanto, existem aditivos que evitam tais problemas.

3.2 DIESEL

3.2.1 Composição, obtenção e propriedades.

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo de faixa de destilação entre 300 ºC e 420 ºC, sendo constituído basicamente por hidrocarbonetos saturados (parafínicos), insaturados (olefínicos) e aromáticos. Alguns compostos presentes no diesel, além de apresentarem carbono e hidrogênio, apresentam também enxofre e nitrogênio. É um produto inflamável, volátil e com odor forte característico.

O óleo diesel é formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos de diferentes correntes como gasóleo, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes de diversas etapas de processamento do petróleo bruto (SILVA, 1997). A composição do óleo diesel influi diretamente no seu desempenho e para tal, deve apresentar características como:

- Qualidade de ignição, de maneira que a combustão se inicie o mais rápido, após a injeção;
- Proporcionar queima limpa e completa, produzindo o mínimo de resíduos, depósitos e cinzas;
- Ser facilmente atomizável de forma a se ter boa mistura com o ar;
- Escoar perfeitamente em baixas temperaturas;
- Não conter água e sedimentos, os quais ocasionariam a interrupção do fluxo de combustível nos cilindros;
- Proporcionar segurança e facilidade no manuseio e estocagem.

De acordo com a Resolução ANP Nº 65 de 16 de dezembro de 2011, os diferentes tipos de diesel automotivo são classificados como:

Óleo diesel A: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel.

Óleo diesel B: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, com adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

As seguintes nomenclaturas são atribuídas aos óleos diesel A e B. diferenciados basicamente pelos teores máximos de enxofre:

- S10: combustíveis com teor de enxofre, máximo de 10mg/kg;
- S50: combustíveis com teor de enxofre, máximo de 50mg/kg;
- S500: combustíveis com teor de enxofre, máximo de 500mg/kg;
- S1800: combustíveis com teor de enxofre, máximo de 1800mg/kg.

Além destes citados acima, também é comercializado o óleo diesel marítimo produzido exclusivamente para utilização em motores de embarcações marítimas. Vale ressaltar que na Resolução ANP nº 58 de 10 de maio de 2011 foi regulamentado o uso experimental de biodiesel em misturas com óleo diesel marítimo.

3.2.2 Caracterização e controle da qualidade

O Diesel comercializado no Brasil deve atender às especificações estabelecidas na Resolução ANP nº 65 de dezembro de 2011 (tabela 3 e 4).

Como é sabido todo Diesel comercializado no território nacional deve conter 5% de biodiesel, por isso vale ressaltar que o monitoramento das propriedades do biodiesel é de suma importância para que as misturas diesel/biodiesel atendam a especificação do diesel.

Tabela 3. Especificação dos óleos diesel S10, S50, S500 e S1800 (RESOLUÇÃO ANP N° 65, 2011).

CARACTERISTICA	UNIDADE	LIMITE				METODO	
		TIPO				ABNT	ASTM/EN
		S10	S50	S500	S1800		
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas				14954	D4176
Cor	-	(1)		Vermelho		Visual	
Cor ASTM, máx.	-	3,0				NBR 14483	D1500
Teor de biodiesel	% vol.	Legislação vigente				NBR 15568	EN 14078
Enxofre total, máx.	% vol.	10	50	500	1800	14533	D2622 D5453 D7039 D7212 D7220 D2622 D4294 D5453
Destilação							
10% vol. recuperados	ºC	180,0 (min)	Anotar			NBR 9619	D86
50% vol. recuperados		245,0 a 295,0	245,0 a 310,0				
85% vol. recuperados		-	-	360,0	370,0		
90% vol. recuperados		-	360,0	Anotar	Anotar		
95% vol. recuperados		370,0		-			
Massa especifica a 20ºC	Kg/m3	820 a 850		820 a 865	820 a 880	NBR 7148 NBR 14065	D1298 D4052
Ponto Fulgor, mín.	ºC	38,0				NBR 7974 NBR 14598	D56 D93 D3828
Viscosidade a 40ºC, máx.	Mm2/s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0			NBR 10441	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	**Tabela 4**				NBR 14747	D6371
Número de cetano, mín.	-	46	42	42		-	D613 D4737 D6890 D7170
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	%massa	0,25				NBR 14318	D524
Cinzas, Max.	%massa	0,010				NBR 9842	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50ºC, máx.	-	1				NBR14359	D130
Água, máx.	mg/Kg	200	Anotar	-	-	NBR 11348	D6304
Contaminação, máx.	mg/Kg	24	Anotar	-		EN 12662	
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,05				NBR 14647	D1796
Estabilidade à oxidação, máx.	mg/ml	2,5	Anotar	-	-	-	D2274 D5304
Índice de neutralização, máx.	mg KOH/g	Anotar		-	-	NBR 14248	D974
Lubricidade, máx.(11)	Mícron	520 460				-	D6079 ISO 12156
Condutividade elétrica, mín.	P S/m	25	-	-	-	-	D2624 D4308

(1) Coloração entre incolor e o amarelado, podendo o B apresentar-se ligeiramente alterado para a tonalidade marrom e alaranjada.

Tabela 4. Ponto de entupimento de Filtro a Frio, especificação diesel.

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, ºC											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP-MG-MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO/DF-MT-ES-RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	5	10	12	12
PR-SC-RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10

A maioria das propriedades do óleo diesel está relacionada com a estrutura molecular dos seus componentes, e sua qualidade pode sofrer alteração conforme a distribuição balanceada dos mesmos. Dentre estas propriedades estão o ponto de entupimento de filtro a frio, viscosidade cinemática e massa específica.

O óleo diesel é composto por uma série de hidrocarbonetos leves, médios e pesados. A distribuição balanceada desses componentes é de suma importância, uma vez que o motor ciclo diesel é baseado na ignição através da compressão do combustível na presença de ar aquecido. Por isso, a especificação prevê valores máximos de temperatura para os 10%, 50% e 90% do recuperado na destilação à pressão atmosférica (SANTOS, 2004; REIS *et al.,* 1999).

O número de cetano também é um parâmetro dependente da estrutura dos componentes presentes no óleo diesel, e está associado à facilidade do combustível entrar em ignição. Por esse motivo deve ser mantido em níveis adequados, sendo o valor mínimo do número de cetano, estabelecido na especificação, de 42 para óleos diesel S50, S500 e S1800, e 46 para diesel S10 (PARENTE, 2003).

O ponto de fulgor de um combustível também é decorrente do tamanho das cadeias, indicando a menor temperatura que os vapores se inflamam. Trata-se de uma característica primordialmente relacionada a segurança na produção, transporte, armazenagem e utilização. Logo, quanto maior o ponto de fulgor maior será a segurança em todas estas etapas.

Os teores de resíduo de carbono estão relacionados à tendência de formação de depósitos nas câmaras de combustão, e não está só associado com a composição do combustível, mas também a presença de contaminantes. Este último é determinado pelo ensaio de teor de água e sedimentos.

3.3 TEOR DE BIODIESEL

3.3.1 Técnicas de medida do teor de biodiesel em óleo diesel

A literatura relata que dentre os métodos analíticos que podem ser utilizados para identificação e quantificação de compostos destacam-se a Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (CGAR-EM), a Espectrometria na Região do Infravermelho (IV) e do Ultravioleta (UV) e a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) (PIMENTEL *et al.,* 2006; RENAN *et al.,* 2006; FARIA *et al.,* 2007; MONTEIRO *et al.,* 2009).

Como utilização de uma técnica cromatográfica, pode ser citado o acompanhamento da conversão dos triglicerídeos na reação de transesterificação para produção de biodiesel. Já se tratando da quantificação do teor de biodiesel em óleo diesel, os métodos cromatográficos são menos apropriados, porque o diesel é formado de uma mistura de hidrocarbonetos, o que acarreta mais dificuldades nas interpretações dos cromatogramas gerados, devido ao grande número de picos gerados (KNOTHE, 2001b). Para esta quantificação, são mais apropriados os métodos espectroscópicos, uma vez que a interpretação é mais simples, além de apresentarem menor custo.

Faria *et al.,* 2007 desenvolveram uma metodologia para quantificação de misturas diesel/biodiesel por cromatrografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CGAR-EM). Esta técnica foi desenvolvida para biodiesel oriundo de óleos ricos em ácido linoléico. Foi estudada uma faixa de concentração que variou de 250 a 2500 mg/L de linoleato de metila. Os autores ressaltaram que a metodologia pode ser ampliada para a leitura em biodiesel obtido a partir de outros óleos vegetais.

Monteiro *et al.,* 2009 utilizaram Ressonância Magnética Nuclear para quantificar biodiesel metílico, proveniente de diferentes matérias primas no diesel. Os autores concluiram que a técnica é adequada para determinar as concentrações de biodiesel em misturas com diesel, permitindo a quantificação do teor de biodiesel nas diferentes matrizes de biodiesel utilizadas.

A espectrometria no infravermelho é a técnica aprovada pela ANP para a determinação do teor de biodiesel, porém alguns pesquisadores consideram o método vigente de alto custo e que necessita de recursos humanos especializados na técnica de análise multivariada. Por isso, existem vários estudos para o

desenvolvimento de métodos alternativos para quantificar a concentração de biodiesel no diesel (RENAN *et al.,* 2006).

A espectrometria no ultravioleta tem sido considerada como uma alternativa para esta quantificação. Renan *et al.,* 2006 utilizaram um método baseado no teste do ácido hidroxâmico, onde a determinação da concentração de biodiesel no diesel na faixa de 0% a 5% foi obtida através de reações ácido hidroxâmico com os ésteres, formando um complexo colorido. O complexo formado é extraído em hexano e a solução resultante é analisada em espectrofotômetro Ultravioleta. Segundo os autores, este método é de fácil execução, necessitando apenas de reagentes e conhecimentos básicos de química. Ressaltaram também que o método é aplicado a qualquer éster de ácido graxo.

Caires *et al.,* 2012 fizeram uso da espectrometria de fluorescência para quantificar a fração de teor de biodiesel em óleo diesel. Foi avaliado se o método apresentava como fator limitante a determinação de biodiesel produzido por diferentes matérias-primas. Os autores relataram que os espectros de fluorescência para as amostras estudadas apresentaram semelhança, demonstrando que o método proposto pode ser aplicado, já que o mesmo se mostrou sensível permitindo a quantificação de biodiesel sem preparação prévia da amostra.

A quantificação do teor de biodiesel baseado na massa específica ou ponto de fulgor foi avaliada através da construção de uma curva de calibração que relaciona os valores experimentais da massa específica ou do ponto de fulgor com valores teóricos de biodiesel na mistura. O autor ressalta que só é possível a quantificação por este método quando se tem conhecimento da matéria-prima do biodiesel (FOLQUENIN, 2008).

3.3.1.1 Determinação do teor de biodiesel por Espectrometria no Infravermelho

O diesel e o biodiesel apresentam funções químicas distintas, sendo assim seus espectros de infravermelho contêm bandas distintas. A Figura 10 apresenta uma comparação entre as estruturas do cetano (diesel) e éster (biodiesel), respectivamente.

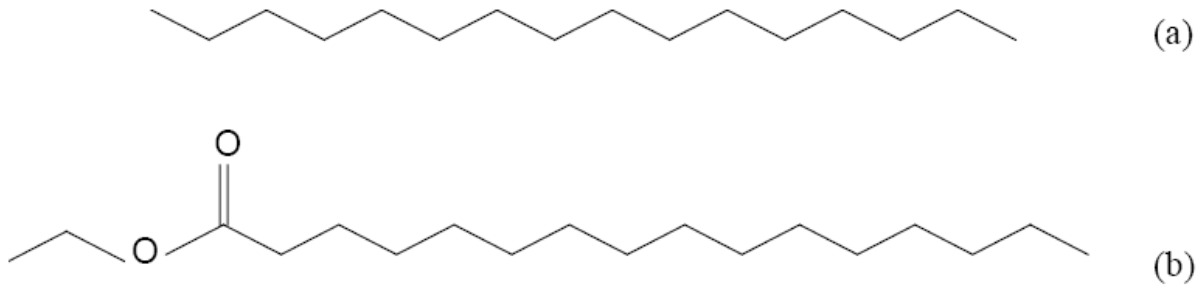

Figura 10. Comparação das estruturas do hexadecano (diesel) (a) com o palmitato de etila (biodiesel) (b)

A espectrometria no infravermelho mede a transição ocorrida entre estados vibracionais, quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho tendo os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações, frequências e intensidades de absorção distintas. Através desta técnica, pode-se estabelecer uma relação entre a quantidade de radiação absorvida, em comprimentos de onda específicos, e a concentração de soluções. Portanto, esta pode ser utilizada como método quantitativo e, para tal, é necessário possuir valores de referência através da construção de uma curva de calibração (SILVERSTEIN e WEBSTER, 1998).

Atualmente, são especificadas pela ANP as normas EN 14078 e ABNT NBR 15568 para determinação do teor de biodiesel no diesel. Estas utilizam a espectrometria no infravermelho como técnica analítica e se diferem quanto ao modelo estatístico utilizado. A norma ABNT NBR utiliza a calibração multivariada que é de grande valia, uma vez que os espectros dos óleos vegetais e de seus respectivos ésteres são muito semelhantes, gerando sinais sobrepostos (ZAGONEL e RAMOS, 2004). Pode ser citada como exemplo de técnica de calibração multivariada, a regressão por mínimos quadrados.

Monteiro et al., 2008 estudaram a determinação do teor de biodiesel por infravermelho médio, seguindo a norma EN 14078. Os resultados do estudo indicaram que as bandas situadas em 1747 cm^{-1} e 1606 cm^{-1} podem ser adequadas para os fins propostos, mostrando-se um método simples e rápido.

As concentrações das misturas diesel/biodiesel na faixa de 0,5 a 5% foram determinadas utilizando análise por infravermelho médio (GUARIEIRO; PINTO; RIBEIRO, 2008). Os autores concluíram que a utilização de IV médio é viável para quantificar o teor de biodiesel no diesel, nas misturas com concentrações superiores

a 0,1% de biodiesel. Porém uma curva específica deverá ser adotada para cada equipamento.

Estudos para determinar o percentual de biodiesel em misturas em diesel foram realizados utilizando as técnicas de PLS (Mínimos Quadrados Parciais) e PCA (Análise de Componentes Principais). Os autores concluíram que os modelos utilizados são adequados para a determinação da mistura diesel/biodiesel composto por ésteres metílicos derivados de diferentes matérias-primas (OLIVEIRA *et al.,* 2007; PIMENTEL *et al*., 2006).

Knothe, 2001b utilizou a espectrometria no infravermelho próximo e regressão PLS para determinação do teor de biodiesel em concentrações variando de 0% a 100% v/v. O autor ressaltou a diferença encontrada nos espectros do óleo de soja e seu respectivo éster metílico.

De Vasconcelos *et al.,* 2012 também avaliaram o uso da espectrometria no infravermelho próximo para quantificar misturas diesel/biodiesel adulteradas com óleo vegetal. Para tal o autor fez uso de diferentes caminhos óticos e, como técnicas de regressão o PLS e regressão linear múltipla (MLR). Através deste estudo foi observado que os melhores resultados obtidos foram quando utilizados caminhos óticos de 10 e 20 mm e MLR como técnica de regressão.

O uso simultâneo da espectrometria no infravermelho médio e próximo foi estudado para quantificação do teor de biodiesel. Para tal, as faixas espectrais foram separadas usando a técnica de PLS. Os autores observaram que o uso simultâneo das duas técnicas apresenta grande potencial para determinação do teor de biodiesel (GAYDOU, 2010).

3.4 TITRIMETRIA

A volumetria é usada para a realização de análises quantitativas há mais de 200 anos, e possuiu aplicação intensa e consagrada na indústria, além de outros laboratórios de rotina. Porém, a partir de 1970, os avanços tecnológicos contribuíram para as técnicas instrumentais e a análise quantitativa foi se enriquecendo com a introdução de métodos baseados no uso de instrumentos apropriados, mais complexos que os requeridos pela volumetria (TERRA, 2005). Nos dias de hoje a técnica clássica da volumetria, apesar de continuar em uso, não está presente com

um ritmo intenso nas pesquisas ou desenvolvimento de novas propostas. Assim, como muitos conceitos químicos foram consolidados com o desenvolvimento da volumetria, é inegável a relevância dos métodos volumétricos para a química analítica (OHLWEILER, 1982; BECK II, 1994; KING, 1997).

Os métodos volumétricos consistem na medição de volumes para quantificação da concentração de um constituinte (titulado) de uma amostra, a partir de uma reação, em solução, deste com um reagente de concentração conhecida (titulante). Este último é adicionado ao titulado até que a quantidade estequiométrica seja atingida. À medida que é realizada esta adição, ocorre uma variação no pH da solução, sendo possível construir um gráfico desta variação, ao qual se dá o nome de curva de titulação. O ponto em que a quantidade de titulante adicionado é igual a quantidade necessária para uma reação estequiométrica com o titulado, chama-se ponto de equivalência. O ponto final de uma titulação deve coincidir com o ponto de equivalência ou estar muito próximo dele. A diferença entre o ponto de equivalência e o ponto final é o chamado erro de titulação (OHLWEILER, 1982; BACCAN, 2001; TERRA, 2005).

No caso da titulação colorimétrica o ponto de equivalência é determinado baseado na mudança gradativa da coloração, em uma faixa de pH, de uma composto orgânico. Este é denominado indicador e é adicionado ao meio que se deseja determinar a concentração de um constituinte. A fenolftaleína é um indicador muito utilizado. Possui a zona de viragem, isto é, transição da mudança de coloração, entre pH 8,2 - 9,8, assumindo a forma incolor em meio ácido e rósea em meio alcalino (SKOOG, WEST, HOLLER, 1997). A determinação do ponto de equivalência, através da titulação colorimétrica, depende da acuidade visual do analista para distinguir a cor intermediária do indicador.

Já a titulação potenciométrica é baseada no potencial do eletrodo como indicador, que é medido em função do volume de titulante adicionado, sem necessitar a intervenção do operador para determinação do ponto de equivalência. Este é reconhecido através da mudança súbita do potencial, através de um gráfico das leituras do potencial contra o volume do titulante. Para tal, existem equipamentos que geram esses gráficos automaticamente, tornando a titulação potenciométrica mais precisa e exata.

O índice de saponificação é um exemplo de uma técnica de determinação baseada na titrimetria. Quando as moléculas de triglicerídeos são colocadas na

presença de soluções alcoólicas alcalinas a quente, ocorre uma reação com a formação de glicerol e sal de ácido graxo. Esses sais são chamados de sabões e a reação é denominada saponificação. Na figura 11 pode ser observada a reação de saponificação.

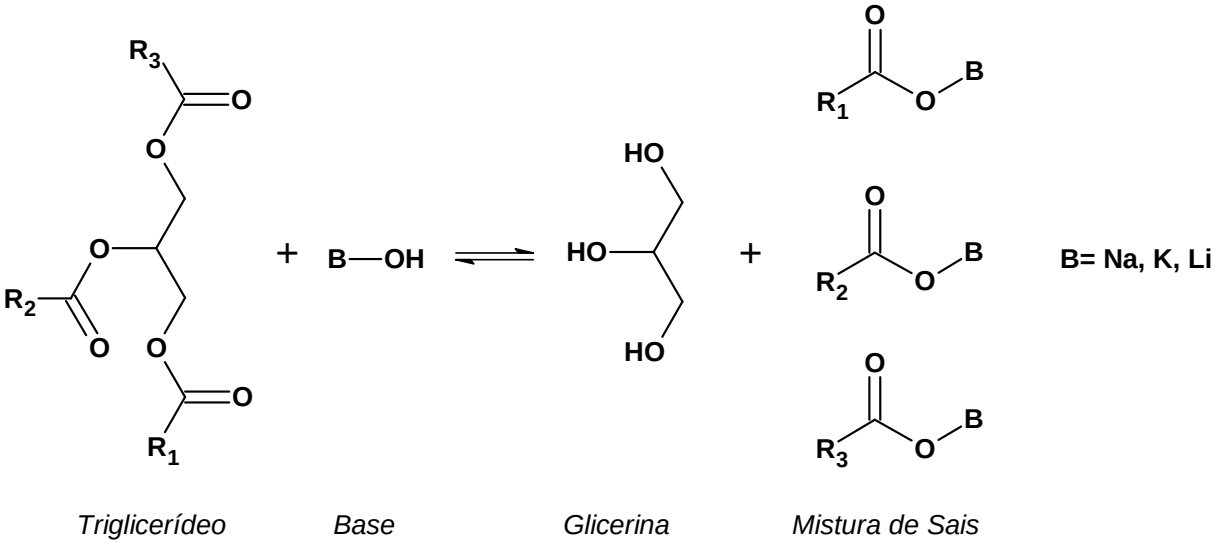

Figura 11. Reação de saponificação de triglicerídeo

O índice de saponificação é definido como a quantidade de hidróxido de potássio necessária para uma determinada quantidade de amostra ser saponificada. É expresso como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama da amostra. Segundo o método AOCS Cd 3-25, uma quantidade determinada de amostra é pesada e diluída em solução de hidróxido de potássio em etanol. A amostra é aquecida com refluxo em banho-maria para completa saponificação. Em seguida, esta solução é titulada com ácido clorídrico na presença do indicador fenolftaleína. Considerando-se o volume de ácido clorídrico (HCl) gasto, o índice de saponificação é calculado segundo a equação 1.

Equação 1:

Índice de saponificação = (Vb – Va) * M x 56,1 / ma

Onde:

Vb = volume de HCl gasto no branco, mL

Va = volume de HCl gasto na amostra, mL
M = concentração da solução de HCl em mol/L
ma = massa de amostra , g

A ABNT NBR 14854 descreve o procedimento para quantificação do número de saponificação para derivados de petróleo, onde uma massa conhecida de amostra é dissolvida em solvente adequado, e aquecida com uma quantidade conhecida de hidróxido de potássio. O excesso da base é titulado com solução ácida padronizada, calculando-se em seguida o número de saponificação de acordo com a equação 1 descrita neste item.

De acordo com a literatura, o índice de saponificação foi estudado para saponificação do éster palmitato de etila em hexano, onde foi avaliada esta reação através da interface água-solvente. Os autores relataram que o palmitato de etila, em hexano, é dificilmente transferido para água, porém em concentrações elevadas do éster, quando colocado na presença de hidróxido de sódio em água, um precipitado branco é formado, indicando a ocorrência da reação de saponificação na interface (FANG e JOOS, 1994).

Rossitto *et al.,* 2009 fizeram uso do índice de saponificação para acompanhar o rendimento da reação de transesterificação do biodiesel metílico de soja, onde constataram que o índice de saponificação mostrou resultados coerentes com a literatura, tornando-se uma forma viável para calcular o rendimento na formação dos ésteres (biodiesel).

Puhan *et al.,* 2009 estudaram uma forma de prever teoricamente, através de um modelo matemático, o índice de saponificação do biodiesel de acordo com sua composição, onde concluiram que os valores previstos deste índice para o biodiesel mostraram erros de previsão inferiores a 3,4% quando comparado com os dados da literatura.

3.5 PATENTE - PI1004178-8 A2

A presente patente baseia-se em utilizar o valor do índice de saponificação, o qual determina a fração da mistura biodiesel/diesel que pode reagir com hidróxido de potássio para formar o sal correspondente.

O hidróxido de potássio em meio alcoólico e a quente, saponifica os ésteres e neutraliza os ácidos. A quantidade deste reagente, consumida nestas condições está relacionada a um peso determinado de amostra e é um indicador quantitativo dos ésteres e dos ácidos livres presentes. O diesel mineral é formado de hidrocarbonetos, que são substâncias insaponificáveis. Sendo assim, o índice de saponificação pode ser utilizado para determinação do teor de biodiesel em misturas com óleo diesel através da saponificação dos ésteres presentes. Na figura 12 pode ser observada a reação de saponificação do éster (biodiesel).

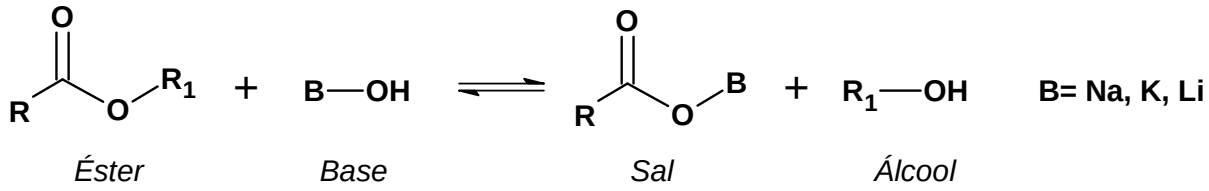

Figura 12. Reação de saponificação de éster (SOLOMONS, 2001)

A metodologia descrita parte do princípio que todo o éster (biodiesel) reagirá com o álcali (KOH, NaOH, LiOH ou outro) consumindo esse reagente que se encontra em excesso na reação. A partir da diferença do volume gasto no branco e na amostra, é possível saber a quantidade de números de mols de álcali consumidos. Baseado nesta quantidade é realizado o cálculo (equação 2) para determinação do teor de éster. Este último pode ser quantificado através da titulação colorimétrica ou potenciométrica.

Equação 2:

Teor de Biodiesel (% m/m) = {[(Vb – Va) * M * 56,1 / ma] – IA} PM / F * 10

Onde:
Vb = volume de HCl gasto no branco, mL
Va = volume de HCl gasto na amostra, mL
M = concentração da solução de HCl em mol/L
IA= índice de acidez, mgKOH/g
ma = massa de amostra , g

PM = peso molecular médio do éster
F = 56,1 para mono ésteres

3.6 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO MÉTODO ANALÍTICO

O desenvolvimento de um método analítico, adaptação ou implementação de um método conhecido, envolve processo de avaliação que estime sua eficiência na rotina do laboratório.

O INMETRO disponibiliza guias para o procedimento de validação de métodos analíticos como o documento INMETRO DOQ-CGCRE-008_ Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos, de julho de 2011. Este guia sugere uma linha a ser seguida, através de recomendações, porém deixa aos analistas a flexibilidade de adaptá-los de acordo com o método a ser utilizado.

Uma forma de assegurar a aplicabilidade e o alcance de um método, através de estudos experimentais, é estabelecendo os limites de parâmetros de qualidade das medidas instrumentais e a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos no seu processo, por meio de estimativas como: linearidade, precisão, seletividade, exatidão, robustez, limites de quantificação e detecção (BACCAN *et al.,* 1993; LEITE, 2008). Para tanto, de acordo com o guia ISO/IEC 17025, é importante ressaltar que todos os equipamentos e materiais devem apresentar-se devidamente calibrados e os analistas devem ser qualificados e adequadamente treinados.

3.6.1 Linearidade

É a capacidade de uma metodologia analítica demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado, ou seja, obter resultados na proporção direta com concentrações das substâncias em estudo. A linearidade é obtida por padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática (equação da regressão linear) usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real. O coeficiente de correlação linear (r) é frequentemente usado para indicar a adequabilidade da curva como modelo matemático. Um valor maior que

0,90 é usualmente requerido. Quando houver linearidade, os resultados devem ser analisados por métodos estatísticos apropriados como, por exemplo, o cálculo de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. Devem-se apresentar as curvas obtidas (experimental e a resultante do tratamento matemático), o coeficiente de correlação linear e o intercepto da reta (LEITE, 2008).

3.6.2 Faixa de trabalho

Quando se deseja determinar a faixa de trabalho, isto é, a faixa de concentrações do analito no qual o método será aplicado, é necessária uma escolha de uma faixa preliminar. Esta deverá abranger a faixa para qual o ensaio vai ser usado e, principalmente, a concentração do analito mais esperada que a amostra apresenta. (INMETRO, 2011).

3.6.3 Seletividade

O parâmetro de seletividade verifica se outros componentes possivelmente presentes na matriz podem interferir na quantificação do analito (INMETRO, 2011).

De acordo com a literatura uma maneira de avaliar este parâmetro quando não há a disponibilidade da matriz na ausência desses interferentes, é através da medição do analito por diferentes métodos, técnicas ou por meio de variações nas condições instrumentais (INMETRO, 2011).

3.6.4 Sensibilidade

A sensibilidade é a grandeza que determina a capacidade do método discriminar duas concentrações de analito próximas em amostras. Por definição, a sensibilidade analítica corresponde à inclinação da reta de calibração, dividida pelo desvio-padrão da amostra (LEITE, 2008; INMETRO, 2011). O cálculo para determinação da seletividade é apresentado na equação 3:

Equação 3:

$$M = (S - S_{bl}) / C$$

Onde:
M= sensibilidade da calibração;
S = Sinal analítico proveniente da amostra;
S_{bl} = Sinal analítico proveniente do branco da amostra;

3.6.5 Limite de detecção (LD)

Limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada, porém não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas. Pode ser determinado através da análise de soluções de concentrações conhecidas decrescentes, até o menor nível detectável. Recomenda-se que o LD seja três vezes superior ao limite do sistema (LEITE, 2008). Pode ser expresso pela equação 4:

Equação 4:

$$LD = X + t_{(n-1,\ 1-\alpha)}.S$$

Onde:
X é a média dos valores dos brancos da amostra (matriz sem adição do analito);
t é a distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança;
S é o desvio-padrão amostral dos brancos da amostra.

3.6.6 Limite de quantificação (LQ)

É a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas.

Uma forma de calcular o limite de quantificação é considerá-lo maior que o limite de detecção, sendo expresso pela seguinte equação 5:

Equação 5:

$$LQ = X + 5S$$

Onde:

X é a média dos valores experimentais do branco da amostra;
S é o desvio padrão

Dependendo da faixa de concentração com teores maiores do analito, como em casos onde a concentração do mesmo está na faixa entre 1 a 100% pode não ser necessária a determinação dos limites de detecção e quantificação (INMETRO, 2011).

3.6.7 Robustez

A robustez refere-se à sensibilidade do método apresentada nas mínimas variações que possam ocorrer quando este está sendo executado. Um método diz-se robusto se revelar praticamente insensível as variações, isto é, quanto maior a robustez do método, maior será a confiança em termos de precisão. A Figura 13 mostra como um método analítico pode ter robustez elevada ou frágil (LEITE, 2008).

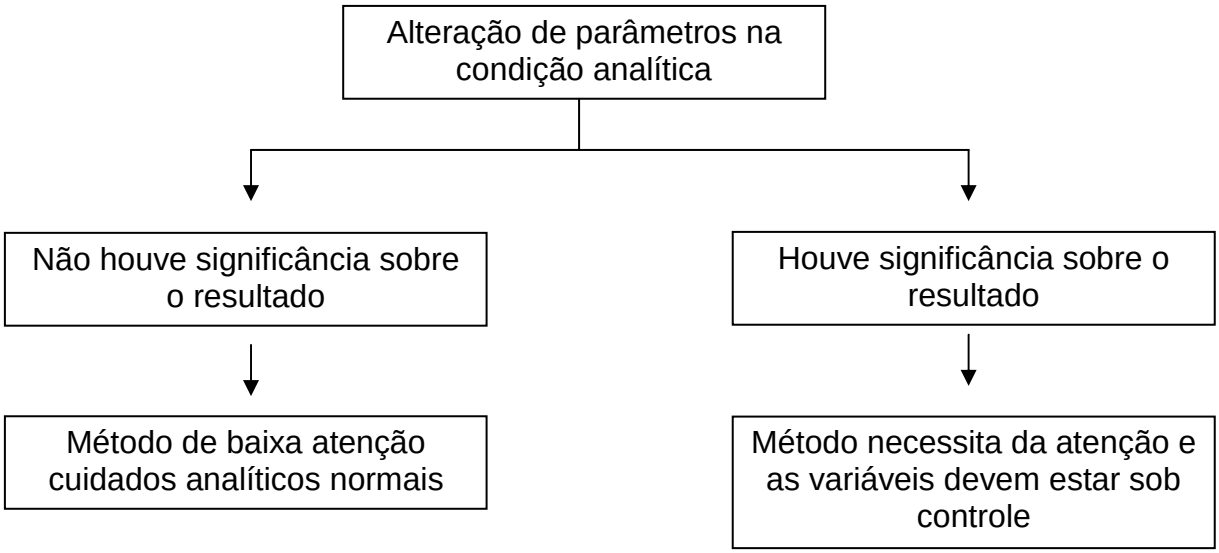

Figura 13. Robustez (LEITE, 2008).

3.6.8 Precisão

Precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostra, permitindo assim verificar a estabilidade da técnica, analista, amostra e/ou influências do ambiente sobre a análise. O teste de precisão pode avaliar os critérios de repetitividade, precisão intermediária e reprodutividade (LEITE, 2008).

3.6.9 Repetitividade

Repetitividade é o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas, efetuadas sob as mesmas condições de medição, isto é, mesmo procedimento, mesmo analista, mesma amostra, dentro de um curto período de tempo (LEITE, 2008).

3.6.10 Reprodutividade

Reprodutividade é o grau de concordância entre os resultados obtidos, em laboratórios distintos, para um mesmo processo e condições, isto é, como estudos comparativos. Pode também ser determinada para uma amostra analisada

utilizando, dentre outros, instrumentos diferentes, diferentes analistas e/ou diferentes momentos (LEITE, 2008).

3.6.11 Precisão intermediária

Precisão intermediária refere-se à concordância entre os resultados do mesmo laboratório, mas obtidos em dias diferentes, com analistas diferentes e/ou equipamentos diferentes (INMETRO, 2001; LEITE, 2008).

3.6.12 Exatidão

A exatidão de um método analítico é verificada quando são obtidos resultados muito próximos em relação ao valor verdadeiro, isto é, define o grau de acerto sobre o resultado verdadeiro.

Os procedimentos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são, dentre outros, o uso de materiais de referência, ensaios de recuperação e comparação de métodos. Este último tem por objetivo estudar o grau de proximidade dos resultados obtidos utilizando o método interno e um método de referencia, que busca avaliar a exatidão do método interno relativamente ao de referência.

A recuperação/tendência reflete a quantidade do analito, recuperado no processo, em relação a quantidade real presente na amostra. Esse estudo consiste na adição do analito no branco da amostra e, após a determinação experimental, pode-se calcular a perda da espécie em análise. Este valor obtido denomina-se fator de recuperação que tem por finalidade determinar a eficiência do método, garantindo que o analito seja analisado na totalidade de sua concentração presente na amostra (LEITE, 2008; INMETRO, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os solventes e reagentes utilizados neste trabalho encontram-se listados na tabela 5.

Tabela 5. Listagem de reagentes e solventes.

Reagente	Marca	Pureza (%)
Hidróxido de Potássio (KOH)	Merck	85
Ácido Clorídrico (HCl)	Isofar	37-38
Álcool etílico	Isofar	99,8
Fenolftaleína	Vetec	-
Tolueno	Tédia	99,5
Álcool isopropílico	Vetec	99,5
Solução tampão 4	Metrohm	-
Solução tampão 7	Metrohm	-
Solução de cloreto de lítio (LiCl) em álcool etílico	Spectrol	-
Ciclohexano	Merck	99,5

A amostra de óleo diesel A foi cedida pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Miguez de Mello (CENPES), e as amostras de biodiesel, pelas Empresas Biopar e Bioverde.

Foram utilizados quatro tipos distintos de amostra: óleo diesel A, biodiesel metílico de soja, de algodão e um *blend* (mistura) de soja com sebo.

Todas as amostras empregadas estavam em conformidade com as especificações técnicas das Resoluções para óleo diesel e biodiesel, respectivamente, vigentes nos anos de 2011. Estes materiais foram acondicionados em geladeira com temperatura controlada durante todo o período experimental deste trabalho.

4.2 FORMULAÇÃO DAS MISTURAS

Conforme determinado pela ANP, todo óleo diesel comercializado no território nacional deverá ser acrescido de 5% em volume de biodiesel. Porém, existem perspectivas de aumento deste percentual para os próximos anos, e por isso, já existem pesquisas para tornarem viáveis tais percentuais.

Foram preparadas amostras com teor na faixa de 3 a 25% v/v de biodiesel em óleo diesel. Para compor as misturas, foi adicionado biodiesel ao óleo diesel em percentuais volumétricos variando em acréscimos de 1% no intervalo de 3 a 7% v/v, para estudo de concentrações baixas, e percentual de 15 e 25% v/v para estudo de concentrações médias e altas, respectivamente.

As misturas binárias foram preparadas em balões volumétricos de 50, 100 e 250 mL calibrados e mediante ao uso de balança analítica calibrada. Após a formulação de cada mistura, cada balão foi agitado manualmente durante aproximadamente 1 minuto. As amostras foram acondicionadas em balões volumétricos tampados, em ambiente laboratorial com temperatura e umidade controladas. A Figura 14 ilustra algumas amostras estudadas e a tabela 6 apresenta, de forma resumida, as amostras preparadas.

Figura 14. Amostras de misturas formuladas com óleo diesel e biodiesel.

Tabela 6. Listagem das amostras ensaiadas.

Biodiesel	Faixa de trabalho (% v/v de biodiesel em diesel)		
	Baixa	Média	Alta
Soja	3 a 7	15	25
Algodão	5	-	-
Blend soja/sebo	5	-	-

4.3 TEOR DE BIODIESEL

A Figura 15 apresenta de forma resumida as etapas do desenvolvimento experimental desta dissertação.

O teor de biodiesel foi quantificado por três métodos:

1. Espectrometria no infravermelho, técnica presente na especificação da ANP;
2. Titulação colorimétrica, método patenteado;
3. Titulação potenciométrica, método avaliado visando melhorias nos resultados de precisão e exatidão obtidos pelo método 2.

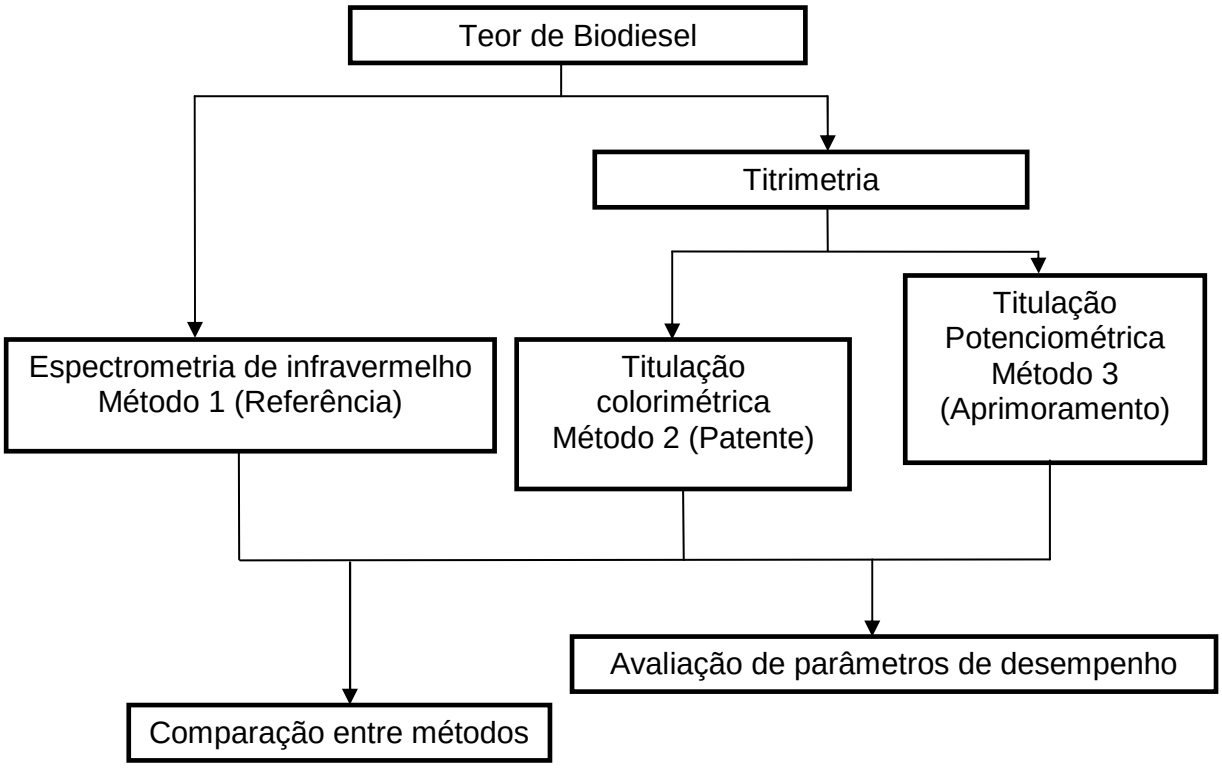

Figura 15. Técnicas para quantificação do teor de biodiesel.

4.3.1 Método 1 – Espectrometria no Infravermelho

A determinação do teor de biodiesel por Espectrometria no Infravermelho foi realizada de acordo com a norma EN 14078 presente na especificação vigente para diesel da ANP no ano de 2011.

Todos os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos na região do infravermelho médio, na faixa compreendida entre 600 e 4.000 cm^{-1}, por meio de um analisador de infravermelho modelo Spectrum 100, Marca Perkin Elmer (Figura 16), localizado no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do Instituto Nacional de Tecnologia. A introdução e a remoção de amostras na célula de brometo de potássio (KBr), com caminho ótico de 0,1 mm, foram realizadas com o auxílio do sistema para injeção das amostras *(Liquid sipper sampling acessory)* que acompanha o analisador. O equipamento operou em ambiente com temperatura em torno de 20 ºC e umidade relativa do ar inferior a 70% seguindo as instruções do fabricante. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1}, através de 16 varreduras. Foram medidas as absorbâncias das soluções no pico máximo próximo de 1745 cm^{-1}, utilizando linha base a partir de 1670 cm^{-1} a 1820 cm^{-1}.

Figura 16. Espectrofotômetro de infravermelho.

As soluções utilizadas para a construção da curva de calibração foram preparadas pesando-se o biodiesel diretamente nos balões volumétricos de 50 mL, dispensado no mesmo com o auxílio de pipeta tipo Pasteur. A seguir, completou-se o volume do balão com o diesel A.

Foram preparadas 10 soluções na faixa de concentração de 4,4 g/L a 83,86 g/L (0,5 a 9,5 %v/v). Vale ressaltar que as concentrações intermediárias foram escolhidas de forma que os pontos da curva estivessem aproximadamente equidistantes. A regressão linear foi obtida utilizando-se uma curva de absorbância versus concentração (g/L).

Fez-se necessário a diluição de algumas amostras ensaiadas de forma que o ponto diluído se enquadrasse próximo ao meio da curva analítica. A tabela 7 apresenta as diluições adotadas para as amostras analisadas.

Tabela 7. Diluição das amostras para análise em espectrômetro de infravermelho.

Concentração % v/v	Diluição
1 a 5	-
6 e 7	1:2
15	1:3
25	1:5

4.3.2 Método 2 - Titulação Colorimétrica

O método analítico utilizado foi uma adaptação da patente - PI1004178-8 A2 para determinação do teor de biodiesel em misturas com óleo diesel. Esta metodologia consiste em pesar aproximadamente 1,5 g de amostra em balão de 300 mL, adicionar 50,00 mL de solução de KOH 0,5 mol/L em etanol 99,8%. Colocar o balão em chapa de aquecimento, adaptar condensador, ajustar a temperatura de refluxo do etanol e aquecer durante 30 minutos. Após esfriar, adicionar 2 gotas de fenolftaleína ao balão e titular, em bureta de 50 mL, com solução de HCl 0,5 mol/L até o desaparecimento da coloração rósea. Anotar o volume gasto.

Proceder a um ensaio em branco pela ebulição em refluxo e titulação de 50 mL de solução KOH 0,5 mol/L em etanol nas mesmas condições. Anotar o volume.

Considerando-se a massa de amostra pesada e os volumes de HCl gastos na titulação do branco e da amostra, é calculado o teor de biodiesel segundo a equação 6.

Equação 6:

Teor de Biodiesel (% v/v) = {[(Vb – Va) * M * 56,1 / ma] – IA} PM * D / F * 10

Onde:
Vb = volume de HCl gasto no branco, mL
Va = volume de HCl gasto na amostra, mL
M = concentração da solução de HCl em mol/L
IA= índice de acidez, mgKOH/g
ma = massa de amostra , g
PM = peso molecular médio do éster
D = fator de conversão da unidade para % v/v
F = 56,1 para mono ésteres

Como a Resolução ANP Nº 65, para diesel rodoviário, especifica o teor de biodiesel em diesel com a unidade em %v/v, foi adicionado um fator de conversão (D) no cálculo do teor de biodiesel % m/m (equação 2 descrita no item 3.5 desta dissertação), levando em consideração as densidades do diesel e biodiesel. Foi adotada como densidade média 883,0 kg/m^3 para biodiesel, a mesma adotada na especificação EN 14078 especificada na Resolução nº 65 da ANP, e 850,0 kg/m^3 para o diesel.

A técnica de quantificação do teor de biodiesel, através do método 2, é baseada no índice de saponificação. A norma ABNT NBR 14854, para determinação do índice de saponificação em derivados de petróleo, recomenda testar tempos de reação acima de trinta minutos visando obtenção de melhores resultados, sendo assim, foram avaliados tempos de reação de trinta, sessenta e noventa minutos.

O volume do titulante gasto está diretamente relacionado com a quantidade de amostra saponificada, e como descrito neste item, o teor de biodiesel é calculado de acordo com a equação 6, considerando-se a diferença entre os volumes de HCl gastos na titulação do branco e amostra. Visando o aumento da ordem de grandeza dessa diferença foi avaliada a utilização na titulação de soluções de HCl com concentrações de 0,25 e 0,5 mol/L. Para esta última modificação acima comentada, também foi necessária a redução do volume de hidróxido de potássio 0,5 mol/L em etanol adicionado para reação de saponificação. Esta alteração teve o objetivo de

reduzir erros, já que se adicionado o volume de 50 mL de hidróxido de potássio em etanol e redução pela metade da concentração do titulante (ácido clorídrico) gastar-se-ia um volume maior que 50 mL do mesmo, maior que a capacidade máxima da bureta.

Ainda com o intuito de aumentar a diferença entre os volumes de titulante gastos na titulação do branco e da amostra, foi avaliada a variação do tamanho da amostra na quantificação do teor de biodiesel.

Segundo a norma ABNT NBR 14854 descrita no item 3.4, o tamanho da amostra deve ser escolhido de acordo com o índice de saponificação previsto, de modo a obter-se uma amostra representativa de acordo com a Tabela 8. Para amostra de 5 % v/v de biodiesel o índice de saponificação correspondente é de 10 mgKOH/g, sendo assim o tamanho de amostra recomendado é de vinte gramas. Como os valores recomendados pela norma e pela patente são muito discrepantes, 20g e 1,5 g, respectivamente, foram avaliados também valores intermediários de massa (5g e 10 g).

Tabela 8. Tamanho da amostra para índice de saponificação (ABNT NBR 14854, 2007).

Índice de saponificação (mg KOH/g)	Massa da amostra (g)
31 a 70	5
16 a 30	10
0 a 15	20

A tabela 9 apresenta de forma resumida as adaptações propostas para aprimoramento do método de determinação do teor de biodiesel por titrimetria.

Tabela 9. Modificações propostas no método analítico para determinação do teor de biodiesel.

Variáveis		Patente PI1004178-8 A2	Propostas ABNT NBR 14854
Massa da amostra (g)	Baixos teores	1,5	5,0 e 10,0
	Médios e altos teores		1,5
Volume (mL) de KOH 0,5 mol/L		50	25
Tempo de reação (min)		30	60
Concentração do titulante HCl (mol/L)		0,5	0,25

As modificações propostas foram avaliadas através do erro relativo e desvio padrão relativo, conforme equações 7 e 8, respectivamente:

Equação 7:

$$ER = [(Rec – Rver)/ Rver] * 100$$

Onde:
ER = Erro relativo em percentual (%)
Rec = valor obtido experimentalmente ou média dos valores obtidos experimentalmente
Rver = Valor considerado como verdadeiro

Equação 8:

$$Desvio\ Padrão\ Relativo\ (DPR) = (S/ RM)*100$$

Onde:
S = desvio padrão;
RM = Média dos valores obtidos experimentalmente.

4.3.3 Método 3 - Titulação Potenciométrica (Aprimoramento)

Visando a melhoria da precisão e exatidão da determinação do teor de biodiesel por titrimetria, foi avaliada a modificação da metodologia proposta substituindo a titulação colorimétrica por titulação potenciométrica, aplicada em misturas de biodiesel em diesel em baixas concentrações na faixa de 3 a 7% v/v.

Foram adotados procedimentos similares ao método de titulação colorimétrica descrito no item 4.3.2, substituindo-se o indicador fenolftaleína pelo titulador potenciométrico automático Modelo 848 Titrino Plus, Marca Metrohm (Figura 17), acoplado com eletrodo de pH não aquoso, localizado no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do Instituto Nacional de Tecnologia.

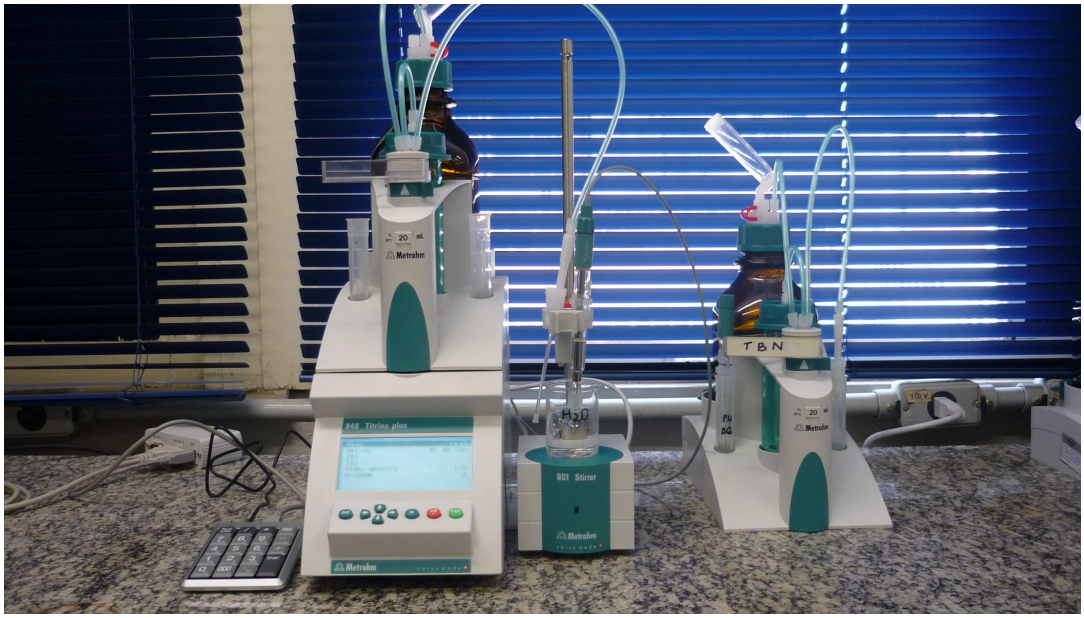

Figura 17. Titulador Pontenciométrico.

Antes do início das análises o eletrodo de pH não aquoso foi verificado com soluções tampões de pH 4 e 7. Este procedimento tem por finalidade verificar se o sistema do eletrodo está adequado para uso, através da diferença de potencial encontrada nas soluções tampões.

Foram criados métodos no próprio equipamento para padronização das soluções de KOH 0,5 mol/L em etanol e da solução titulante de HCl 0,25 mol/L, para a determinação do ensaio em branco e determinação do teor de biodiesel.

As medidas dos potenciais contra os respectivos volumes da solução titulante foram plotadas em curva automaticamente, e os pontos de equivalências foram definidos através das inflexões.

4.3.4 Índice de acidez

Como os ácidos, possivelmente presentes, nas misturas binárias de diesel/biodiesel consomem o KOH, elevando assim o resultado do teor de biodiesel, já que o KOH consumido não corresponderia somente aos ésteres que se pretende determinar, estes são considerados interferentes na quantificação do teor de biodiesel pelo método 1, descrito no item 4.3.2, e, portanto o índice de acidez (IA) foi incluído no cálculo da equação 2 descrita no item 4.3.2.

O IA foi determinado de acordo com a Norma ASTM D 664. O procedimento consiste na diluição de 20 g da amostra em 100 ml de solvente (mistura de tolueno e isopropanol contendo uma pequena quantidade de água) e posterior titulação potenciométrica com solução de hidróxido de potássio alcoólico 0,1 mol/L.

Para a padronização da solução alcoólica de KOH 0,1 mol/L e determinação do índice de acidez, fez-se uso do titulador automático potenciométrico (Figura 17), mesmo equipamento utilizado na determinação do teor de biodiesel descrito no item 4.3.3.

4.4 PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO MÉTODO TITRIMÉTRICO

O DOQ-CGCRE-008, de julho de 2011 classifica os métodos por tipo de ensaio, de modo a recomendar quais parâmetros devem ser avaliados para testar uma metodologia. Sendo assim, segundo a referida classificação, o método de determinação do teor de biodiesel da patente - PI1004178-8 A2 se enquadra no tipo 2 (Tabela 10) “determinação do analito em maior teor”, ou seja concentrações que estão compreendidas na faixa de 1% a 100% do analito (INMETRO, 2011).

Tabela 10. Parâmetros pertinentes para cada tipo de ensaio.

Parâmetros	Tipo de ensaio			
	Qualitativo (1)	Determinação do analito em maior teor (2)	Análise de elementos menores e traços (3)	Propriedades Físicas (4)
Precisão		X	X	X
Seletividade	X	X	X	X
Tendência/Recuperação		X	X	X
Robustez	X	X	X	X
Sensibilidade/ linearidade/faixa de trabalho		X	X	X
Limite de detecção	X		X	
Limite de quantificação			X	

Dos parâmetros classificados como pertinentes para o tipo de ensaio 2, o método 2 descrito no item 4.3.2, foi avaliado através dos parâmetros de precisão, tendência, robustez e faixa de trabalho.

Além dos parâmetros acima citados, foi realizada uma comparação entre o método 1 (referência) e um método 2. Esta teve como finalidade estudar o grau de proximidade dos resultados obtidos pelos dois métodos, avaliando-se assim a exatidão do método 2 com o de referência (INMETRO, 2011; LEITE, 2008; SILVA, 2006). Portanto, para esta avaliação foram realizadas leituras em triplicata de amostras com teor de biodiesel no intervalo 3 a 7, 15 e 25 %v/v, através do método 2 e do método 1 (referência), descritos nos itens 4.3.2 e 4.3.1, respectivamente.

Como descrito no item 4.3.4, o método 2 tem como interferentes os possíveis ácidos presentes nas misturas biodiesel/diesel, e estes, durante o desenvolvimento do método, foram previstos e eliminados através da inclusão do índice de acidez na equação 2 descrita no item 4.3.2. Sendo assim, o parâmetro de seletividade, que tem por finalidade verificação de interferentes no analito, não foi avaliado.

O método 3 descrito no item 4.3.3 foi avaliado através dos parâmetros de precisão e tendência, uma vez que estas foram as limitações encontradas no método 2.

4.4.1 Precisão

O teste de precisão foi avaliado através dos parâmetros: repetitividade e precisão intermediária.

A repetitividade foi determinada pela análise de 10 replicatas para concentração de 5% v/v de biodiesel metílico de soja.

A precisão intermediária foi determinada através da análise de 10 replicatas para concentração de 5%v/v de biodiesel metílico de soja com analistas diferentes.

4.4.2 Tendência/Recuperação

A avaliação da recuperação/tendência consistiu na adição do analito no branco da amostra e, após a determinação experimental, calculou-se a perda da espécie em análise através da equação 9 (INMETRO, 2011; LEITE, 2008).

Este parâmetro foi avaliado a partir da análise em triplicata em concentrações baixa (5%v/v), média (15%v/v) e alta (25%v/v) de biodiesel metílico de soja.

Equação 9 :

Tendência = (CE / CR) * 100

Onde:
CE = Concentração obtida experimentalmente
CR = Concentração Real

A exatidão pode ser calculada através de ensaios, que visam garantir que o analito seja analisado na totalidade de sua massa presente na amostra, determinando a eficácia do método, uma vez que, ao receber qualquer tipo de tratamento durante a análise, como a reação de saponificação, por exemplo, a perda do analito durante o ensaio deve ser calculada experimentalmente. Com o fator de recuperação, o resultado fica mais próximo da realidade analítica (INMETRO, 2011).

A exatidão foi avaliada numericamente através da tendência, calculando-se o erro relativo (ER), através da equação 7, descrita no item 4.3.2 (INMETRO, 2011).

4.4.3 Robustez

Quando é solicitada a determinação do teor de biodiesel em uma amostra de diesel, não é de conhecimento do laboratório de controle de qualidade a procedência do biodiesel presente na mistura. Na equação 2 descrita no item 4.3.2 considera-se um peso molecular para o éster baseado no oleato de metila.

Foi avaliado se o método é robusto quanto à procedência do biodiesel misturado ao diesel. Para tal, foram avaliadas em sete replicatas contendo 5 %v/v de biodiesel metílico de soja, *blend* sebo/soja e algodão, respectivamente, que são os mais comercializados no território nacional.

4.4.4 Faixa de trabalho

A faixa de trabalho foi baseada na concentração especificada pela ANP de 5 %v/v de biodiesel. De acordo com o INMETRO, a faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação para qual o ensaio vai ser usado, e a concentração mais

esperada deve se possível, localizar-se no centro da faixa de trabalho. Sendo assim para a escolha do limite inferior, determinou-se em sete replicatas o teor de biodiesel para o diesel A, isto é, sem adição de biodiesel, e calculou-se o limite de quantificação através da equação 5 descrita no item 3.6.6. Para o limite superior foi estipulado a concentração de 25% v/v. Essa concentração foi escolhida devido à grande quantidade de análise solicitada no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do INT, nesta concentração.

4.4.5 Avaliação do método – Critérios de aceitação

Os critérios de aceitação utilizados para avaliação do método estão apresentados na Tabela 11. O objetivo é definir se os métodos avaliados podem ser usados para a finalidade a que ele se destina. Alguns testes estatísticos foram aplicados como teste Grubbs, ANOVA e testes de hipóteses.

Tabela 11. Critérios de aceitação.

Parâmetro	Critério de aceitação
Precisão	Repetividade: desvio padrão relativo entre triplicata inferior a 5% Precisão intermediária desvio padrão relativo, entre analistas, inferior a 5%
Tendência/Recuperação	Tendência na faixa de 95 a 105% Erro relativo inferior a 5% Desvio padrão relativo entre triplicata inferior a 5%
Robustez	Não apresentar diferença significativa entre os resultados obtidos com biodiesel de diferentes matérias – primas.
Sensibilidade/ linearidade/faixa de trabalho	Faixa de trabalho de 3 a 25% v/v

O teste de Grubbs tem como finalidade avaliar a presença de resultados discrepantes. A diferença entre o valor julgado suspeito e o valor da média dos resultados é relacionado com o desvio padrão do mesmo conjunto de resultados. Para tal, os dados são dispostos em ordem crescente e através dos valores extremos, é determinado o G máximo e mínimo a partir da equação 10. O valor resultante dessa relação é comparado com valores tabelados. Um $G_{calculado}$ maior

que o $G_{tabelado}$, indica que há existência de resultados dispersos ou suspeitos (OLIVEIRA, 2006).

Equação 10:

$G_{cal} = X_i – X / S$

Onde:
X_i é o valor julgado suspeito
X é a média dos valores
S é o desvio padrão amostral

O teste F é um teste de hipótese, onde é avaliado se existe diferença entre duas variâncias quando, por exemplo, é modificada uma variável do método ou são usados diferentes métodos para a mesma quantificação (SPIEGEL, 1974).

A hipótese nula parte do princípio que não existe diferença estatisticamente significativa entre as variâncias, indicando que a modificação adotada não interfere nos resultados. Uma hipótese alternativa, que indica que há diferença entre as variâncias, também é proposta (SPIEGEL, 1974).

O valor F é calculado a partir da razão das variâncias, e comparado com valores tabelados.

Um $F_{calculado}$ maior que o $F_{crítico}$(tabelado) indica que a hipótese nula não poderá ser aceita, sendo assim existe diferença estatisticamente significativa entre as variâncias.

Já o teste ANOVA de um fator, também baseado no teste de hipótese, é um modelo estatístico recomendado quando se deseja comparar às variabilidades de vários grupos. O F é calculado a partir da razão das médias quadráticas das somas das variâncias dentro de um grupo de valores e entre os grupos de valores.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL ATRAVÉS DA ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

A quantificação do teor de biodiesel, através da espectrometria no infravermelho, baseia-se na relação entre a quantidade de radiação absorvida, em comprimentos de ondas (faixa de estiramento da ligação C=O do éster), e a concentração do analito (biodiesel). Esta relação é determinada mediante a curva de calibração que correlaciona as absorvâncias experimentais com valores de concentrações conhecidas.

A Figura 18 apresenta a curva de calibração utilizada na quantificação do teor de biodiesel a partir dos valores de aborvâncias, na faixa do comprimento de onda referente à carbonila, e de concentrações em g/L de biodiesel. A mesma apresentou coeficiente de correlação (R2) = 0, 9988.

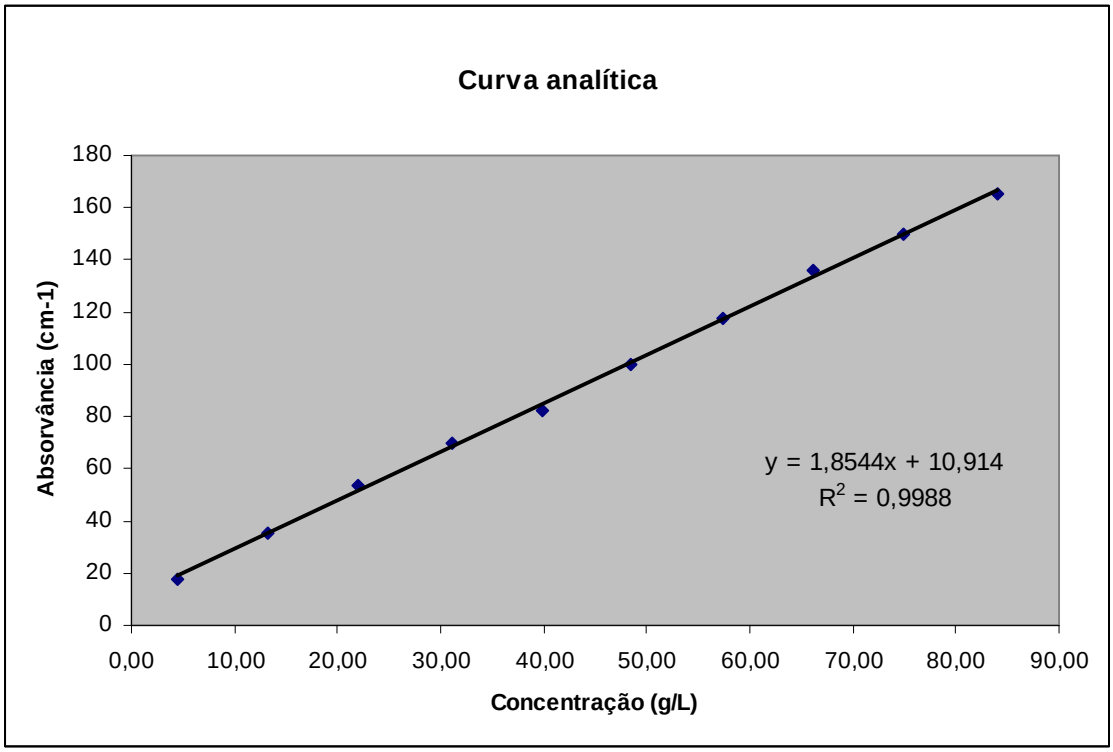

Figura 18. Curva de calibração analítica para quantificação do teor de biodiesel por espectrometria no infravermelho.

Os espectros na faixa de 1700 a 1800 cm^{-1} referentes ao óleo diesel A e de algumas amostras analisadas são apresentados na Figura 19. Como demonstrado nesta figura, o óleo diesel apresenta valores de absorvância desprezíveis quando comparado com as misturas biodiesel/diesel, que crescem regularmente com a elevação do percentual de biodiesel. Vale ressaltar que os espectros apresentados nesta figura são apenas para evidenciar o crescimento da absorção da banda referente à carbonila do éster. As amostras foram diluídas conforme descrito na Tabela 7 no item 4.3.1.

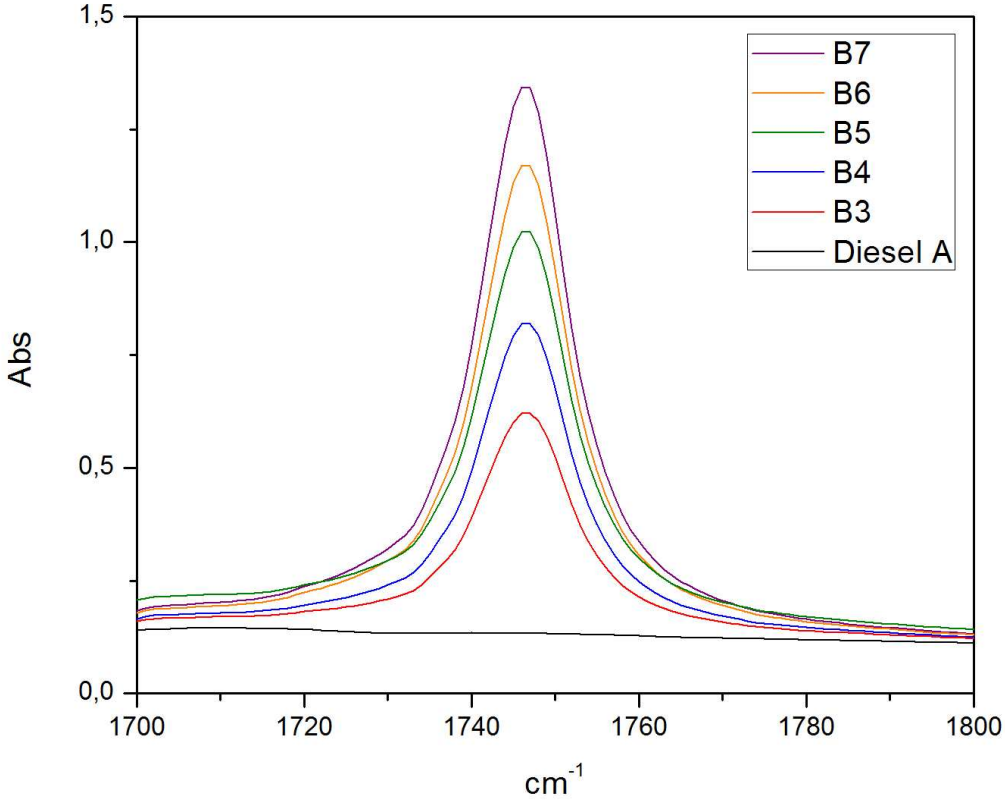

Figura 19. Espectros, na faixa de 1800 a 1700 cm^{-1}, referentes ao óleo diesel A e algumas misturas diesel/biodiesel analisadas.

As Tabelas 12 e 13 apresentam os resultados dos teores de biodiesel obtidos através da espectrometria de infravermelho.

Tabela 12. Resultados da quantificação do teor de biodiesel pelo método 1.

Método 1				
Teor de Biodiesel (%v/v)		IC (%v/v)	S	DPR %
Experimental	Médio			
3,16				
3,15	3,15	0,01	0,01	0,18
3,15				
4,1				
4,09	4,10	0,01	0,01	0,14
4,1				
5,11				
5,12	5,11	0,01	0,01	0,11
5,11				
6,26				
6,30	6,25	0,14	0,06	0,89
6,19				
7,2				
7,21	7,23	0,12	0,05	0,68
7,29				
15,17				
15,23	15,23	0,14	0,06	0,36
15,28				
25,3				
25,23	25,24	0,13	0,05	0,20
25,2				

Tabela 13. Erro relativo na quantificação do teor de biodiesel do método 1.

Método 2		
TB (%v/v)	Erro relativo (%)	
Experimental		Médio
5,11	1,79	
5,12	1,99	
5,11	1,79	1,86
15,17	0,73	
15,23	1,13	
15,28	1,46	1,11
25,26	0,92	
25,23	0,80	
25,2	0,68	0,80

Analisando os dados das Tabelas 12 e 13 verificou-se uma boa repetitividade, uma vez que o intervalo de confiança é estreito, e erro relativo bem abaixo de 5%, o que significa que o método, para o valor indicado na especificação de 5% v/v de

biodiesel, pode gerar um desvio de determinação bem inferior a 0,5%, indicando uma boa precisão e exatidão nos resultados.

O aumento da concentração gerou um aumento no desvio padrão relativo, isto se deve às possíveis erros de diluição da amostra para quantificação do teor de biodiesel, de acordo com a tabela 7 do item 4.3.1.

5.2 QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL ATRAVÉS DA TITRIMETRIA

5.2.1 Índice de acidez

As médias das triplicatas dos índices de acidez obtidos são apresentadas na tabela 14.

Tabela 14. Índice de acidez das amostras.

Teor de biodiesel (%v/v)	Índice de acidez (mg KOH/g)
0	0,20
3	0,17
4	0,18
5	0,17
6	0,18
7	0,19
15	0,21
25	0,22

Através dos resultados descritos na tabela 14 foi possível concluir que não houve uma variação significativa no índice de acidez com o aumento do teor de biodiesel.

5.2.2 Teor de biodiesel – método 2

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos na determinação do teor de biodiesel, através da titulação colorimétrica (figura 20) em uma amostra de diesel contendo 5% v/v de biodiesel metílico de soja de acordo com o método patenteado descrito no item 3.5.

Figura 20. Titulação colorimétrica.

Tabela 15. Resultados para o Teor de biodiesel com tempo de refluxo de 30 minutos.

Experimento	Teor de Biodiesel (%v/v)
1	3,25
2	3,59
3	3,33
4	2,99
5	3,39
6	2,99
7	3,61
Média	3,31
Erro relativo (%)	34,25

Através dos resultados expostos na tabela 15 pode-se observar que foram obtidos valores experimentais bem abaixo do valor real de 5% v/v de biodiesel, apresentando um erro relativo de 34,25%, possivelmente devido ao tempo de 30 minutos de refluxo não ser o suficiente para completa saponificação dos ésteres (biodiesel).

Analisando a tabela 16 pode-se concluir o aumento do tempo de refluxo acarretou em valores experimentais mais próximos do valor real de 5% v/v de biodiesel, uma vez que o erro relativo (ER) reduziu em mais de 15%.

Tabela 16. Teor de biodiesel para tempos de refluxo de 60 e 90 minutos.

Tempo de reação (min)	Amostra - Teor de Biodiesel (% v/v)							Média (% v/v)	ER%
	1	2		4	5	6	7		
60	4,48	4,08	4,23	4,11	4,59	4,45	4,37	4,33	13,93
90	4,43	4,15	4,82	4,48	4,29	4,26	4,16	4,37	13,12

Para todos os resultados descritos nas tabelas 15 e 16, foi efetuada uma verificação de dados discrepantes através do teste de Grubbs, que tem por finalidade avaliação de valores distantes da média (OLIVEIRA, 2006). Em função destes valores encontrados para G máximo e G mínimo, pode-se afirmar que não existiram dados discrepantes para os resultados das replicatas nos tempos de refluxo avaliados. Portanto, não foi rejeitado nenhum valor experimental obtido. Diante disto, os resultados foram tratados estatisticamente através da ANOVA de um fator, para avaliar se havia diferença entre as médias obtidas e estão demonstrados na tabela 17.

Tabela 17. Teste ANOVA para avaliação da variação do tempo de refluxo.

ANOVA

Fonte da variação	*Soma dos Quadrados (SQ)*	*Graus de Liberdade (gl)*	*Média da soma dos Quadrados (MQ)*	*F*	*F crítico*
Entre grupos	5,080838095	2	2,540419048	48,65963	3,554557
Dentro dos grupos	0,939742857	18	0,052207937		
Total	6,020580952	20			

Observando a tabela 17 pode-se concluir que na verificação da igualdade entre as médias foi obtido um valor de F bem maior que o $F_{crítico,}$ o que significa, em um nível de confiança de 95%, que a variação do tempo de refluxo gera uma diferença estatisticamente significativa nas médias obtidas. Vale ressaltar que o teste ANOVA não avalia se uma média é menor que outra, apenas avalia se todas são iguais ou se pelo menos uma é diferente. Portanto, sabendo-se que o tempo de refluxo de 30 minutos foi insuficiente e analisando os resultados descritos na tabela 16 pode-se concluir que o tempo de refluxo de 60 minutos é satisfatório para completa reação de saponificação. Isto foi comprovado através do teste de hipóteses, onde para esses dois tempos, o $F_{calculado}$ (1,45) foi menor que o $F_{tabelado.}$ (4,28) indicando que não há diferença significativa entre as variâncias.

As diferenças entre os volumes de HCl 0,5 mol/L gastos nas titulações do branco e amostras, referentes aos teores de biodiesel obtidos com tempo de refluxo de 60 minutos, estão descritos na Tabela 18. Analisando estes dados foram observados valores muito próximos para os volumes de titulante gastos com o branco e com a amostra de 5% v/v de biodiesel analisada. Esta diferença muito pequena é um fator limitante na distinção de concentrações próximas, principalmente nas baixas concentrações, além de possivelmente gerar problemas de precisão. Porém, um pequeno aumento nesta diferença foi obtido quando utilizada solução de HCl 0,25 mol/L. Sendo assim, esta concentração do titulante passou a ser adotada.

Tabela 18. Diferenças de volume do titulante referentes ao branco e amostra.

Teor de biodiesel (%v/v)	Diferença do volume (ml) de titulante	
	HCl 0,5 mol/L	HCl 0,25 mol/L
	0,5	0,9
	0,6	0,9
	0,5	1,0
5	0,5	0,9
	0,6	0,9
	0,6	0,9
	0,5	0,9

Na tabela 19 estão descritos os resultados de índice de saponificação, correspondentes aos respectivos teores de biodiesel nos tempos de refluxo de 30 e 60 minutos.

Tabela 19. Índice de saponificação.

Experimento	Índice de saponificação (mg KOH/g)	
1	6,46	8,83
2	7,12	8,06
3	6,62	8,35
4	5,96	8,12
5	6,73	9,04
6	5,96	8,77
7	7,15	8,62
Média	6,57	8,54

Foi possível observar que os índices de saponificação foram inferiores a 10 mgKOH/g e, como descrito no item 4.3.2, para a faixa de índices compreendida entre 0 e 16 mgKOH/g, a Norma ABNT NBR 14856 recomenda a utilização de 20g de amostra.

Os resultados obtidos para teores de biodiesel, variando-se o tamanho da amostra, são apresentados na tabela 20. Foi utilizado tempo de refluxo de 60 minutos e solução de HCl 0,25 mol/L.

Tabela 20. Teor de biodiesel obtido através da variação do tamanho da amostra.

Amostra	Amostra - Teor de Biodiesel (% v/v)							Média	
g	1	2	3	4	5	6	7	% v/v	ER %
1,5	4,25	4,18	4,49	4,08	4,3	4,41	4,55	4,32	14,06
5	5,43	5,28	5,19	5,37	5,25	4,89	5,44	5,26	5,45
10	4,88	5,39	5,47	5,01	4,89	5,35	5,2	5,17	4,54

Foi aplicado o teste de Grubbs nos resultados descritos na tabela 20, onde se concluiu que não existem valores de teores de biodiesel discrepantes nos tamanhos de amostras analisados, não havendo, portanto, necessidade de rejeição de nenhum resultado.

Na tabela 21 está demonstrado o resultado do tratamento estatístico ANOVA de um fator, onde se pode observar que a variação do tamanho da amostra utilizada na reação de saponificação gera uma diferença estatisticamente significativa entre as médias de concentração do teor de biodiesel, sendo a massa de 1,5 g de amostra a menos indicada, uma vez que apresentou maior erro relativo.

Tabela 21. Teste ANOVA para variação do tamanho da amostra.

ANOVA

Fonte da variação	*Soma dos Quadrados (SQ)*	*Graus de Liberdade (gl)*	*Média da soma dos Quadrados (MQ)*	*F*	*F crítico*
Entre grupos	3,763266667	2	1,881633333	45,29725	3,554557
Dentro dos grupos	0,747714286	18	0,041539683		
Total	4,510980952	20			

Apesar da Norma ABNT NBR 14854 recomendar um tamanho de amostra de 20g, foi constatado, através do teste de hipóteses, que não houve diferença significativa entre os resultados quando adotada massa superior a 5g, uma vez que o $F_{calculado}$ (1,67) é menor que o $F_{crítico}$ (4, 28), sendo assim a massa de 5g de amostra passou a ser adotada para baixas concentrações.

A tabela 22 apresenta, de forma resumida, as variáveis utilizadas para avaliação do método, através dos parâmetros descritos no item 4.4 desta dissertação.

Tabela 22. Variáveis adotadas para avaliação do método 2.

	Teor de Biodiesel	
Massa da amostra g	Baixos teores	5,0
	Médios e altos teores	1,5
Volume (mL) de KOH 0,5 mol/L		25
Tempo de reação (min)		60
Concentração do titulante HCl (mol/L)		0,25

5.3 PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO MÉTODO 2

5.3.1 Precisão

A precisão foi avaliada através da repetitividade (tabela 23) e precisão intermediária (tabela 16)

Tabela 23. Avaliação da precisão através da repetitividade.

Experimento	Teor de Biodiesel (%v/v)
1	5,47
2	4,89
3	5,13
4	5,47
5	5,13
6	4,93
7	5,51
8	4,96
9	5,25
10	5,13
Média	5,19
S	0,232
DPR %	4,47
IC	0,167

S: desvio padrão; DPR: desvio padrão relativo; IC: intervalo de confiança.

Foi aplicado o teste de Grubbs nos resultados descritos na tabela 23 onde se concluiu que não existem valores de teores de biodiesel discrepantes, não havendo, portanto, necessidade de rejeição de nenhum resultado.

De acordo com os resultados expostos na tabela 23 pode-se concluir que o método apresenta uma boa resposta quando analisado em 10 replicatas, com desvio padrão relativo abaixo de 5% e o intervalo de confiança estreito. Porém, conforme descrito na tabela 24, se analisarmos apenas em triplicata, considerando os três primeiros resultados da tabela 23, nota-se um aumento do desvio padrão relativo, ficando superior a 5%, e do intervalo de confiança, significando que para a concentração de 5% v/v analisada, com 95% de confiança, o resultado pode variar de 4,90 a 5,66%v/v. Isto se torna um fator limitante, uma vez que a especificação determina um teor de biodiesel na faixa de 4,5 a 5,5 % v/v.

Tabela 24. Análise da precisão através de resultados em triplicata.

Experimento	TB % v/v
1	5,47
2	4,89
3	5,13
Média	5,28
S	0, 297
DPR %	5,64
IC	0, 381

A tabela 25 apresenta os resultados obtidos para precisão intermediária. Foi aplicado um teste de hipóteses para verificar se as variâncias são significativamente iguais, onde foi observado que, em um nível de 95% de confiança, não existe uma influência nos resultados quanto à mudança de analistas, uma vez que o $F_{calculado}$ foi menor que o $F_{crítico}$. Desse modo, conclui-se que o método 2 é preciso quanto a variação de analistas.

Tabela 25. Avaliação da precisão através da precisão intermediária.

Experimento	Analista 1	Analista 2
1	5,47	5,49
2	5,25	4,84
3	5,13	5,41
4	5,47	4,9
5	5,13	5,08
6	4,93	5,43
7	5,51	4,92
8	4,96	5,31
9	4,89	5,24
10	5,13	4,61
Média	5,19	5,12
S	0,232	0,297
DPR (%)	4,47	5,81
S^2	0,054	0,088
IC (%v/v)	0,166	0,213
$F_{calculado}$	1,64	
$F_{crítico\ (0,05,\ 9;9)}$	3,18	

S: desvio padrão; DPR: desvio padrão relativo; IC: intervalo de confiança; S^2: variância; F: Teste F

5.3.2 Tendência/Recuperação

A tabela 26 mostra que as tendências ficaram entre 97 e 101% e desvio padrão relativo (DPR) variou de 8,7 a 0,7%. Através desses resultados, podemos concluir que o método 2 apresentou boa tendência para concentrações médias e altas, com valores bem próximos a 100% e desvio padrão bem abaixo de 5%, porém, o mesmo não foi observado para baixas concentrações, uma vez que a média do desvio padrão encontrado foi de 5,4%.

Tabela 26. Avaliação da tendência.

TB (% v/v)	Tendência (%)	Média	DPR (%)
B3	97,07 106,19 89,25	97,50	8,69
B4	104,70 95,79 97,77	99,42	4,71
B5	97,42 107,55 104,97	103,31	5,10
B6	96,20 93,72 102,64	97,52	4,72
B7	96,30 101,00 104,13	100,47	3,92
B15	101,19 101,79 98,94	100,64	1,49
B25	99,48 100,48 100,76	100,24	0,67

O erro relativo, calculado a partir da tendência, conforme equação 9, descrita no item 4.4.2, é apresentado na tabela 27.

Tabela 27. Resultados do erro relativo para avaliação da tendência.

TB (% v/v)	Erro relativo %	Médio
	2,93	
B3	6,19	6,62
	10,75	
	4,70	
B4	4,21	3,71
	2,23	
	2,58	
B5	7,55	5,04
	4,97	
	3,80	
B6	6,28	4,24
	2,64	
	3,70	
B7	1,00	2,94
	4,13	
	1,19	
B15	1,79	1,35
	1,06	
	0,52	
B25	0,48	0,59
	0,76	

O erro relativo encontrado para as concentrações médias e altas variaram de 0,59 a 1,35 ficando bem abaixo de 5%. Porém, no percentual exigido pela legislação (5% v/v) o erro relativo foi de 5,04%. Isto significa que o método colorimétrico pode gerar um desvio de determinação de aproximadamente 0,25%, não se tornando exato para determinação em baixas concentrações.

5.3.3 Robustez

Os resultados descritos na tabela 28, referentes à avaliação da robustez, mostram que as médias e desvios padrões obtidos na quantificação do teor de biodiesel de diferentes matérias primas apresentaram valores próximos.

Tabela 28. Resultado da robustez variando as matérias-primas de biodiesel.

Matéria-Prima	Amostra - Teor de Biodiesel (% v/v)							Média	DPR (%)
	1	2	3	4	5	6	7	(% v/v)	
Soja	4,68	5,44	4,97	5,21	4,68	5,55	5,01	5,08	6,75
Algodão	5,09	5,37	5,16	5,31	4,86	5,41	4,64	5,12	5,54
blend soja/sebo	5,07	4,88	5,41	5,43	5,03	5,51	4,71	5,15	5,95

Para os resultados descritos na tabela 28, foi aplicado o método estatístico de análise de variância, ANOVA de um fator, para verificar se as variâncias são significativamente iguais, e como apresentado na tabela 29, o $F_{calculado}$ é menor que o $F_{crítico}$. Desse modo, foi constatado que a variação da matéria-prima na produção do biodiesel não interfere na quantificação do teor de biodiesel. Sendo assim o método 2 é robusto quanto a esta variação.

Tabela 29. Teste ANOVA para avaliação da robustez.

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0018095	2	0,009048	0,093038	0,911594	3,554557
Dentro dos grupos	1,750429	18	0,097246			
Total	1,768524	20				

5.3.4 Faixa de trabalho

A tabela 30 apresenta os resultados das 10 replicatas para determinação do limite inferior de quantificação do método 2, para avaliação da faixa de trabalho escolhida.

Tabela 30. Determinação do limite de quantificação.

Experimento	TB (%v/v)
1	0,48
2	0,50
3	0,42
4	0,45
5	0,39
6	0,32
7	0,45
8	0,37
9	0,36
10	0,31
Média	0,41
S	0,066

Os valores da média e desvio padrão descritos na tabela 30, foram utilizados para o cálculo do limite de quantificação através da equação 11 (item 4.4.4), onde foi obtido um limite de 0,73 % v/v. Isto significa que este valor é a menor concentração aceitável para a qual um grau de incerteza pode ser alcançado (INMETRO, 2011). Diante disso, pode-se concluir que a determinação do teor de biodiesel a partir de 3% v/v pode ser adotada, indicando que a faixa de 3 a 25% v/v é aceitável para determinação do teor de biodiesel pelo método 2.

5.3.5 Comparação da precisão entre métodos 1 e 2.

Nas tabelas 31 e 32 é apresentada a comparação dos teores de biodiesel (TB) obtidos por diferentes métodos: a partir da titulação colorimétrica (método 2) e a partir da espectrometria de infravermelho (método 1).

Tabela 31. Comparação entre o método 1 e 2.

Amostra	Método 2					Método 1				
	TB (%v/v)		IC	S	DPR (%)	TB (%v/v)		IC	S	DPR (%)
	Experimental	Médio				Experimental	Médio			
	2,98					3,16				
B3	3,26	2,99	0,65	0,26	8,69	3,15	3,15	0,01	0,01	0,18
	2,74					3,15				
	4,23					4,1				
B4	3,87	4,02	0,47	0,19	4,71	4,09	4,10	0,01	0,01	0,14
	3,95					4,1				
	4,9					5,11				
B5	5,41	5,20	0,66	0,27	5,10	5,12	5,11	0,01	0,01	0,11
	5,28					5,11				
	5,82					6,26				
B6	5,67	5,90	0,69	0,28	4,72	6,3	6,25	0,14	0,06	0,89
	6,21					6,19				
	6,76					7,2				
B7	7,09	7,05	0,69	0,28	3,92	7,21	7,23	0,12	0,05	0,68
	7,31					7,29				
	15,26					15,17				
B15	15,35	15,18	0,56	0,23	1,49	15,23	15,23	0,14	0,06	0,36
	14,92					15,28				
	24,88					25,26				
B25	25,13	25,07	0,42	0,17	0,84	25,23	25,23	0,07	0,03	0,12
	25,2					25,2				

TB: Teor de Biodiesel; IC: Intervalo de confiança; S: desvio padrão; DPR: desvio padrão relativo.

Tabela 32. Avaliação dos métodos 1 e 2 através do erro relativo.

Amostra	Método 1			Método 2		
	TB (% v/v)	Erro relativo (%)		TB (%v/v)	Erro relativo (%)	
	Experimental		Médio	Experimental		Médio
	4,9	2,39		5,11	1,79	
B5	5,41	7,77	5,11	5,12	1,99	1,86
	5,28	5,18		5,11	1,79	
	15,26	1,33		15,17	0,73	
B15	15,35	1,93	1,39	15,23	1,13	1,11
	14,92	0,93		15,28	1,46	
	24,88	0,60		25,26	0,92	
B25	25,13	0,40	0,56	25,23	0,80	0,80
	25,2	0,68		25,2	0,68	

O método 2, baseado na titulação colorimétrica, quando comparado com o método 1, baseado na espectrometria no infravermelho, apresentou erros e intervalos de confiança maiores na quantificação de biodiesel em baixas concentrações. Isto pode ser comprovado pelos resultados observados nos cálculos de percentagens de exatidão, onde foi obtido erro relativo de 5,11 % para concentração de 5% v/v de biodiesel, enquanto que para o método de espectrometria no infravermelho, o erro ficou abaixo de 2%. Consequentemente, isto significa que, o método colorimétrico é menos exato, tornando-se menos adequado para determinação em baixas concentrações.

As variâncias da determinação do teor de biodiesel da concentração de 5% v/v dos métodos foram calculadas e foi aplicado um teste de hipótese, para avaliar se havia diferença entre as mesmas. Foi constatado em um nível de 95% de confiança, que existe uma diferença significativa entre os métodos. Deste modo, esta pode acarretar em erros, influenciando nos resultados da determinação do teor de biodiesel, tornando o método 2 menos adequado para quantificação de baixas concentrações.

5.3.6 Avaliação do método 2

Através da avaliação do método de determinação de biodiesel por titulação colorimétrica, observou-se que o mesmo apresentou como limitações a precisão e exatidão nos resultados em baixas concentrações. Isto se deve a dificuldade do analista em distinguir reprodutivamente o ponto de equivalência.

Para titulação colorimétrica fez-se uso de uma bureta graduada de 50 mL com resolução de 0,1 mL, o que foi um fator limitante contribuindo para erros de precisão. A ordem de grandeza da diferença entre o volume de titulante gasto com o branco e com a amostra é relativamente baixa, sendo esta a principal causa da baixa repetitividade entre os valores de uma amostra. Foi observado, que dependendo do teor de biodiesel, o volume de uma gota, o que equivale a 0,05 ml, é suficiente para gerar elevados valores de desvio padrão relativo. A redução destes erros de análise foi alcançada com a utilização de solução do titulante mais diluída e aumento da quantidade de amostra. Porém, ainda assim, os erros de análise continuaram sendo considerados elevados para quantificação de concentrações na faixa estabelecida pela ANP, podendo gerar desaprovação ou aprovação do combustível indevidamente.

Além deste limite de detecção instrumental, existe a condição analítica onde há limitação humana na verificação visual do ponto de equivalência, através da mudança de coloração do indicador (LEITE, 2008).

Existe um intervalo de pH para cada indicador. A fenolftaleína, indicador usado para visualização do ponto de equivalência na titulação realizada no presente trabalho, apresenta um intervalo de pH que compreende a faixa de 8,2 a 9,8 (BACCAN *et al.*, 2001). Porém, a maioria dos analistas, que fazem uso desse indicador, observam a viragem pH na faixa de 8,0 a 8,2 (SKOOG, WEST, HOLLER, 1997). Por isto, existe um erro aleatório devido à dificuldade visual do analista em determinar a cor intermediária do indicador (BACCAN *et al.*, 2001).

Estes problemas de visualização e detecção justificam a baixa repetitividade nos ensaios e elevam o intervalo de confiança, afetando consequentemente também a sua exatidão (LEITE, 2008).

5.4 MÉTODO 3 - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

O gráfico da curva de titulação para a amostra contendo 5%v/v de biodiesel analisada através da titulação potenciométrica (figura 21) é apresentado na figura 22, indicando o ponto de equivalência através da mudança súbita do potencial (U) de acordo com o volume de titulante (V).

Figura 21. Titulação Potenciométrica

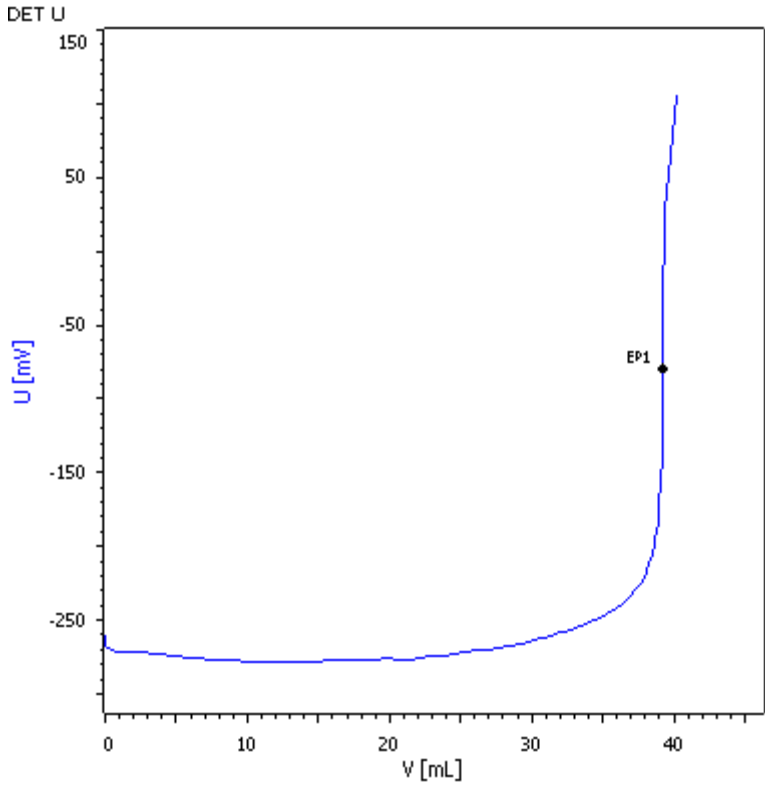

Figura 22. Curva de titulação da amostra de óleo diesel com 5% v/v de biodiesel.

A tabela 33 apresenta os resultados obtidos para quantificação do teor de biodiesel através da titulação potenciométrica para amostras com concentrações de biodiesel de 3 a 7% v/v.

Tabela 33. Resultados da quantificação do Teor de Biodiesel (TB) através do método 3.

Amostra	Método 3				
	TB (%v/v)		IC	S	DPR
	Experimental	Média			
	3,08				
B3	3,11	3,14	0,19	0,08	2,44
	3,22				
	4,00				
B4	3,92	4,06	0,43	0,17	4,23
	4,25				
	5,07				
B5	5,23	5,14	0,21	0,08	1,62
	5,11				
	6,21				
B6	6,06	6,15	0,20	0,08	1,29
	6,19				
	7,04				
B7	7,15	7,17	0,37	0,15	2,06
	7,33				

Analisando os resultados apresentados na tabela 33 foi observado que o uso do potenciômetro na determinação do teor de biodiesel mostrou-se eficaz, uma vez que foram obtidos bons resultados em triplicata para quantificação de baixas concentrações. Os desvios padrão relativos (DPR) ficaram abaixo de 5% para todas as concentrações analisadas. Avaliando-se isoladamente os resultados obtidos para amostra de concentração de 5% v/v, os mesmos apresentaram desvio padrão relativo de 1,62% e intervalo de confiança de 4,93 a 5,35% v/v, indicando o método 3, possivelmente, como uma alternativa valiosa para finalidade que ele se destina.

5.5 PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO MÉTODO 3

5.5.1 Precisão e tendência

Devido ao método colorimétrico apresentar como limitações a precisão e tendência, estes parâmetros foram avaliados para titulação potenciométrica.

De acordo com os resultados expostos na tabela 34 pode-se concluir que o método apresenta uma boa repetitividade, com desvio padrão relativo de 1,95% e intervalo de confiança de 5,09 a 5,23 %v/v.

Tabela 34. Avaliação da precisão através da repetitividade para o método 3.

Experimento	Teor de Biodiesel Experimental (%v/v)
1	5,08
2	5,17
3	5,04
4	5,34
5	5,30
6	5,19
7	5,22
8	5,12
9	5,08
10	5,09
média	5,16
S	0,101
DPR (%)	1,95
IC	0,072

Vale ressaltar que foi aplicado o teste de Grubbs nos resultados descritos na tabela 34 onde se concluiu que não existem valores de teores de biodiesel discrepantes, não havendo, portanto, necessidade de rejeição de nenhum resultado para avaliação deste parâmetro.

A tabela 35 mostra que os valores referentes às tendências ficaram entre 100 e 103% e desvio padrão relativo variou de 1,3 a 5,5%. Através desses resultados podemos concluir que o método 3 (potenciométrico), apresentou bons resultados neste parâmetro para baixas concentrações, com valores bem próximos a 100% e desvio padrão acima de 5% apenas para amostra com concentração de 4 %v/v.

Tabela 35. Avaliação da tendência para o método 3.

TB (% v/v)	Tendência (%)		DPR (%)
		Média	
	101,60		
3,0	102,63	103,54	2,44
	106,40		
	99,35		
4,0	94,54	99,78	5,48
	105,46		
	100,80		
5,0	103,98	102,12	1,62
	101,59		
	102,64		
6,0	100,22	101,73	1,29
	102,31		
	100,28		
7,0	101,85	102,19	2,06
	104,44		

Os valores do erro relativo apresentados na tabela 36 ficaram abaixo de 5% para todas as concentrações analisadas.

No percentual exigido pela legislação (5 %v/v) o erro relativo obtido geraria um desvio de determinação inferior a 0,25%, comprovando que o mesmo não será um fator limitante na exatidão desta quantificação.

Tabela 36. Avaliação do erro relativo para o método 3.

Teor de biodiesel (% v/v)		Erro relativo	
	Experimental		Médio
	3,08	1,60	
3,0	3,11	2,63	3,54
	3,22	6,40	
	4,00	0,65	
4,0	3,92	2,73	2,94
	4,25	5,46	
	5,07	0,80	
5,0	5,23	3,98	2,12
	5,11	1,59	
	6,21	2,64	
6,0	6,06	0,22	1,73
	6,19	2,31	
	7,04	0,28	
7,0	7,15	1,85	2,19
	7,33	4,44	

5.5.2 Comparação de precisão entre os métodos 1, 2 e 3.

Para os dados apresentados na tabela 37, referentes aos valores obtidos através dos métodos 2 e 3, foi aplicado um teste de hipóteses, que tem por finalidade comparar variâncias de dados.

Tabela 37. Comparação entre método 2 e 3.

	Teor de Biodiesel (%v/v)	
Replicatas	Método 2	Método 3
1	5,47	5,08
2	4,89	5,17
3	5,13	5,04
4	5,47	5,34
5	5,13	5,30
6	4,93	5,19
7	5,51	5,22
8	4,96	5,12
9	5,25	5,08
10	5,13	5,09
Média	5,19	5,16
S	0,232	0,101
DPR	4,47	1,95
S^2	0,054	0,010
$F_{calculado}$	5,27	
$F_{crítico\ (0,05,\ 9;9)}$	3,18	

Como resposta a este teste, o $F_{calculado}$ foi maior que o $F_{crítico}$, isto demonstra, que há diferença estatisticamente significativa entre os métodos.

A tabela 38 apresenta de forma resumida a comparação dos métodos utilizados nesta dissertação para quantificação do teor de biodiesel.

Tabela 38. Comparação entre os métodos 1, 2 e 3.

Avaliação Análise em triplicata (TB 5 %v/v)	Método		
	(1) Espectrometria de Infravermelho	(2) Titulação Colorimétrica	(3) Titulação Potenciométrica
Erro relativo %	1,86	5,11	2,12
Precisão DPR Repetitividade	0,11	5,10	1,95
Tendência	101,60	103,31	102,12
IC	0,01	0,66	0,21

O método de titulação potenciométrica quando comparado com o de titulação colorimétrica apresentou erros e intervalos de confiança inferiores na quantificação do teor de biodiesel em baixas concentrações. Isto pode ser comprovado pelos resultados da precisão onde o desvio padrão foi 1,95% para concentração de 5% v/v de biodiesel e o erro relativo, referente à tendência, foi 2,12%, muito próximo do método de referência (método 1).

5.5.3 Avaliação do método 3

O uso da titulação potenciométrica permitiu uma determinação do teor de biodiesel de forma mais satisfatória que a titulação colorimétrica. Isto era esperado, uma vez que através da potenciometria é possível adicionar incrementos inferiores a 0,05 ml de volume de titulante reduzindo os erros de análise. A forma de detecção do ponto de equivalência também contribuiu para melhores resultados, uma vez que não depende da acuidade visual do analista. Diante disto, foi concluído que o método 3 torna-se uma alternativa útil e viável para quantificar o teor de biodiesel em concentrações na faixa de 3 a 7% v/v.

6 CONCLUSÃO

A metodologia avaliada foi proposta para quantificar o teor de biodiesel em misturas com óleo diesel baseado na patente - PI1004178-8 A2. Algumas modificações foram estudadas, utilizando óleo diesel com 5% v/v de biodiesel metílico de soja, e através dos resultados obtidos, conclui-se que as mesmas apresentaram melhorias na quantificação. Os erros relativos dos resultados foram menores quando utilizados 25 mL de solução de KOH na reação de saponificação, com tempo de reação de uma hora e titulação com solução de HCl 0,25 mol/L.

O método baseado na titulação colorimétrica foi avaliado, após as modificações, na faixa de concentração de 3% a 25% v/v de biodiesel adicionado ao óleo diesel, e se mostrou robusto quanto à utilização de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas.

Quanto ao parâmetro de precisão, o método de titulação colorimétrica mostrou-se viável para determinação do teor de biodiesel quando analisado em 10 replicatas, apresentando um intervalo de confiança estreito, porém quando analisado em triplicata nota-se um aumento considerável do mesmo.

Os resultados de recuperação do método colorimétrico mostraram erro relativo bem inferior a 5% para concentrações médias e altas, porém em concentrações baixas, o erro de 5,11% encontrado geraria um desvio de 0,25% v/v. Podendo-se concluir que o método de quantificação colorimétrico apresentou uma boa resposta para concentrações médias e altas, porém o erro relativo encontrado na metodologia para baixas concentrações, possivelmente acarretará em discordância para quantificar o teor da mistura biodiesel em óleo diesel comercializado atualmente (5%v/v).

Apesar de a titulação colorimétrica ser mais simples e de menor custo, quando comparado com a titulação potenciométrica, apresentou problemas de precisão e exatidão para determinação do teor de biodiesel em baixas concentrações, possivelmente devido a erros oriundos da dificuldade do analista de distinguir o ponto de equivalência através da coloração intermediária do indicador.

A quantificação do teor de biodiesel por titrimetria foi mais eficaz quando utilizada a titulação potenciométrica, já que se mostrou mais precisa e exata que a titulação colorimétrica, apresentando erro relativo e tendência muito próximos à técnica de referência. Concluindo-se que a determinação do índice de saponificação, em conjunto com a titulação potenciométrica, permite a quantificação do teor de biodiesel em diesel utilizando reagentes de baixo custo, de boa disponibilidade comercial, além de baixa toxicidade e facilidade de manipulação. Vale ressaltar que o titulador potenciométrico já é utilizado para determinação do índice de acidez, ensaio presente na especificação do diesel, sendo assim, a possibilidade do seu uso para determinação do teor de biodiesel, dispensaria a necessidade da aquisição do espectrômetro de infravermelho, reduzindo assim os custos dos laboratórios de caracterização e controle de qualidade de combustíveis.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT NBR 14854 – 1 (2007) – Produtos de petróleo – Determinação do número de saponifcação; Parte 1: Titulação colorimétrica.

- ABNT NBR ISO/IEC 17025 (2006). Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.

- ABNT NBR 15568 (2008). Biodiesel – Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região no infravermelho médio.

- A.O.C.S Official Method Cd 3-25 (1973) - Saponification Value; Sampling and analysis of commercial fats and oils.

- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). (2012). Resolução ANP n°. 014 de 11 de maio de 2012. Dispon ível em: www.anp.gov.br. Último acesso em: 23/06/2012

- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). (2011). Resolução ANP Nº 65 de 16 de dezembro de 2011. Disponível em: www.anp.gov.br. Último acesso em: 23/06/2012.

- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). (2011). Resolução ANP nº 58 de 10 de maio de 2011. Disponível em: www.anp.gov.br. Último acesso em: 23/06/2012.

- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). (2011). Anuário Estatístico de 2011 do Setor de Petróleo e Gás Natural da ANP. Disponível em: www.anp.gov.br. Último acesso em: 15/12/2011.

- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). (2012). Anuário Estatístico de 2012 do Setor de Petróleo e Gás Natural da ANP. Disponível em: www.anp.gov.br. Último acesso em: 28/07/2012.

- ARANDA, D. A. G., ROSA, L. P., OLIVEIRA, L. B., COSTA, A. O., PIMENTEIRA C. A. P., MATTOS L. B. R., HENRIQUES, R. M. , MOREIRA, J. R.(2003) Geração de Energia a partir de Resíduos do Lixo e Óleos Vegetais: Fontes Renováveis de Energia no Brasil. Editora Interciência Rio de Janeiro.

- ASTM D 664 (2011). Standart Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.

- BACCAN, N., ANDRADE, J.C., GODINHO, O.E.S., BARONE, J.S. (2001). Química Analítica Quantitativa Elementar, 3ª Ed. Edgard Blucher. São Paulo.

- BARRETO, C.R. (1982) Óleo de dendê substitui petróleo como combustível e matéria-prima. Petro & Química, 50 (5).

- BARRETO, A.J.B., COIMBRA, M.D.J. (2006). Avaliação da influência da adição crescente do Biodiesel de soja ao óleo Diesel. Nota Técnica INT nº. MC 3993 – Reg. 63609.

- BIODIESEL BR ONLINE. (2010). Efeito Estufa. Disponível em: www.biodieselbr.com Último acesso em: 02/05/11.

- BECK II, C. M. (1994), Classical Analysis – A Look at the Past, Present, and Future. Analytical. Chemistry., 66, 224A

- CANDEIA, R.A. (2008). Biodiesel de soja síntese, degradação e misturas binárias. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. Tese de Doutorado.

- CAIRES, A.R.L; LIMA, V.S; OLIVEIRA; S.L. (2012) Quantification of biodiesel content in diesel/biodiesel blends by fluorescence spectroscopy: Evaluation of the dependence on biodiesel feedstock. Renewable Energy xxx 1-4.

- CARVALHO, L.G; BRITTO, P.P, MANTOVANELLI, R; CAMACHO, L; ANTUNES, O.C; ARANDA, D.A. (2005). Esterificação de ácidos graxos de palma via catálise heterogênea, Anais do 13º Congresso brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul.

- COIMBRA, M.D.J. (2007). Avaliação da influência da adição crescente de biodiesel no óleo diesel. Souza Marques. Rio de Janeiro. Monografia de conclusão de curso.

- Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). (2008). Resolução CNPE 02/2008. Disponível em: www.mme.gov.br. Último acesso em: 13/10/11.

- DANTAS, J. H. (2006). Estudo termoanalítico, cinético e reológico do biodiesel derivado do óleo de algodão. Universidade Federal da Paraíba. Dissertação de mestrado.

- DE VASCONCELOS, F.V.C; SOUZA, P.F.B; PIMENTAL, M.F; PONTES, M.J.C, PEREIRA, C.F (2012). Using Near-Infrared Overtone Regions to Determine Biodiesel Content And Adulteration Of Diesel/Biodiesel Blends With Vegetable Oils. Analytica Chimica Acta (Print). , 716: 101 – 107.

- EN 14078 (2010) – Liquid petroleum products – Determination of fatty methyl Ester (FAME) content in middle distillates – Infrared spectrometry method.

- FANG, J.P., JOOS, P. (1994). Saponification of ethyl palmitate at the oil – water interface. Physicochemical and Engineering Apects, 83: 63-73.

- FARIA; R.C.M; REZENDE, M.J.C; REZENDE, C.M; PINTO, A.C. (2007). Desenvolvimento e validação de metodologia de analise de misturas biodiesel: diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massa; Química Nova, 30 (8): 1900-1905.

- FOLQUENIN, E.K.F. (2008). Validação das análises químicas exigidas pela ANP para misturas Diesel-Biodiesel, Universidade Federal de Ponta Grossa. Dissertação de mestrado.

- GAYDOU, V; KISTER, J; KISTER, N.D (2010) Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems xxx.

- GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. (2007). Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. Química Nova, 30 (5): 1369-1373.

- GHASSAB, T.A; MOHAMAD, I; AL-WIDYAN, B; ALI O, A (2003). Combustion performance and emissions ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furmace. Applied Thermal Engineering, 23: 285-293.

- GHESTI, G.F. (2006). Estudo de catalisadores para obtenção de Biodiesel por Transesterificação e Determinação do Rendimento por Espectroscopia Raman; Universidade Federal de Brasília. Dissertação de Mestrado.

- GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; RIBEIRO, N. M. (2008) Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel. Química Nova, 31 (2): 421-426.

- INMETRO. (2011). DOQ-CGCRE-008 – Orientação sobre validação de métodos analíticos. Disponível em: www.inmetro.gov.br. Último acesso em: 08/09/11.

- KING, B. (1997). Review of the potencial of titrimetry as a primary method; Metrologia, 34: 77-82.

- KNOTHE, G. (2001a). Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. Industrial Oils, 12: 103-107.

- KNOTHE, G. (2001b) Determining the blend level of mixtures of biodiesel with conventional diesel fuel by fiber-optic near-infrared spectroscopy and 1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. Journal of American Oil Chemical Society, 78: 1025-1028.

- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAL, J.; RAMOS, L. P. (2006). Manual do Biodiesel . 1ª Ed. Editora Edgard Blucher. São Paulo.

- KUTKOSKI, R.F; RODRIGUES, F.J; TOMINAGA, T.T; LAVERDE, A; SANTOS, I.A; CÓTICA, L.F. (2008). Produção de catalisadores heterogêneos para a transterificação de óleos vegetais e gorduras animais; Anais do XVI Encontro de Química da Região Sul.

- LEITE, F., (2008). Validação em Análise Química. 5ª Ed. Editora Átomo. São Paulo.

- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. (2009). Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Química Nova, 32 (6): 1596-1608.

- PARK J.Y; KIM D.K; LEE J.P; PARK S.C; KIM Y.J. (2008). The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. Catalysis Today, 131: 238-243.

- PUNA J. F; GOMES. J. F; BORDADO J. C. (2008). Desenvolvimento de novos catalisadores para a produção de biodiesel. Química, 110: 41-44.

- MACHADO, P.R.M. (2008). Ésteres combustíveis em motor de ciclo diesel sob condições de pré-aquecimento e variação no avanço de injeção. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. Tese de Doutorado.

- MARQUES, M.V; SILVA, C.G; NACIUK, F.F; FONTOURA, L.M. (2008). A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel; Revista Analytica (33): 72-87.

- MENEGHETTI, S.M.P., SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, M.R. (2007). Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. Química Nova, 30 (3): 667-676.

- Ministério de Minas e Energia (MME). (2011). Boletim mensal dos combustíveis renováveis, 42. Disponível em: www.mme.gov.br. Último acesso em 14/12/2011.

- Ministério de Minas e Energia (MME). (2012). Boletim mensal dos combustíveis renováveis, 50. Disponível em: www.mme.gov.br. Último acesso em 14/05/2012.

- MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; CHINELATTO, M. A. (2008) Utilização de FT-IR para a quantificação de misturas de biodiesel e diesel mineral. Anais da 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia.

- MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIAO, L. M.; FERREIRA, A. G. (2009) Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by 1H NMR. Fuel (Guildford), 88:691-696.

- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. (2009). Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Química Nova, 32 (3): 639-648.

- MOUZINHO, A.M.C; SILVA F.C; MACIEL, A.P; VASCONCELOS, A.C.S. (2007). Produção de biodiesel a partir do óleo vegetal de babaçu (Orbignya martiniana) empregando catalisadores heterogêneos comerciais. Anais do 2º Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília.

- NIETIEDT, G. H. (2010). Misturas de biodiesel de soja, com aditivação e variação do ponto de avanço em um motor de injeção direta. Universidade Federal de Santa Maria. Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado.

- OHLWEILER, O. A.; Química Analítica Quantitativa (1982) 3ª ed. (1) Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.: Rio de Janeiro.

- OLIVEIRA, F.C.C.; BRANDÃO, C.R.R.; RAMALHO, H.F.; COSTA, L.A.F.; SUAREZ, P.A.Z.; RUBIM, J.C.A. (2007) Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy Analytica Chimica Acta, 587: 194-199.

- OLIVEIRA, F.C.C; SUAREZ, P.A.Z; SANTOS, W.L.P. (2008). Biodiesel: Possibilidades e desafios. Química Nova (28): 3-8.

- OLIVEIRA, E.C. (2006). Comparação das diferentes técnicas para a exclusão de “outliers”. Congresso e Feira da Qualidade em Metrologia – Rede Metrológica do Estado de São Paulo.

- PARENTE, E. Biodiesel. (2003). Uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza. Disponível em: www.tecbio.com.br. Último acesso em: 15/04/2010.

- PARK J.Y; KIM D.K; LEE J.P; PARK S.C; KIM Y.J (2008) Blending of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties; Bioresource Technology, 99: 1196–1203.

- PIMENTEL, F. P.; TEIXEIRA, L. S. G.; RIBEIRO, G. M. S.; CRUZ, R. S.; Stragevitch, L.; Filho, J. G.A. P. (2006) Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration, Microchemical Journal, 82: 201-206.

- PUHAN, S., NAGARAJAN, G., GOPINATH, A. (2009). Theoretical modeling of iodine value and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition. Renewable Energy, 34: 1806-1811.

- RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. (2005). Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. Fuel. 84: 335.

- REDÁ, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B (2007). Óleos e gorduras: aplicações e implicações. Analytica, 27, 60.

- REIS, A.V.; MACHADO, A.L.T.; TILLMANN, C.A.C., MORAES, M.L.B. (1999). Motores, tratores, combustíveis e lubrificantes. 1ª Ed. Editora e gráfica UFPEL. Pelotas.

- RENAN, A. C; TAVARES, M. G. O. ; ANTONIOSI FILHO, N. R. (2006). Determinação do teor de biodiesel em diesel. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - Artigos Técnicos Científicos. Brasília, MCT/ABIPTI. 1: 342-346.

- RITTNER, H. (2002). Tecnologia das matérias graxas, 3. 1a Ed. Editora Ltda. São Paulo.

- ROSSITTO, C. N., NASCIMENTO, R.B., JERMOLOVICIUS, L.A. (2009). Cálculo do rendimento na preparação do biodiesel. Laboratório de Microondas. Centro Universitário do Instituo Mauá de Tecnologia.

- SANTOS, A.M. (2004). Uso do biodiesel em motor de ignição por compressão turbo alimentado. Anais do Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel. Lavras, Minas Gerais: 299-304.

- SILVA, A.P., ALVES, M. C.C.(2006). Como iniciar a validação de métodos analíticos. Congresso e Feira da Qualidade em Metrologia – Rede Metrológica do Estado de São Paulo.

- SILVA, P.R.L. (1997). Ensaios de certificação e qualificação de petróleo e derivados – PETROBRÁS.

- SILVA, C. C., ARANDA, D. A. (2012). Patente Nº PI1004178-8A2. Brasil.

- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. (1998) Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 6ª Ed. Editora Livros Técnicos e Científicos. São Paulo.

- SKOOG, D.A. WEST, D.M. HOLLER, F.J. (1997). Fundamentals of Analytical Chemistry. 7a Ed. Harcourt College. Orlando (10).

- SOLOMONS G. e FRYHLE, C. (2002). Química orgânica. 7ª ed. Editora LTC. Rio de Janeiro.

- SPIEGEL, M.R. (1974). Estatística: Resumo da teoria. 7ª Ed. Editora McGraw-Hill do Brasil, Ltda.

- SUAREZ; P.A.Z; MENEGHETTI, S.M. (2007). 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. Química Nova, 30 (8): 2068-2071.

- TAPANES, N.O, ARANDA, D.A. G, CARNEIRO, J.W. (2008) Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides: Theretical and experimental studies of biodiesel reaction. Fuel Guidford, 87: 2286-2295.

- TAT, M.E.; VAN GERPEN J.H.: WANG, P.S. (2007). Fuel property effects on injetion timing, ignition timing, and oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fueled engines. Transactions of the Asabe, 50 (4): 1123-1128.

- TEIXEIRA, L.C. (2005). Potencialidade de oleaginosas para produção de biodiesel. Informe Agropecuário. Belo Horizonte. 26 (229): 18-27.

- TERRA, J., ROSSI, A.V. (2005) Sobre o desenvolvimento da análise volumétrica e algumas aplicações atuais; Química Nova, 28 (1): 166-171.

- ZAGONEL, G.F., RAMOS, L.P. (2004), Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR; Talanta, 63, 4: 1021-1025.