

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AVALIAÇÃO DE BLENDS DE ÓLEO DIESEL E BIODIESEL ATRAVÉS DO TESTE
DA QUALIDADE DE IGNIÇÃO (IQT)

CARLA FELIPPI CHIELLA RUSCHEL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PORTO ALEGRE

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AVALIAÇÃO DE BLENDS DE ÓLEO DIESEL E BIODIESEL ATRAVÉS DO TESTE
DA QUALIDADE DE IGNIÇÃO (IQT)

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Dimitrios Samios
Orientador

Porto Alegre, Janeiro de 2013

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre fevereiro de 2011 e janeiro de 2013, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Dimitrios Samios. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão

Prof. Dr. Edesio Luiz Simionatto

Profa. Dra. Deborah Pinheiro Dick

Prof. Dr. Dimitrios Samios
Orientador

Carla Felippi Chiella Ruschel

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu esposo Eder Ruschel como uma forma de gratidão pelo infinito carinho, apoio e incentivo, tornando possível a conclusão de mais esta etapa acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido Eder Ruschel, pelo carinho, apoio, incentivo e compreensão de sempre.

Ao meu orientador, Professor Doutor Dimitrios Samios, pela amizade, confiança, oportunidade, pelas palavras de estímulo, pelos ensinamentos e carinho.

Ao Professor Doutor Marco Flôres Ferrão, pela imensa ajuda, pelos ensinamentos, discussões e sugestões.

A Professora Maria do Carmo Ruaro Peralba, pela gentileza e disposição em me auxiliar na reta final deste trabalho.

A banca, pelas sugestões e correções.

Aos funcionários do LABCOM, pelas análises referentes às especificações da ANP, pelo carinho, respeito, amizade e gentileza, especialmente à Alexsandro Helgueira, Ana Maria Nucci, Carmem Borges, Marcos Fernandes e Marcos Oliveira da Rosa.

Aos funcionários do LACAUT – UFPR, pela gentileza e disponibilidade em me receber em seu laboratório, em especial ao Professor Doutor Carlos Itsuo Yamamoto e à Rubia Carla Barato Plochanski pela atenção e por tudo que me ensinaram, tornando possível a realização do objetivo principal deste trabalho.

Aos colegas do LINDIM e CECOM, pela amizade, em especial ao Louidi Lauer Albornoz e Rafael Guzatto pela colaboração diária durante a realização deste estudo.

Aos colegas de estudo, pela amizade, paciência e colaboração, em especial à Caroline Saucier, Marcus Vinícius Barcellos de Fraga, Anai Loreiro, Claudia Britto Silva, Jaderson Schneider.

A todos os amigos e familiares que torceram pelo meu sucesso neste curso.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e seus funcionários, em especial ao motorista José Carlos Soares Martins pelo transporte até a REFAP.

À REFAP S.A. pelo óleo diesel.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVO GERAL.....	2
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. PERSPECTIVA HISTÓRICA	4
2.2. PRINCÍPIOS DA QUALIDADE	5
2.3. PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	10
2.4. FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS	11
3. MATERIAIS E MÉTODOS	14
3.1. MATÉRIAS-PRIMAS	14
3.2. EXPERIMENTAL.....	15
3.2.1. Síntese do Biodiesel	15
3.2.2. Purificação do Biodiesel.....	17
3.2.3. Caracterização do Biodiesel	17
3.2.4. Grau De Conversão	18
3.2.5. Caracterização das blendas por espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR).....	22
3.2.6. Preparação das blendas.....	23
3.3. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	26
3.3.1. Ponto de Fulgor (Norma ABNT NBR 14598).....	26
3.3.2. Massa Específica a 20°C (Norma ABNT NBR 14065)	27
3.3.3. Teor de Enxofre (Norma ASTM D 5453)	28
3.3.4. Destilação (Norma ABNT NBR 9619)	31
3.3.5. Teste de Qualidade de ignição: Determinação do número de cetano derivado (Norma ASTM D 6290)	32
3.4. ÍNDICE DE IODO (NORMA EN 14111).....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS BLENDAIS	35
4.1.1. Massa Específica a 20 °C	35
4.1.2. Ponto de Fulgor.....	36
4.1.3. Teor de Enxofre	36
4.1.4. Destilação Atmosférica	37
4.1.5. Número de Cetano	39
4.2. FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS	40
4.3. ÍNDICE DE IODO E SUA RELAÇÃO COM AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	54
5. CONCLUSÕES.....	59
6. REFERÊNCIAS	60
7. ANEXOS	65
7.1. ESPECTROS DE ¹ H-RMN DOS ÓLEOS UTILIZADOS E DOS DIFERENTES TIPOS DE BIODIESEL PRODUZIDOS.....	65

7.2. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DO ÓLEO UTILIZADO E DOS DIFERENTES TIPOS DE BIODIESEL PRODUZIDOS	69
7.3. GRÁFICOS DE DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação genérica de transesterificação de óleos vegetais e gorduras	10
Figura 2: Esquema de produção do biodiesel	16
Figura 3: Espectro de ^1H RMN do óleo de soja	18
Figura 4: Espectro de ^1H RMN do biodiesel metílico de óleo de soja	19
Figura 5: Espectro de ^1H RMN do biodiesel etílico de óleo de soja	19
Figura 6: Espectro de infravermelho do óleo diesel S500	22
Figura 7: Espectro de infravermelho do biodiesel metílico de óleo residual de fritura	23
Figura 8: Espectro de infravermelho do biodiesel etílico de óleo residual de fritura	23
Figura 9: Equipamento Pensky-Martens semi-automático Herzog para ensaio de ponto de fulgor	27
Figura 10: Densímetro digital modelo DMA 4500 marca Anton Paar	27
Figura 11: Forno de fluorescência por ultravioleta para ensaio de enxofre total marca Antek modelo 9000S	28
Figura 12: Esquema representativo dos fluxos de massa e dos gases utilizados no analisador de enxofre Antek 9000S	29
Figura 13: Sistema de injeção da amostra do analisador de enxofre	31
Figura 14: Destilador a pressão atmosférica marca Herzog modelo HDA 627	32
Figura 15: Gráfico do teste de qualidade de ignição do biodiesel metílico de óleo de soja	33
Figura 16: Massa específica a 20 °C versus percentual volumétrico de biodiesel nas blendas	35
Figura 17: Ponto de fulgor versus percentual volumétrico de biodiesel nas blendas	36
Figura 18: Teor de enxofre versus percentual volumétrico de biodiesel nas blendas	37
Figura 19: Temperatura de destilação versus percentual de volume na blenda de biodiesel metílico de óleo de soja recuperado	38
Figura 20: Temperatura de destilação versus percentual volumétrico de biodiesel metílico de óleo de soja nas blendas	39
Figura 21: Número de cetano derivado versus percentual volumétrico de biodiesel nas blendas	40
Figura 22: Classificação das blendas de diesel-biodiesel por HCA	41
Figura 23: Escores do PCA para todas as amostras	43
Figura 24: Pesos do PCA para todas as amostras	44
Figura 25: HCA somente das blendas de óleo de soja e de óleo residual de fritura	45
Figura 26: Escores do PCA somente das blendas de biodiesel de óleo de soja e de óleo residual de fritura	46
Figura 27: Pesos do PCA somente das blendas de biodiesel de óleo de soja e de óleo residual de fritura	47
Figura 28: HCA das blendas com variação volumétrica de B0 a B50	48
Figura 29: Escores do PCA das blendas com variação volumétrica de B0 a B50	50
Figura 30: Pesos do PCA das blendas com variação volumétrica de B0 a B50	51
Figura 31: Espectros de infravermelho das blendas	52
Figura 32: Número de cetano derivado, medido por IQT, versus o número de cetano previsto pela técnica de PLS utilizando dados de FTIR/HATR	53

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Especificações do biodiesel de acordo com os padrões brasileiros, norte-americanos e europeus	6
Tabela II: Proporções consideradas para produção das blendas	24
Tabela III: Composição das Blendas	24
Tabela IV: Numeração das blendas	49
Tabela V: Modelos de PLS testados.....	52
Tabela VI: Dados com correlação com o índice de iodo das amostras de biodiesel puro.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B	Biodiesel
CECOM	Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos
C _{EE}	Conversão em Ésteres Etilícos
C _{ME}	Conversão em Ésteres Metílicos
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
d	densidade
DCN	<i>Derived Cetane Number</i> ou Número de Cetano Derivado
EN ISO	<i>European Standards - International Organization for Standardization</i>
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Esters</i> ou Ésteres metílicos de ácidos graxos
FTIR/ HATR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com acessório de refletância total atenuada horizontal
¹ H-RMN	<i>Hydrogen Resonance Magnetic Nuclear</i> ou Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
HCA	<i>Hierarchical Cluster Analysis</i> ou Análise de agrupamentos hierárquicos
IQT	<i>Ignition Quality Tester</i> ou Teste da Qualidade de Ignição
LINDIM	Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular
NC	Número de cetano
NO _x	Óxidos de nitrogênio
OSC	<i>Orthogonal Signal Correction</i> ou Correção ortogonal de sinal
PCA	<i>Principal Component Analysis</i> ou Análise por componentes principais
P.F.	Ponto de fulgor
PLS	<i>Partial Least Square</i> ou Regressão por mínimos quadrados parciais
R ²	Coefficiente de determinação
REFAP	Refinaria Alberto Pasqualini S.A.
RMSEC	<i>Root Mean Square Error for Calibration</i> ou Raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração
RMSECV	<i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i> ou Raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada
RMSEP	<i>Root Mean Square Error of Prediction</i> ou Raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão
S500	óleo diesel com teor máximo de enxofre igual a 500 ppm
SNV	<i>Standard Normal Variate</i> ou Variação normal padrão
T90	Temperatura correspondente a 90% do volume recuperado na destilação
TDSP	<i>Transesterification Double Step Process</i>
T.E.	Teor de enxofre

RESUMO

A metodologia *Transesterification Double Step Process* (TDSP) permitiu a produção de diferentes variedades de biodiesel. Estes produtos foram feitos a partir de óleo de soja, óleo residual de fritura e gordura vegetal hidrogenada por duas rotas alcoólicas: a metílica e a etílica. Os produtos foram caracterizados por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN) permitindo o cálculo da conversão dos materiais de partida em biodiesel. Em seguida, foram formadas as blendas a partir de óleo diesel S500 e de cada tipo de biodiesel, em diversas proporções. As blendas foram caracterizadas através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e estudadas através da técnica do teste de qualidade de ignição ou *Ignition Quality Tester* (IQT), objetivo principal deste trabalho, a qual permite obter o número de cetano derivado dessas misturas combustíveis. Além disso, também foram estudadas outras cinco propriedades relacionadas a essas blendas, a saber: ponto de fulgor, teor de enxofre, massa específica, curva de destilação e índice de iodo. Por fim, foi realizada uma abordagem do ponto de vista quimiométrico, que auxiliou na interpretação dos resultados do grande conjunto de dados resultantes desse estudo.

ABSTRACT

The transesterification Double Step Process (TDSP) methodology allowed the production of different varieties of biodiesel. The different kinds of biodiesel were produced from soybean, waste cooking and hydrogenated vegetable oils by two alcoholic routes: methylic and ethylic. These products were characterized by Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (^1H NMR) allowing the calculation of the conversion of starting materials into biodiesel. Then, the blends were formed from diesel S500 and each type of biodiesel, in various proportions. The blends were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and studied using the technique Ignition Quality Tester (IQT), the main objective of this work, which gives the derived cetane number of such mixtures fuels. In addition, we studied five other properties related to the blends, namely: flash point, sulfur content, specific gravity, distillation curves and iodine number. Finally, there was an approach from the viewpoint chemometric, who assisted the results interpretation of the large data set resultant from this study.

1. INTRODUÇÃO

Novos combustíveis provenientes de fontes renováveis vêm sendo pesquisados nas últimas décadas com o objetivo de substituir gradualmente os derivados petroquímicos. Em função de ainda apresentarem um custo de produção relativamente maior que o óleo diesel e por se tratar de uma tecnologia de produção recente, torna-se necessário o desenvolvimento de novas técnicas para reduzir custos e produzir um combustível mais competitivo, buscando sempre aumentar a sua qualidade, uma vez que o biodiesel é uma matéria-prima naturalmente menos nociva ao meio ambiente, em função da sua característica biodegradável¹. Neste aspecto, sabe-se que os óleos vegetais apresentam-se como uma potencial fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel em substituição aos óleos petroquímicos^{2,3,4,5}.

Atualmente o óleo diesel comercializado no Brasil é uma blenda com percentual volumétrico igual a 5% de biodiesel (%v/v). O biodiesel pode ser usado em substituição ao óleo diesel por ser perfeitamente miscível ao mesmo e por ter grande parte das suas características similares às do óleo derivado do petróleo. Os ésteres de ácidos graxos, conhecidos comercialmente como biodiesel, são produzidos principalmente a partir de óleos vegetais e gorduras animais por meio da reação de transesterificação com metanol. Esta metodologia é bastante utilizada industrialmente, na presença de um catalisador alcalino, pela sua alta conversão de óleo em ésteres metílicos num tempo relativamente curto de reação^{1,6,7}. Alternativamente pode-se empregar o etanol como agente transesterificante e além disso, outras técnicas de produção menos comuns como reação enzimática, pirólise e micro-emulsão também podem ser utilizadas^{3,8,9,10}.

O estudo das propriedades físico-químicas das blends de óleo diesel e biodiesel é uma ferramenta de grande importância, que permite prever se o combustível está adequado ao uso em motores, sendo utilizada inclusive no programa de monitoramento da qualidade dos combustíveis (PMQC), implementado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Neste sentido, a motivação principal para realizar este trabalho com estes materiais é estudar o seu comportamento quanto à qualidade da queima dessas misturas combustíveis, comportamento este, observado através da técnica do teste de qualidade de ignição (IQT). Paralelamente, objetiva-se também tentar estabelecer uma relação do número de cetano, diretamente relacionado com a qualidade da queima do combustível, com as outras propriedades como ponto de fulgor, massa específica, teor de enxofre, destilação e índice de

iodo. Dessa forma, deseja-se investigar a relação entre as diferentes características intrínsecas a essas matérias-primas e a qualidade do produto final.

Após o estudo das propriedades físico-químicas, percebeu-se a potencial aplicabilidade de ferramentas quimiométricas para avaliar os resultados das análises das propriedades das blendas, devido a grande quantidade de dados obtidos, que tornam bastante difícil a sua interpretação de maneira conjunta. A aplicação da quimiometria permite classificar as blendas através de ferramentas de análise exploratória como análise de agrupamento hierárquico ou *Hierarchical Cluster Analysis* (HCA) e análise por componentes principais ou *Principal Component Analysis* (PCA) a partir de dados discretos (propriedades físico-químicas) e de dados contínuos (espectros de infravermelho) das amostras. Além disso, é possível fazer um modelo de previsão utilizando uma técnica de Regressão Multivariada por Mínimos Quadrados Parciais ou *Partial Least Squares* (PLS), para estimar o número de cetano pela sua correlação com dados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das blendas em estudo.

O estudo destas propriedades tem como objetivo compreender e estabelecer a relação que há entre elas e também a sua relação com a propriedade principal deste trabalho, o número de cetano; presente nas misturas de óleo diesel-biodiesel, sendo que este último componente da mistura foi produzido por um método diferenciado e estudado pelo nosso grupo de pesquisa: o método TDSP – *Transesterification Double Step Process*.

O método TDSP, constitui um entre os vários estudos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa liderado pelo Professor Dimitrios Samios que estão sendo realizados simultaneamente no Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos (CECOM) e no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM). O objetivo destes estudos é adquirir conhecimento sobre novas matérias-primas naturais e renováveis disponíveis para a síntese de novos produtos, além do estudo das suas respectivas características físico-químicas.¹¹⁻¹²

1.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o número de cetano utilizando a técnica *Ignition Quality Tester* (IQT) de blendas de diesel-biodiesel e relacioná-lo com as outras propriedades também em estudo: ponto de fulgor, massa específica, teor de enxofre, curva de destilação e índice de iodo. Além disso, pretende-se estudar a viabilidade da

utilização de um modelo quimiométrico que relaciona os resultados da análise das blendas por FTIR com o número de cetano obtido por IQT.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar os resultados desejados neste trabalho, foi necessário realizar a produção do biodiesel, produção das blendas e análise das suas características conforme descrito a seguir:

1. Produzir biodiesel pelo método TDSP;
2. Caracterização dos produtos obtidos e do óleo diesel por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H - RMN) e por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).
3. Formação das blendas de óleo diesel S500 e biodiesel.
4. Caracterização das blendas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
5. Análise das blendas pela técnica teste da qualidade da ignição (IQT);
6. Análise das propriedades físico-químicas: massa específica a 20 °C, ponto de fulgor e enxofre total;
7. Realização do ensaio de destilação atmosférica das blendas;
8. Cálculo do número de duplas ligações por ^1H RMN e índice de iodo dos diferentes tipos de biodiesel .
9. Aplicação de ferramentas quimiométricas como PCA e HCA para análise exploratória dos resultados e PLS para a construção de um modelo de regressão para estimar o número de cetano das blendas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um grande desafio para a sociedade atual está em suprir a demanda energética mundial. A elevação do preço do petróleo e as questões ambientais envolvidas com a queima dos combustíveis fósseis nos levam ao encontro da necessidade de obtenção de novas fontes de energia. Neste sentido, o uso de energia proveniente da biomassa é apontado como uma promissora opção para o desenvolvimento sustentável nos campos ambiental, econômico e social.¹³

2.1. PERSPECTIVA HISTÓRICA

Os óleos vegetais já haviam sido utilizados como combustíveis nos motores do ciclo diesel antes mesmo do próprio óleo diesel derivado do petróleo. Rudolf Diesel patenteou o seu motor em 1892 e introduziu o primeiro motor diesel destinado a funcionar com óleo vegetal. Em 1900, ele abasteceu e utilizou o motor com óleo de amendoim por várias horas com sucesso. Em 1912, ele previu que no futuro o óleo vegetal poderia ser um combustível importante assim como o óleo diesel.¹⁴ Por razões tanto técnicas quanto econômicas, com o passar do tempo os óleos deram lugar ao diesel mineral.¹⁵ Na época o baixo preço e a oferta abundante dos derivados de petróleo, resultaram na escolha pelo diesel de petróleo. Em 1940, enormes reservatórios de petróleo foram encontrados, sua extração e refinamento foram relativamente fáceis e baratos. Em 1970, o monopólio de algumas nações e circunstâncias políticas desenvolveram uma nova situação, o que obrigou os engenheiros e pesquisadores a ter uma alternativa de combustível e ambientalmente amigável. Desde então, tem havido um interesse renovado na utilização de derivados de óleos vegetais em motores a diesel por várias razões, incluindo considerações políticas, preocupações ambientais e aspectos econômicos.¹⁶

O biodiesel é uma mistura de alquil-ésteres de cadeia linear, obtido pela reação de transesterificação dos triglicerídeos presentes em óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta gerando como subproduto o glicerol. O biodiesel apresenta vantagens sobre o óleo diesel,¹⁷ pois é proveniente de fontes renováveis, não é tóxico e diminui as emissões de poluentes durante a sua combustão.¹⁸ O biodiesel produz cerca de 10% menos de energia que o diesel de petróleo mas seu desempenho no motor é praticamente o mesmo em termos de potência e torque, segundo alguns autores.¹⁹ Este biocombustível apresenta ainda, maior viscosidade, proporcionando maior lubrificação ao motor do que o diesel mineral, resultando numa redução do desgaste das peças do motor. Por outro lado, a reação de transesterificação produz o

biodiesel com estrutura moleculares mais simples que o seu triglicerídeo precursor, diminuindo a sua viscosidade comparativamente ao óleo ou gordura, resultando numa queima eficiente que reduz significativamente a deposição de resíduos no motor.²⁰

2.2. PRINCÍPIOS DA QUALIDADE

A qualidade dos combustíveis é avaliada a partir de parâmetros físico-químicos estabelecidos pelas suas respectivas normas: ABNT no Brasil, ASTM nos Estados Unidos e EN ISO na União Europeia. Estes parâmetros têm os seus valores limites definidos (Tabela 1) de maneira a estabelecer as condições para que se tenha um biodiesel de qualidade, permitindo a sua utilização nas blendas comerciais com óleo diesel.²¹

Tabela I: Especificações do biodiesel de acordo com os padrões brasileiros, norte-americanos e europeus.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)*	-	-	-
<i>Massa específica a 20° C</i>	<i>kg/m³</i>	<i>850 a 900</i>	<i>7148</i> <i>14065</i>	<i>1298</i> <i>4052</i>	<i>EN ISO 3675-</i> <i>EN ISO 12185</i>
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	(2)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
<i>Ponto de fulgor, mín. (3)</i>	<i>°C</i>	<i>100,0</i>	<i>14598</i>	<i>93</i>	<i>EN ISO 3679</i>
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx. (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
<i>Enxofre total, máx.</i>	<i>mg/kg</i>	<i>10</i>	<i>15867</i>	<i>5453</i>	<i>EN ISO 20846-</i>
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	<i>EN ISO 20884</i> 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 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
<i>Número Cetano (5)</i>	-	<i>Anotar</i>	-	<i>613</i> <i>6890 (6)</i>	<i>EN ISO 5165</i>
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (8) 15771	6584 (8) -	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx. (9)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (8) -	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (8)
<i>Índice de Iodo</i>	<i>g/100g</i>	<i>Anotar</i>	-	-	<i>EN 14111 (8)</i>
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (10)	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (8)

As características destacadas *em itálico*, na tabela 1, foram estudadas no presente trabalho.

*LII: Límpido e isento de impurezas

A propriedade massa específica ou densidade de um combustível fornece importantes informações a respeito do desempenho do combustível no motor. A densidade do biodiesel é ligeiramente superior a do óleo diesel convencional, assim, para os motores a ignição por compressão (motores diesel), como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes, a variação da densidade promove alteração da massa de combustível injetada. Deste modo, valores de densidades maiores do que a adequada pode elevar a proporção da mistura de ar/combustível, o que aumenta a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. Valores baixos de densidade podem favorecer a formação de mistura pobre de ar/combustível, levando a perda de potência do motor e consequente aumento de consumo de combustível^{22,23}.

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual o combustível desprende vapores em quantidade suficiente para que a sua mistura com o ar propague a chama a partir de uma fonte de ignição. O ponto de fulgor do biodiesel é superior ao do óleo diesel mineral, em temperatura ambiente, assim a sua adição ao diesel aumenta o ponto de fulgor da mistura final. Esta é uma vantagem do biodiesel em relação ao diesel, a qual está relacionada com os padrões de segurança em termos do transporte, manuseio e armazenamento do combustível, indicando que ele não é inflamável nessas condições. O ponto de fulgor do biodiesel serve também para atestar que o combustível está completamente isento de metanol ou etanol residual da sua reação de produção^{24,25}.

O teor de enxofre, presente no óleo diesel, é um parâmetro que depende da origem do petróleo e do tipo de processo utilizado no refino. O controle dessa propriedade visa evitar a formação de compostos corrosivos durante a combustão, além de controlar a quantidade de compostos poluentes produzidos como óxidos de enxofre, responsáveis pela chuva ácida além de material particulado. Estas partículas, devido ao seu tamanho muito pequeno, são facilmente inaladas e estão relacionadas com a incidência de problemas respiratórios. Alguns autores, ainda, relacionam esta propriedade com o poder lubrificante do combustível²⁶.

A curva de destilação está relacionada com a volatilidade adequada para que a vaporização do combustível aconteça na quantidade e tempo certo, interferindo na qualidade da queima, tendo grande importância para o bom funcionamento do motor²⁷. Tratando-se de hidrocarbonetos puros, seus pontos de ebulição não somente os caracterizam, como também podem ser correlacionados com várias outras propriedades físicas. Já, tratando-se de frações de petróleo, constituídas de misturas de um grande número de hidrocarbonetos e tendo, usualmente, uma larga faixa de ebulição, não há como determinar um ponto de ebulição normal, análogo aos dos compostos puros. Assim, sua caracterização é feita por meio de uma

curva de destilação, tal como a destilação empregada na especificação da gasolina e do óleo diesel comercial²⁸.

Uma das propriedades mais influentes na qualidade do óleo diesel é o número de cetano (NC), que é dado por um valor adimensional, que representa a inflamabilidade do combustível, particularmente crítica, durante as condições de arranque a frio. Valores de números de cetano baixos levam a um longo tempo de atraso de ignição, ou seja, o tempo entre a injeção do combustível e o início da combustão. Conseqüentemente, quanto menor o NC, mais brusca é a fase de combustão da pré-mistura, conduzindo também a um maior ruído durante a combustão. Por outro lado, os números mais elevados de cetano promovem a rápida autoignição do combustível, e muitas vezes conduzem a uma redução das emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) (embora nenhuma tendência clara tenha sido estabelecida), em particular quando o motor opera a baixa carga.^{29,30,31} Especificações europeias ditam um número de cetano de biocombustível de pelo menos 51, enquanto que nos EUA o limite mínimo de NC é mais baixo, 47. No Brasil ainda não foi estabelecido um valor mínimo para o número de cetano do biodiesel. Alguns autores ainda destacam a interdependência entre número de cetano e o grau de insaturação. O número de cetano diminui à medida que o número de ligações duplas (ou insaturação) aumenta, isto é, conforme a composição torna-se mais rica em ácido linoléico e/ou linolênico. Em contraste, os ésteres altamente saturados, tais como os derivados de coco, dendê e sebo apresentam os maiores valores de NC.

A partir desta análise, que pode ser extrapolada para mais ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES), aqueles com 1,84 ligações duplas, em média, na sua molécula (que corresponde a um índice de iodo = 148) não atendem as especificações mínimas Européias de NC = 51. Por outro lado, nenhuma clara correlação pode ser estabelecida entre número de cetano do FAME e o comprimento médio da cadeia. Na literatura, foi demonstrado que o NC aumenta com o aumento do comprimento da cadeia ou diminuições de ramificação.³²⁻³³ Um exemplo notável para este último fator é a dependência da existência do grupamento OH no ácido ricinoleico de óleo de rícino, que provavelmente explica NC baixo dos FAMES desta matéria-prima, em comparação com outros óleos igualmente monoinsaturados. No que se refere à interdependência entre a NC e o comprimento da cadeia, este argumento é válido uma vez que os ésteres de ácidos graxos puros (por exemplo, éster metílico (ME) do ácido esteárico (18:0) tem um valor maior de NC do que os ME do ácido palmítico (16:0), que por sua vez tem maior do NC que os ME do ácido mirístico (14:0), etc.) Sabendo-se que o biodiesel é uma mistura de vários ésteres de ácidos graxos, a correlação acima com o

comprimento da cadeia enfraquece consideravelmente nos FAMES finais, com exceção do coco, onde os comprimentos de cadeia demonstram ter valores muito próximos.³⁴

Este atributo pode ser obtido de três maneiras diferentes. Primeiramente é possível calculá-lo através de uma equação de quatro variáveis, que é maneira mais comum e utilizada, inclusive nos programas de monitoramento da qualidade dos combustíveis, o qual nomeia-se índice de cetano. Porém este método referente à norma ASTM D4737 não foi desenvolvido a rigor para calcular o índice de cetano para blendas e sim somente para óleo diesel puro.³⁵ Esta propriedade pode então, ser verificada através do teste de qualidade de ignição ou *Ignition Quality Tester*– IQT, no qual obtém-se o número de cetano derivado, nomeado desta forma por ser obtido por meio do teste realizado neste equipamento específico, que realiza a queima do combustível em uma câmara ou vaso fechado³⁶. Já o número de cetano propriamente dito é determinado quando verifica-se esta propriedade, testando o combustível diretamente através de um motor, semelhante ao dos veículos comerciais, adequado para fins deste tipo de estudo³⁷. As duas primeiras técnicas fazem, portanto, apenas boas aproximações do valor desta propriedade. Esta característica é de extrema importância, uma vez que o número de cetano relaciona-se diretamente com a qualidade da queima do combustível. O número de cetano será estudado neste trabalho, através do teste de qualidade de ignição. O IQT determina a qualidade da ignição de misturas de óleo diesel e biodiesel através da medição direta do atraso de ignição do combustível alimentado através de um bico injetor, em uma câmara de volume constante, com temperatura e pressão controladas automaticamente.

Por fim, o índice de iodo está relacionado com o número de insaturações presentes na molécula. Esse número tem efeito sobre os valores de densidade e de viscosidade dos diferentes tipos de biodiesel e também é de grande importância para a estabilidade oxidativa. As normas EN 14214 e Resolução da ANP número 07/08 adotaram o índice de iodo (método analítico EN ISO 1411) para determinar o número de insaturações. O método baseia-se no tratamento da amostra com halogênios em excesso, que se adicionarão às duplas ligações presentes nas moléculas. Os halogênios que não reagiram são então titulados com tiosulfato de sódio e o resultado é expresso como gramas de iodo que reagem com as insaturações presentes em 100 g de amostra. O valor máximo aceito na norma EN 14214 é de 120 g I₂/100 g de amostra. A Resolução da ANP número 07/08 solicita o registro do resultado da análise.³⁸

2.3. PRODUÇÃO DO BIODIESEL

A reação de transesterificação de óleos e gorduras em alquil ésteres (biodiesel), com álcoois de cadeia curta como metanol e etanol, é o método mais utilizado atualmente para produção de biodiesel. Segundo dados da ANP, em 2011, a capacidade nominal de produção de biodiesel (B100) foi de cerca de 6,8 milhões de m³. Entretanto, a produção efetiva do Brasil foi de aproximadamente 2,7 milhões de m³, o que correspondeu a 39,5% da capacidade total. Em comparação a 2010, a produção de biodiesel (B100) aumentou em 12%. O consumo total de metanol empregado na produção de biodiesel, pelo processo de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, foi de 301,9 mil m³, 8,3% a mais que em 2010. O óleo de soja continuou sendo a principal matéria-prima para a produção de biodiesel (B100), equivalente a 81,2% do total. A segunda matéria-prima no ranking de produção das usinas foi a gordura animal (358,7 mil m³ ou 13,4% do total), após aumento de 18,6% em relação a 2010, seguida pelo óleo de algodão (98,2 mil m³ ou 3,7% do total), que registrou alta de 72,2% em comparação ao ano anterior.³⁹

O método *Transesterification Double Step Process* (TDSP), foi desenvolvido inicialmente para produção de biodiesel metílico, alcançando altas conversões e elevados rendimentos em ésteres metílicos, consistindo em um procedimento relativamente simples⁴⁰. Atualmente esta metodologia já está sendo utilizada, com êxito, para a preparação de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos a partir de qualquer matéria-prima que se queira, como óleo de soja, linhaça, girassol, óleo residual de fritura, banha, sebo e também a partir de gordura vegetal hidrogenada entre várias outras. Os produtos obtidos podem ser utilizados diretamente como combustível ou ainda podem servir como matéria-prima para produção de diferentes tipos de oligo e poliésteres^{41,42}.

A reação de transesterificação ocorre pela mistura do óleo ou da gordura, com o respectivo álcool, metanol ou etanol, na presença do catalisador, hidróxido de potássio na primeira etapa de reação e ácido sulfúrico na segunda etapa, produzindo os ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, além do subproduto glicerol, como mostrado na figura 1.

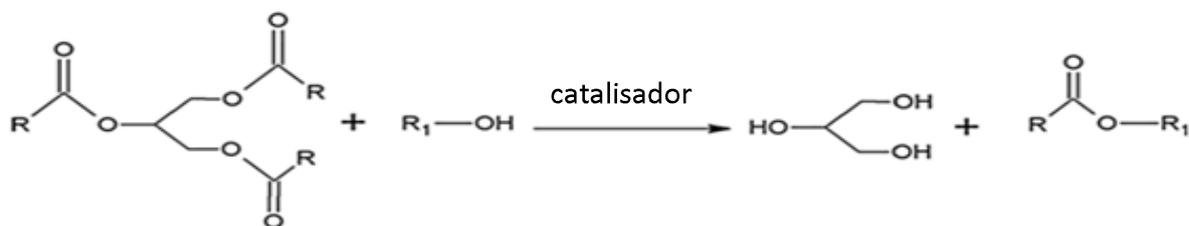


Figura 1: Reação genérica de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras

O óleo de soja corresponde a aproximadamente 90% da produção nacional de óleos vegetais⁴³ e 28% da produção mundial⁴⁴. Já o óleo residual de frituras resulta em um problema ambiental cada vez maior e sem perspectiva de uma solução efetiva em curto prazo para a sociedade. Assim, o uso deste material na produção de biodiesel torna-se uma alternativa econômica e ambientalmente adequada, pois dessa maneira retira-se um resíduo do ambiente transformando-o em um produto com alto valor agregado⁴⁵. Por fim, a gordura vegetal hidrogenada diferencia-se dessas duas primeiras matérias-primas também utilizadas, principalmente por ter uma grande quantidade de isômeros *trans*, o que ocorre como resultado da reação de hidrogenação sofrida por esta gordura⁴⁶.

Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são metanol e etanol. O metanol é mais amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial, por ser mais reativo, implicando em menor temperatura e tempo de reação. O etanol, além de ter produção consolidada no Brasil, é consideravelmente menos tóxico, provém de fonte renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubrificidade. Uma grande desvantagem do etanol está no fato deste promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação. Para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação costuma-se utilizar excesso de álcool e remoção da glicerina. Para o metanol, a razão molar comumente empregada é de 6:1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1.⁴⁷

2.4. FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS

O desenvolvimento da quimiometria possibilitou um grande avanço no entendimento das questões que exigem um conhecimento multidisciplinar. Esta ciência utiliza a matemática e a estatística para auxiliar a análise de dados relativos aos processos químicos, de natureza multivariada, como por exemplo informações provenientes da espectroscopia, cromatografia, etc. As técnicas quimiométricas visam o delineamento e análise de experimentos, tendo como objetivo utilizar de forma eficiente, correta e econômica os recursos disponíveis.⁴⁸

A análise por agrupamento hierárquico (HCA) e a análise por componentes principais (PCA) são algumas das ferramentas mais importantes na avaliação de conjuntos de dados. A HCA agrupa objetos conforme a semelhança observada entre eles. Através desta ferramenta de classificação os objetos são agrupados e representados num gráfico com uma estrutura em árvore denominada dendrograma. A construção do dendrograma é baseada na distância entre dois objetos que pode ser medida através da correlação de Pearson, da distância Euclidiana ou

da distância de Manhattan. A PCA, por sua vez, é um método de análise vetorial que permite descrever a variação ou dispersão de um determinado conjunto de dados. Entre as primeiras aplicações destes métodos, destacam-se os controles estatísticos de processos que usualmente necessitam avaliar diferentes variáveis de processo, simultaneamente. A análise de fatores é realizada sobre uma matriz de dados que relaciona um conjunto de variáveis a diversos experimentos (amostras). Geralmente, esta matriz de dados \mathbf{X} é centrada na média, podendo, também, os dados sofrerem outros tipos de tratamento, como por exemplo, o escalamento. A matriz, após serem centrados seus dados na média, é decomposta no produto de três matrizes pelo algoritmo de decomposição de valor singular (SVD), conforme a equação 1.

$$\mathbf{X} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{V}^t \quad (1)$$

A matriz \mathbf{V} é denominada de matriz dos *loadings* ou pesos, as colunas da matriz \mathbf{V} correspondem aos autovetores e \mathbf{S} é uma matriz diagonal. As matrizes \mathbf{U} e \mathbf{V} são ortogonais entre si e o produto entre as matrizes \mathbf{U} e \mathbf{S} é denominado *scores* ou escores. Como resultado da análise de componentes principais, o conjunto de dados originais é agrupado em função da correlação existente entre as variáveis, gerando um novo conjunto de eixos ortogonais entre si (componentes principais), e de mais simples manipulação matemática.⁴⁹

Já no método de regressão multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS), as informações espectrais (matriz \mathbf{X}) e as informações das concentrações ou propriedades (matriz \mathbf{y}) são usadas ao mesmo tempo, correlacionando-se as mesmas a fim de se obter uma relação linear na fase de calibração. A regressão dos mínimos quadrados parciais, para construção do modelo, retira informações do conjunto de dados da matriz dos espectros (matriz \mathbf{X}) para correlacioná-las com as informações retiradas do conjunto de dados de referência (matriz \mathbf{y}). Por meio de combinações lineares dos dados espectroscópicos e dos dados de referência, se obtém o número de variáveis latentes necessárias para correlacionar os espectros e as concentrações. É usado para construção do modelo de calibração um número de variáveis latentes que proporcione o menor erro possível de previsão, ou seja, que as diferenças entre os valores de referência e os valores previstos sejam os menores. Na modelagem por mínimos quadrados parciais, tanto a matriz das variáveis independentes (\mathbf{X}), como o vetor das variáveis dependentes (\mathbf{y}) são representados pelos escores e pesos conforme a equação 2:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP} + \mathbf{E} \quad (2)$$

As informações são incorporadas de modo que cada componente principal (CP) do modelo seja modificado para que a covariância de \mathbf{T} seja maximizada. Nesta etapa, a CP recebe o nome de variável latente (VL). Quando a matriz \mathbf{X} é decomposta, \mathbf{T} contém os escores, \mathbf{P} contém os pesos e \mathbf{E} é a matriz de erros da decomposição de \mathbf{X} .⁵⁰

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, foram realizadas as reações de transesterificação conforme a metodologia TDSP, processo desenvolvido e dominado pelos pesquisadores do laboratório. Nestes testes, foram sintetizadas as três diferentes variedades de biodiesel a partir de três tipos de matérias-primas: óleo de soja, óleo residual de fritura e gordura vegetal hidrogenada. O processo a ser realizado é o mesmo, independente da matéria-prima a ser utilizada, resultando sempre no produto desejado. As diferenças observadas são apenas aquelas intrínsecas a estrutura das cadeias dos ácidos graxos utilizados, principalmente quanto à presença e número de insaturações. Dessa forma, a única diferença em relação às reações realizadas a partir dos óleos vegetais é a necessidade de aquecimento para liquefazer a gordura vegetal hidrogenada, uma vez que ela é comercializada como um produto sólido. Esta etapa é necessária, neste caso, para aumentar a superfície de contato e melhorar a interação da gordura com os outros reagentes.

3.1. MATÉRIAS-PRIMAS

Para a posterior produção das blendas estudadas neste trabalho, foi utilizado óleo diesel S500 (pode conter no máximo 500 ppm de enxofre) puro (sem adição de biodiesel) gentilmente doado pela REFAP S.A. e seis diferentes tipos de biodiesel produzidos em laboratório através do método TDSP: biodiesel metílico e etílico de óleo de soja, biodiesel metílico e etílico de óleo residual de fritura e biodiesel metílico e etílico de gordura vegetal hidrogenada.

A composição média do óleo de soja comercializado no Brasil é: 49,7 - 56,9% de ácido linoléico (C18:2), 17,7 - 26% de ácido oléico (C18:1), 9,9 - 12,2% de ácido palmítico (C16:0), 5,5 - 9,5% de ácido linolênico (C18:3) e 3 - 5,4% de ácido esteárico (C18:0). Estes ácidos graxos, cuja proporção relativa é mantida constante após a reação de transesterificação, compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo e tal característica é relativamente constante para a grande maioria dos óleos comerciais disponíveis⁵¹.

A composição original do óleo residual de fritura utilizado, que é proveniente do restaurante universitário do campus do vale da UFRGS, é de óleo de soja, a qual pode variar em função dos procedimentos realizados durante sua utilização uma vez que o óleo pode sofrer durante o processo de fritura, reações de oxidação, hidrólise e polimerização⁵². Geralmente sua composição média é a seguinte: 55,7 % de ácido oléico (C18:1), 25,2% de

ácido linoléico (C18:2) e 5,5% de ácido linolênico (C18:3) com um grau de saturação de 13,4%⁵³.

A gordura vegetal hidrogenada diferencia-se dos dois primeiros materiais de partida, por não ser líquida como é o caso dos óleos de soja e de fritura, mas sim sólida e também por ter presente na sua composição uma grande quantidade de ácidos graxos *trans*. Sua composição média é de: 36,8% de ácido elaídico (C18:1 9t), 18,3% de ácido oléico (C18:1), 13,46% de ácido esteárico (C18:0), 11,47% de ácido palmítico (C16:0), 8,84% de ácido linolênico (C18:2) e 4,5% de ácido 10-cis-octadecenóico (C18:1 10c) e 3,07% de ácido linoelaídico (C18:2 tt)^{54,55}.

Os álcoois utilizados para a produção dos diferentes tipos de biodiesel foram metanol (CH₃OH) e etanol (CH₃CH₂OH), e os catalisadores foram o hidróxido de potássio (KOH) e o ácido sulfúrico (H₂SO₄). A origem e pureza dos reagentes utilizados foram as seguintes: óleo de soja comercial (Cocamar Cooperativa Agroindustrial, Maringá/PR), óleo residual de fritura (Restaurante Universitário, Unidade Campus do Vale, UFRGS), gordura vegetal hidrogenada (Primor) álcool metílico (99% PA-ACS, F.Maia, Cotia/SP), álcool etílico (95% PA-ACS, F.Maia, Cotia/SP), hidróxido de potássio (85%, Synth, Diadema/SP) e ácido sulfúrico (95-98% PA, F.Maia, Cotia/SP). Clorofórmio deuterado (99.8% D, Cambridge Isotope Laboratories, Andover/Ma, USA) foi utilizado como solvente nas análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H RMN).

3.2. EXPERIMENTAL

Baseadas na metodologia TDSP foram realizadas as reações para produção dos diferentes tipos de biodiesel de óleo de soja, de óleo residual de fritura e de gordura vegetal hidrogenada, posteriormente utilizados como parte integrante das blendas, objeto desse estudo.

3.2.1. Síntese do Biodiesel

O procedimento utilizado em cada síntese foi similar para os dois óleos e para a gordura vegetal hidrogenada também, porém para esta última, a única pré-etapa necessária, é o aquecimento da mesma para liquefazê-la. Além disso, foram utilizados dois álcoois diferentes nestas reações: o metanol e o etanol. O metanol foi escolhido por ser o álcool mais utilizado na indústria do biodiesel e o etanol foi utilizado para fim de comparação com o

metanol, por não ser tóxico como o metanol e por ser uma matéria-prima de grande disponibilidade a partir da sua produção pela indústria do ramo da cana de açúcar do Brasil.

Dessa maneira, por exemplo, como mostrado na figura 2, a reação de transesterificação do óleo de soja com álcool metílico ocorreu da seguinte forma: primeiramente foi preparada uma solução de hidróxido de potássio (6,53 g) em metanol (500 mL), sob agitação e aquecimento (40 °C), o que promove a formação da espécie ativa da catálise básica denominada metóxido (CH_3O^-).

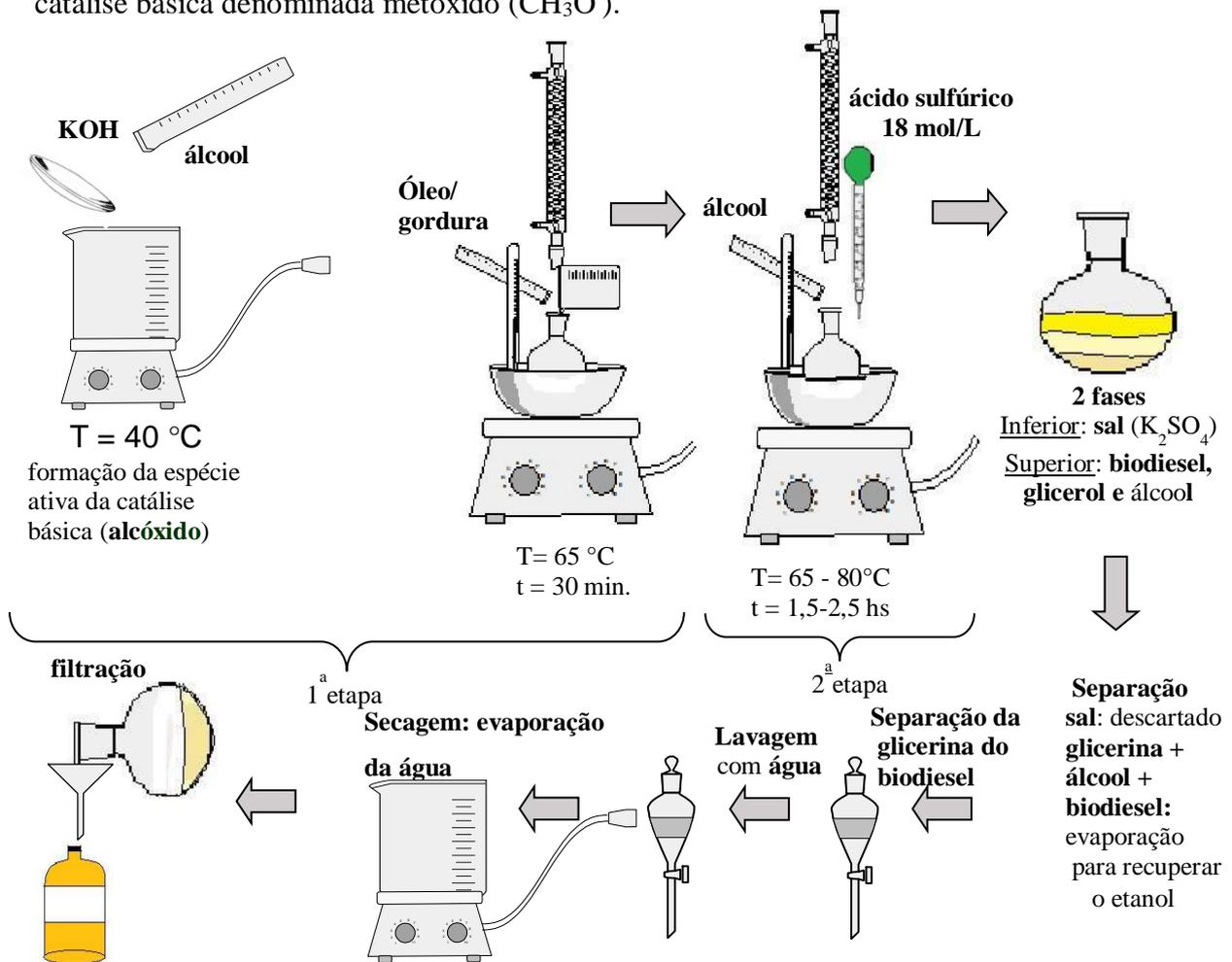


Figura 2: Esquema de produção do biodiesel

Esta mistura foi adicionada ao balão de reação que contém o óleo (1200 mL), o qual foi previamente aquecido na faixa de 60-65 °C, permanecendo o sistema sob agitação e refluxo durante trinta minutos nesta mesma temperatura. A razão molar álcool/óleo foi de 12:1 e de 12:0,1 de álcool/catalisador. Após decorrido este tempo, é feita a parte referente a catálise ácida do processo, onde foram colocados no balão 250 mL de metanol e 5 mL de ácido sulfúrico (P.A., 18,77 mol/L), mantendo-se aquecimento e agitação constantes por mais uma hora e meia.

As outras reações de transesterificação tanto do óleo de fritura quanto do óleo de soja com etanol e metanol seguiram o mesmo procedimento descrito anteriormente. A única diferença residiu no fato de que para o óleo de fritura há uma etapa prévia de filtração, a fim de remover as partículas sólidas resultantes do processo de fritura dos alimentos. Além disso, como citado anteriormente, para a transesterificação da gordura vegetal hidrogenada houve a pré-etapa de aquecimento desta gordura.

3.2.2. Purificação do Biodiesel

Ao término do tempo total de reação, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente (25 °C) e observando-se a separação em duas fases distintas: os ésteres metílicos e o glicerol, ambas contendo álcool residual.

A fase superior é composta de biodiesel, do óleo restante que não reagiu (triglicerídeos), di e monoglicerídeos, além de uma pequena quantidade de álcool que foi adicionado em excesso para garantir o deslocamento do equilíbrio da reação para os produtos. A fase inferior é composta de glicerol e de grande parte do excesso de metanol, bem como outros produtos secundários. Após a decantação feita em funil de separação, o metanol é removido de ambas as fases por evaporação sob vácuo e aquecimento. O álcool recuperado é guardado para ser utilizado em futuras sínteses. Ao final do processo, o biodiesel é filtrado para remoção do sal sulfato de potássio (K_2SO_4) formado durante o processo, e de outras impurezas sólidas que podem estar presentes. Após sendo o mesmo envasado e estando pronto para a utilização.

3.2.3. Caracterização do Biodiesel

Os óleos utilizados como material de partida e os respectivos tipos de biodiesel produzidos a partir deles foram caracterizados utilizando-se as técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (1H RMN) (Varian – INOVA 300, 300 MHz), em soluções de clorofórmio deuterado (99,8% D) e de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR Spectrum 400, Perkin Elmer). A espectroscopia de 1H RMN foi empregada para obtenção do grau de conversão das reações de transesterificação. Além disso, foram realizadas algumas análises físico-químicas dos diferentes tipos de biodiesel obtidos e de suas blendas com óleo diesel do tipo S500.

3.2.4 Grau De Conversão

O grau de conversão dos óleos e gordura utilizados, em biodiesel, foi calculado a partir da análise dos espectros obtidos pela técnica de $^1\text{H RMN}^{56-58}$.

Em anexo (ítem 7.1) encontram-se os espectros referentes aos óleos, a gordura e biodiesel utilizados. Nas figuras 3,4 e 5 são mostrados os espectros de $^1\text{H RMN}$ do óleo de soja, do biodiesel metílico de óleo de soja e do biodiesel etílico de óleo de soja, como exemplos.

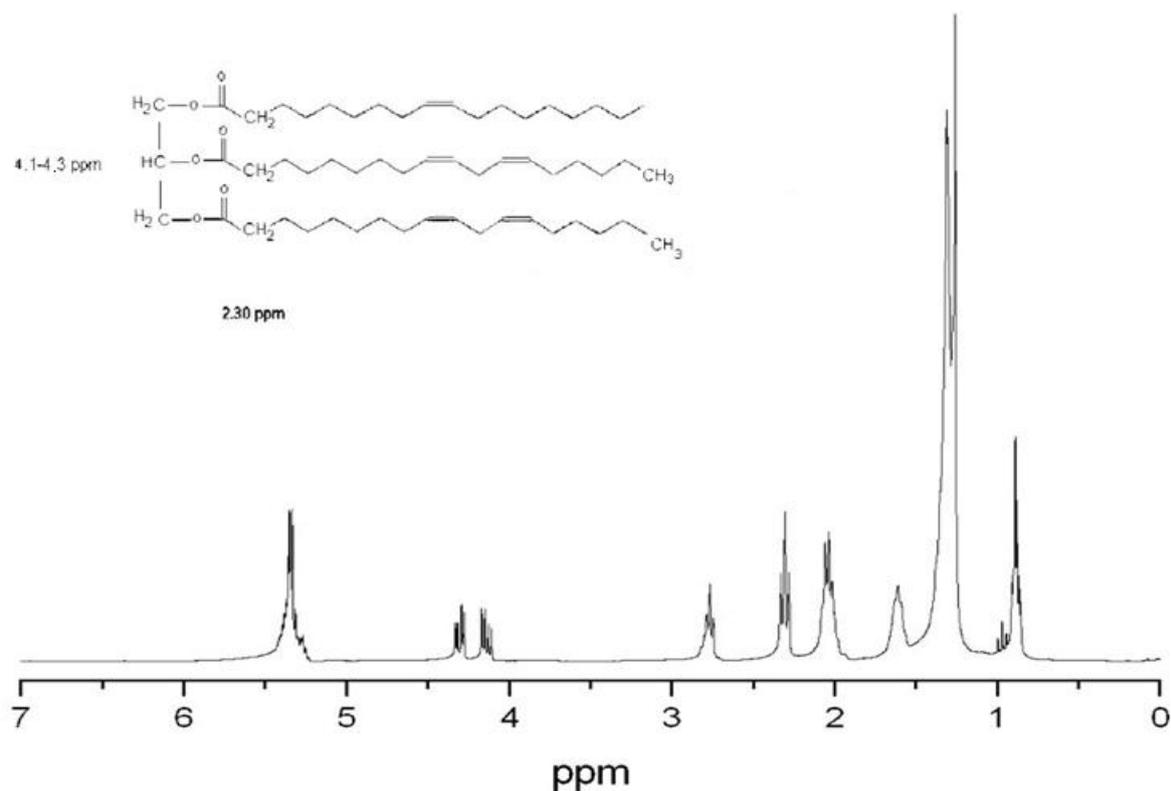


Figura 3: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do óleo de soja

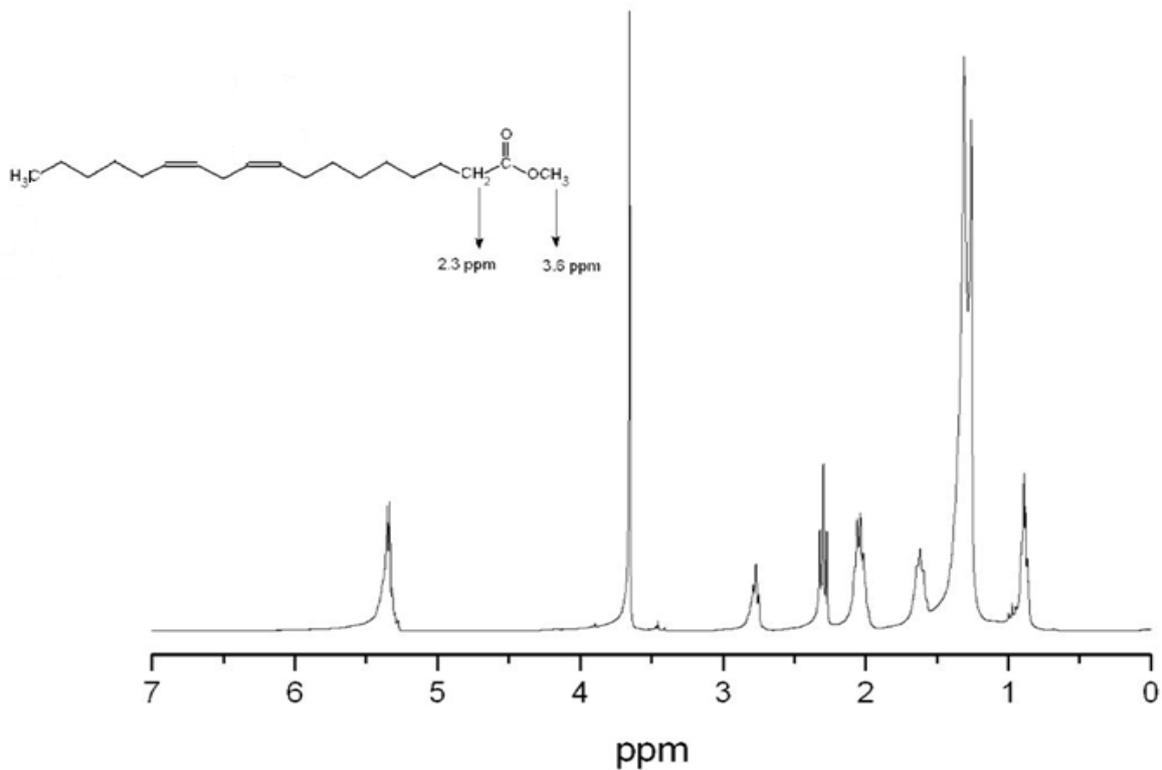


Figura 4: Espectro de ¹H-RMN do biodiesel metílico do óleo de soja

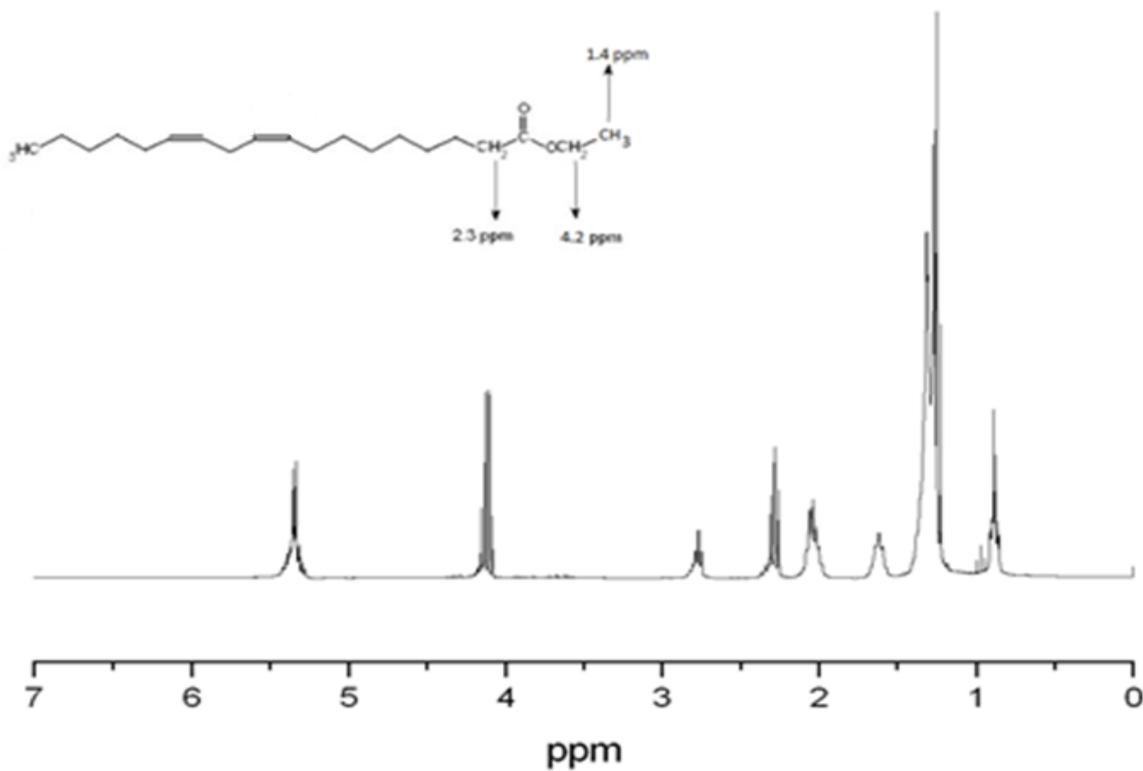


Figura 5: Espectro de ¹H-RMN do biodiesel etílico do óleo de soja

Os prótons da sequência glicéridica (-CH₂-CH-CH₂), localizados nos espectros referidos acima, na faixa entre 4,1 e 4,3 ppm, correspondem a quatro hidrogênios e são

utilizados para determinar a quantidade residual de tri, di e monoglicerídeos nos ésteres metílicos produzidos. O hidrogênio do grupo metino (-CH-) está localizado em 5,2 ppm, sobrepondo-se aos sinais correspondentes aos hidrogênios das ligações duplas. Como pode ser visualizado nos espectros correspondentes aos tipos de biodiesel metílicos produzidos, não há detecção de resíduos de tri, di e monoglicerídeos, em consequência do total desaparecimento dos sinais na faixa de 4,1-4,3 ppm. A conversão dos óleos ou gorduras em ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel metílico), é obtida a partir do surgimento de um intenso sinal em 3,6 ppm uma vez que este sinal está na região dos hidrogênios do grupo éster metílico (-OCH₃).

Para calcular a conversão dos ésteres metílicos (C_{ME}) é utilizado como base o sinal correspondente aos hidrogênios do grupo metileno adjacente a carbonila do éster (α -CH₂), o qual corresponde a dois hidrogênios e surge isoladamente em 2,3 ppm, sem somar-se a sinais de outros hidrogênios do biodiesel produzido e de outros produtos intermediários da reação. A escolha deste sinal deve-se também ao fato deste grupo estar presente em todas as moléculas derivadas de triglicerídeos, as quais incluem o óleo não reagido, di e monoglicerídeos, sabões e quaisquer outras espécies de longa cadeia carbônica que possam ser formadas durante o processo.

A equação 7 expressa a fórmula utilizada para o cálculo da conversão em ésteres metílicos, relacionando as integrais dos sinais de ¹H-RMN dos hidrogênios do grupo éster metílico (OCH₃) e do grupo metileno adjacente à carbonila (α -CH₂).

$$C_{ME} = 100x \left(\frac{I_{ME}/3}{I_{\alpha-CH_2}/2} \right) \quad (7)$$

Onde I_{ME} é o valor da integral do sinal correspondente aos prótons do grupo éster metílico e $I_{\alpha-CH_2}$ é o valor da integral do sinal correspondente aos prótons do grupo metileno adjacente à carbonila. Os fatores 3 e 2 são adicionados para correção das integrais conforme o número de hidrogênios correspondentes a cada sinal, sendo que o grupo éster metílico apresenta três hidrogênios (-OCH₃ – 3.6 ppm) e o grupo metileno adjacente à carbonila apresenta dois hidrogênios (α -CH₂ – 2.3 ppm)^{59,60}.

Para o cálculo da conversão dos óleos ou gordura em ésteres etílicos existem algumas diferenças a serem consideradas. Nesse caso, os hidrogênios da sequência glicéridica (-CH₂-CH-CH₂), na faixa entre 4,1 e 4,3 ppm, se sobrepõem ao sinal em 4 a 4,2 ppm referente aos

dois hidrogênios α -carboxila do éster etílico (-O-CH₂-CH₃). O hidrogênio do grupo metino (-CH-) está localizado em 5,2 ppm, sobrepondo-se aos sinais correspondentes aos hidrogênios das ligações duplas. Desta maneira, para obter a conversão dos óleos ou gorduras em ésteres etílicos (C_{EE}) de ácidos graxos (biodiesel etílico), o valor da integral referente aos tri, di e monoglicerídeos deve ser descontada do valor da integral referente aos ésteres etílicos. O valor final dessa subtração corresponde a dois hidrogênios. Este valor será dividido pelo valor da integral do sinal base dos hidrogênios do grupo metileno adjacente a carbonila do éster (α -CH₂) em 2,3 ppm.

A equação 8 constitui a fórmula utilizada para o cálculo da conversão em ésteres etílicos, relacionando as integrais dos sinais de ¹H-RMN dos hidrogênios do grupo éster etílico (O-CH₂-CH₃) e do grupo metileno adjacente à carbonila (α -CH₂).

$$C_{EE} = 100x \left(\frac{I_E - I_G}{I_{\alpha-CH_2}} \right) \quad (8)$$

Onde I_E é o valor da integral do sinal correspondente aos hidrogênios do grupo éster etílico, I_G é o valor da integral do sinal correspondente aos hidrogênios dos tri, di e monoglicerídeos residuais do óleo de partida e $I_{\alpha-CH_2}$ é o valor da integral do sinal correspondente aos hidrogênios do grupo metileno adjacente à carbonila. Os fatores 2 e 2 são adicionados para correção das integrais conforme o número de hidrogênios correspondentes a cada sinal, sendo que o grupo éster etílico apresenta dois hidrogênios (-OCH₂-CH₃ - 4-4,2 ppm) e o grupo metileno adjacente a carbonila apresenta dois hidrogênios (α -CH₂ - 2.3 ppm), embora nesse caso, esses fatores pudessem ser desconsiderados.

Deste modo, a integral dos sinais presentes nos espectros de ¹H-RMN dos óleos de soja, residual de fritura e da gordura vegetal hidrogenada e dos seus respectivos diferentes tipos de biodiesel, indica graus de conversão em ésteres metílicos iguais a 98% para o óleo de soja, 95% para o óleo residual de fritura e 99% para a gordura vegetal hidrogenada. Já para essas mesmas variedades de biodiesel, produzidos, entretanto, por rota etílica, as conversões resultantes foram de 95% para o óleo de soja, 93% para o óleo residual de fritura e 96% para a gordura vegetal hidrogenada.

3.2.5. Caracterização das blendas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O óleo diesel da classe S500 e os diferentes tipos de biodiesel produzidos foram caracterizados também por Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica qualitativa permite saber quais são os grupos orgânicos presentes nas moléculas estudadas complementando a técnica de $^1\text{H-RMN}$.

Nos espectros de infravermelho, mostrados as figuras 6, 7 e 8 e nos demais em anexo (item 7.2), observa-se as principais bandas em: 1750 cm^{-1} referente ao estiramento da carbonilado éster, picos na região de $1300\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$ que indicam sobreposição de bandas presentes tanto no óleo quanto no éster correspondente, picos na região de $1000\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$ referentes a deformação angular simétrica fora do plano de ligação C-H de olefinas. Picos em 1200 cm^{-1} referentes a deformação axial da ligação $\text{CC}(=\text{O})-\text{O}$ do éster, enquanto picos em torno de 1183 cm^{-1} podem ser relacionados a deformação axial assimétrica da ligação O-C-C. A região de $1300\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$ é conhecida como região de “impressão digital” do espectro que inclui várias bandas acopladas. Além disso, diferenças mais significativas entre os espectros de óleos, ésteres e do óleo diesel, podem ser observadas na região de $2240\text{ a }2270\text{ cm}^{-1}$ onde ocorrem combinações de estiramentos de ligações C-O e C=O.⁶¹.

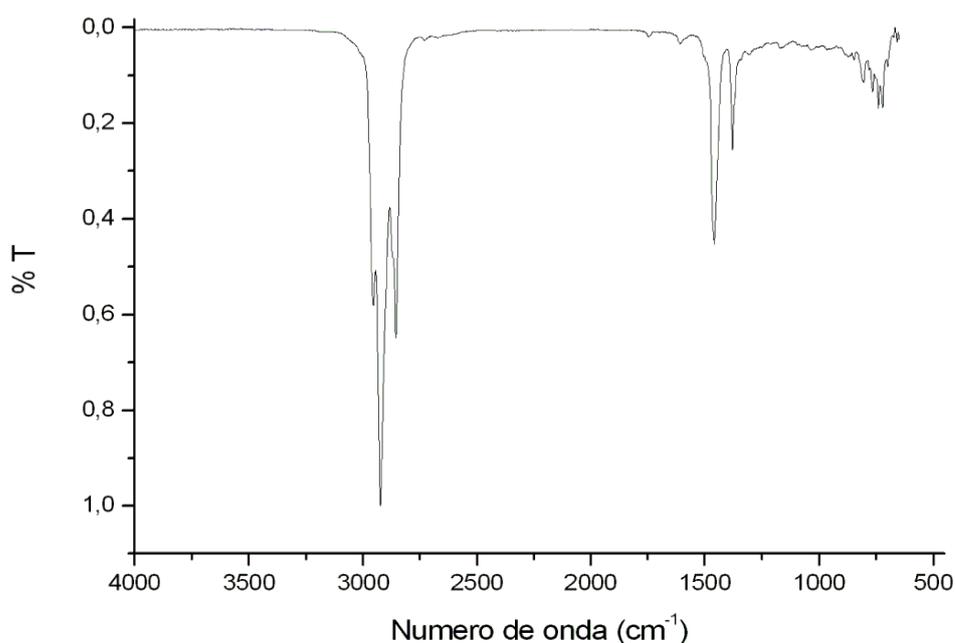


Figura 6: Espectro de Infravermelho do óleo diesel S500

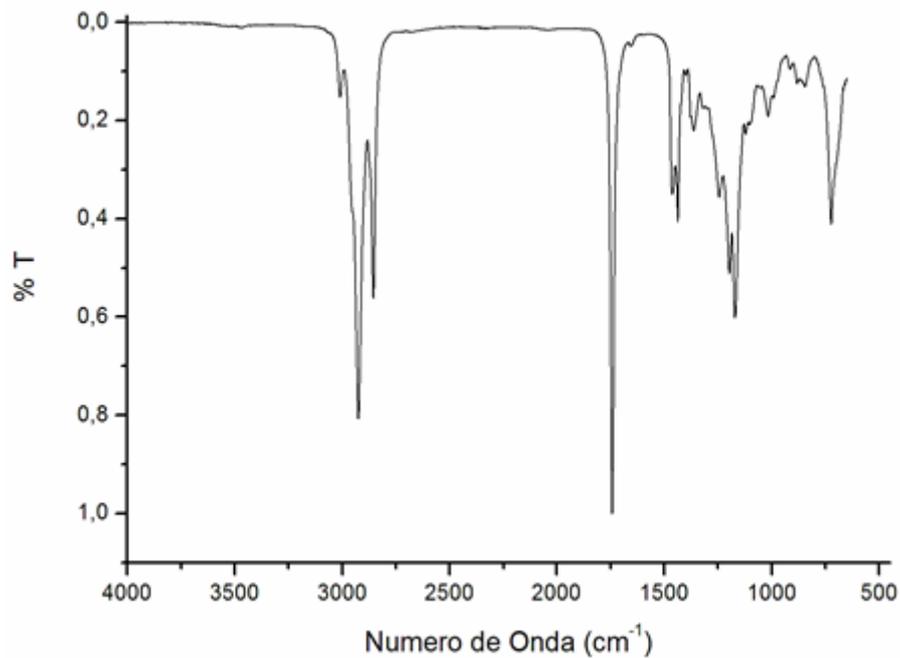


Figura 7: Espectro de Infravermelho do biodiesel metílico de óleo residual de fritura

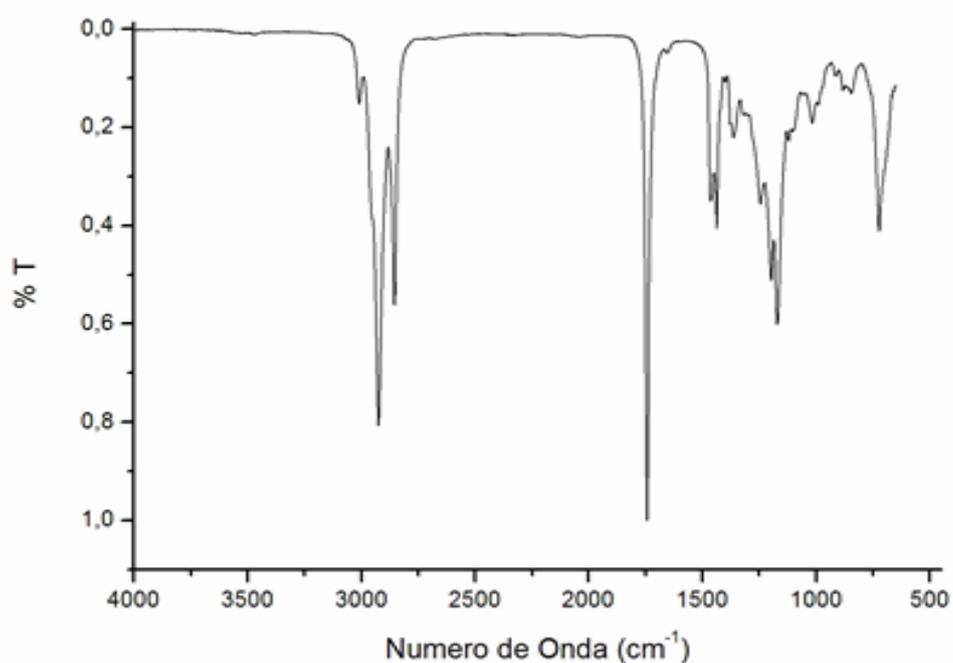


Figura 8: Espectro de Infravermelho do biodiesel etílico de óleo residual de fritura

3.2.6. Preparação Das Blendas

Na etapa seguinte deste trabalho foi realizada a preparação das blendas.

A partir do óleo diesel da classe S500, fornecido gentilmente pela Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP S.A.) e de cada tipo de biodiesel produzido pelo método TDSP, no

laboratório de pesquisa do Centro de combustíveis, biocombustíveis, lubrificantes e óleos (CECOM), vinculado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), foram preparadas então, as blendas, objeto deste estudo. A preparação e algumas análises dessas blendas também foram realizadas nos laboratórios do CECOM.

Com o objetivo de avaliar a influência da adição do biodiesel, sobre as propriedades físico-químicas e a qualidade da queima das misturas de diesel e biodiesel, foram estudadas as seguintes variações de composição: 5, 10, 20, 50, 75% (v/v) de biodiesel, além do óleo diesel e dos diferentes tipos de biodiesel puros. Para a produção das blendas foram consideradas as variações volumétricas apresentadas na tabela II:

Tabela II: Proporções consideradas para produção das blendas

Denominação da Blenda	(% v/v) Biodiesel: Diesel
B0	0:100
B5	5:95
B10	10:90
B20	20:80
B50	50:50
B75	75:25
B100	100:0

A blenda denominada B0 é na verdade uma amostra composta apenas de óleo diesel S500. Além desta, todas as outras blendas foram produzidas nas seis composições volumétricas acima, a partir da combinação das três variedades de material de partida (óleo de soja, óleo residual de fritura e gordura vegetal hidrogenada) e de dois tipos de álcoois utilizados nas reações de transesterificação, metanol e etanol, resultando em 55 blendas diferentes, denominadas conforme tabela III.

Tabela III: Denominação das Blendas

B5MS	B10MS	B20MS	B50MS	B75MS	B100MS
B5ES	B10ES	B20ES	B50ES	B75ES	B100ES
B5EMS	B10EMS	B20EMS	B50EMS	B75EMS	B100EMS
B5MF	B10MF	B20MF	B50MF	B75MF	B100MF
B5EF	B10EF	B20EF	B50EF	B75EF	B100EF
B5EMF	B10EMF	B20EMF	B50EMF	B75EMF	B100EMF
B5MGVH	B10MGVH	B20MGVH	B50MGVH	B75MGVH	B100MGVH
B5EGVH	B10EGVH	B20EGVH	B50EGVH	B75EGVH	B100EGVH
B5EMGVH	B10EMGVH	B20EMGVH	B50EMGVH	B75EMGVH	B100EMGVH

Na tabela III, MS refere-se à blenda de biodiesel metílico de óleo de soja, ES refere-se à blenda de biodiesel etílico de óleo de soja, EMS refere-se à blenda com biodiesel etílico e metílico de óleo de soja, MF refere-se à blenda de biodiesel metílico de óleo de fritura, EF refere-se à blenda de biodiesel etílico de óleo de fritura, EMF refere-se à blenda com biodiesel

etílico e metílico de óleo de fritura, EMS refere-se à blenda com biodiesel etílico e metílico de óleo de soja, MGVH refere-se à blenda de biodiesel metílico de gordura vegetal hidrogenada, EGVH refere-se à blenda de biodiesel etílico de gordura vegetal hidrogenada e EMGV refere-se à blenda com biodiesel metílico e etílico de gordura vegetal hidrogenada, cada uma delas com sua respectiva composição volumétrica, conforme mostrado na tabela 2, adicionada ao óleo diesel S500.

As blendas do tipo EM, são aquelas constituídas de biodiesel metílico e de biodiesel etílico, além de óleo diesel S500. Por exemplo, uma blenda B10EMS, foi feita com a seguinte proporção: 90% em volume de óleo diesel, e os 10% restantes, foram divididos em 5% em volume de biodiesel metílico de óleo de soja e 5% em volume de biodiesel etílico de óleo de soja.

Com base na resolução CNPE nº 6, de 16/09/2009 – DOU 26/12/2009,⁶² que estabelece em 5% em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado nos postos de combustíveis do país, foi estabelecido que as blendas produzidas no laboratório, também seriam estudadas fazendo variações percentuais em volume de biodiesel adicionado ao óleo diesel. Em virtude de não possuímos pipetas volumétricas com precisão adequada para medição de volumes tão variados, necessários para compor as blendas em estudo no laboratório e tendo-se as densidades do óleo diesel e dos diferentes tipos de biodiesel puros, optou-se por transformar esses valores em massa, já que as balanças analíticas disponíveis nos laboratórios permitem a pesagem correta, com precisão mais adequada para as necessidades do projeto.

Assim, inicialmente foram feitos os cálculos necessários para a realização da pesagem correta da massa de cada componente das blendas.

Primeiramente foi necessário calcular o volume total de amostra necessária. Em seguida, procedeu-se o ensaio de massa específica para a amostra de óleo diesel puro (B0) e para as amostras dos diferentes tipos de biodiesel puro (B100). Esses dados são fundamentais para o cálculo das massas a serem pesadas para compor as blendas. Deste modo, obteve-se como resultado para a amostra denominada B0 uma massa específica igual a 839,9 kg/m³ ou 0,8399 g/mL. E para uma amostra de B100, por exemplo, do B100MF, uma massa específica de 885,1kg/m³ ou 0,8851 g/mL.

De posse desses dados calculou-se então, as massas, em gramas, de biodiesel e de óleo diesel, que deveriam ser pesadas para formar cada blenda, de acordo com a equação 9.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (9)$$

Por exemplo, para calcular as massas de diesel e de biodiesel para produzir a blenda denominada B5MF, foi feito o seguinte cálculo, uma vez que essas misturas comportam-se como soluções ideais:

Para obter 5% em volume de biodiesel para um volume total de 500 mL de blenda são necessários 25 mL de biodiesel e 475 mL de diesel, assim:

$$m = \rho_{diesel} \cdot V \quad m = 0,8399g / mL \cdot 475mL \quad m = 398,95g \text{ de óleo diesel}$$

$$m = \rho_{biodiesel} \cdot V \quad m = 0,8851g / mL \cdot 25mL \quad m = 22,13g \text{ de biodiesel}$$

Em seguida, as massas calculadas de cada componente de cada blenda (óleo diesel e biodiesel) foram pesadas em um frasco âmbar, misturadas com leve agitação manual, e colocadas num banho com temperatura de 35°C, para proporcionar uma melhor homogeneização. Por fim, as blends foram resfriadas a temperatura ambiente e guardadas ao abrigo da luz e calor.

3.3. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Neste estudo foram realizadas cinco análises para avaliar propriedades físico-químicas das blends de diesel-biodiesel: Ponto de fulgor, massa específica a 20 ° C, teor de enxofre, destilação atmosférica, número de cetano e índice de iodo dos diferentes tipos de biodiesel.

3.3.1. Ponto de Fulgor (Norma ABNT NBR 14598)

O ensaio para verificação do ponto de fulgor consiste em, primeiramente, ambientar a cuba com uma pequena quantidade de amostra, e depois, coloca-se um volume de 60 mL para aquecer no equipamento de ponto de fulgor. A cuba é fechada por uma tampa que possui uma abertura, onde é acoplado um termopar devidamente calibrado, para leitura da temperatura referente ao ponto de fulgor desejado. A amostra é aquecida a uma taxa lenta e constante (5 a 6 °C) com agitação contínua (90 a 120 rpm). A fonte de ignição (uma chama com diâmetro de 3,2 a 4,8 mm) é direcionada para dentro da cuba (a partir de 18 °C antes do ponto de fulgor estimado) a intervalos regulares (a cada 1 °C), ocorrendo neste momento, a interrupção da agitação. O ponto de fulgor é a temperatura na qual, a fonte causa a ignição do vapor gerado acima da amostra combustível.

O equipamento utilizado neste teste é um aparelho para ponto de fulgor modelo Pensky-Martens semi-automático marca Herzog, conforme figura 9.



Figura 9: Equipamento Pensky-Martens semi-automático Herzog para ensaio do ponto de fulgor

3.3.2. Massa Específica a 20°C (Norma ABNT NBR 14065)

O ensaio para avaliação da massa específica a 20 °C, foi realizado num densímetro digital modelo DMA 4500 da marca Anton Paar, mostrado na figura 10. Esse equipamento baseia-se no princípio do tubo em “U”. Esse tubo está inserido dentro de um cilindro de vidro que é preenchido com a amostra. Quando se dá o comando eletrônico para o início do ensaio, o tubo é mantido oscilando continuamente a uma frequência característica, através de um sistema eletromagnético. Essa frequência depende da densidade da amostra que está dentro do tubo. Assim, o período de oscilação é medido e convertido em densidade, que é mostrada no display. A frequência característica de um tubo em “U” que oscila, depende da massa específica da amostra que está dentro do mesmo. Amostras com densidades menores terão uma alta frequência de oscilação e amostras com densidades maiores terão conseqüentemente, frequências de oscilação menores.

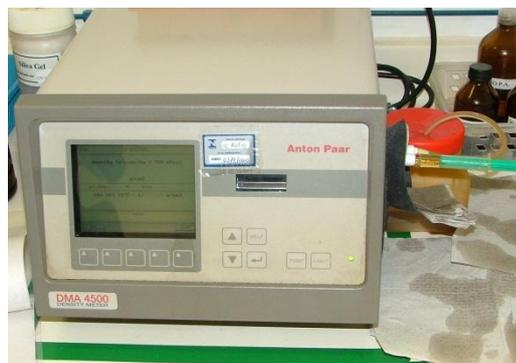


Figura 10: Densímetro digital modelo DMA 4500 marca Anton Paar

3.3.3. Teor de Enxofre (Norma ASTM D 5453)

Para analisar o teor de enxofre presente no óleo diesel, utiliza-se o sistema analítico de software Antek modelo 9000S, conforme mostrado abaixo na figura 11.



Figura 11: Forno de fluorescência por ultravioleta para ensaio de enxofre total marca Antek modelo 9000S

O analisador de enxofre total opera por fluorescência na região do ultravioleta (UV). O seu princípio de funcionamento está representado esquematicamente a seguir, na figura12.

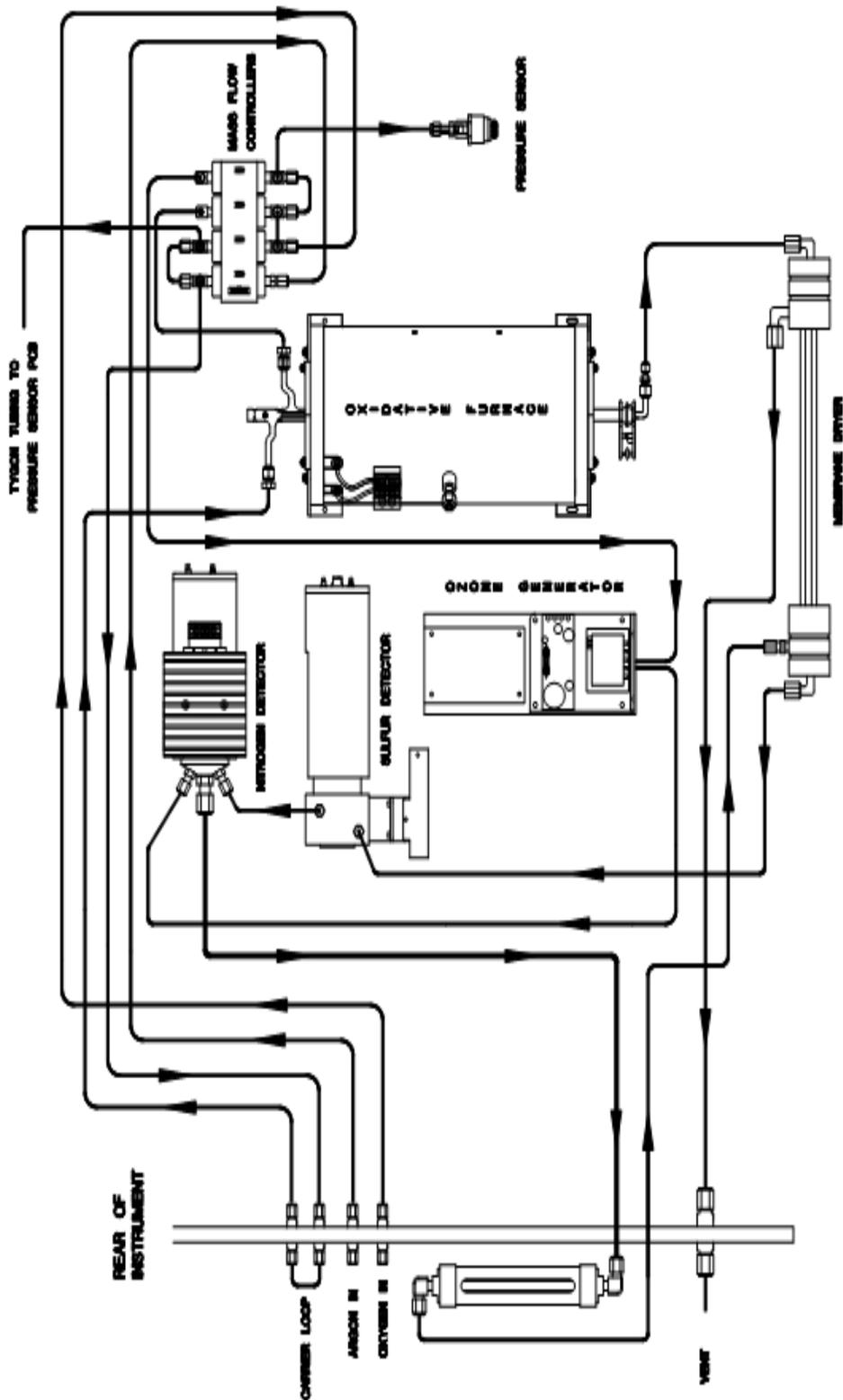
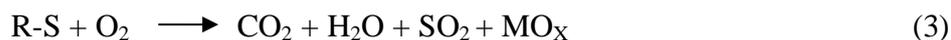


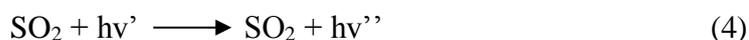
Figura 12: Esquema representativo dos fluxos de massa e dos gases utilizados no Analisador de Enxofre Antek 9000S

O procedimento inicia, com a completa oxidação, a alta temperatura, de toda a amostra da matriz, conforme ilustrado na equação 3.



A amostra é vaporizada e combinada com oxigênio a uma temperatura maior que 1000 °C. Os produtos da oxidação são mostrados na equação 3 e contêm vários outros óxidos denominados MO_x , além de CO_2 e SO_2 . A conversão química de enxofre à SO_2 é quantitativa. Os gases da combustão, são roteados através de um sistema de membranas de secagem para remover toda a água e, em seguida, vão para o módulo detector para quantificação.

O SO_2 é exposto á radiação ultravioleta com comprimento de onda específico, como mostrado na equação 4.



A radiação é absorvida causando a mudança de alguns elétrons para níveis mais elevados de energia. Quando os elétrons voltam aos seus níveis originais, o excesso de energia é parcialmente liberado na forma de luz e é detectada em comprimentos de onda específicos, por um tubo fotomultiplicador, assim $v' > v''$. Esta emissão fluorescente é totalmente específica do enxofre e é proporcional à quantidade de enxofre na amostra original.

Para fazer a verificação diária do equipamento, um padrão de enxofre (com concentração de 1010 ppm) é analisado inicialmente. Quando as amostras de teor de enxofre desconhecidas são analisadas, o sistema compara automaticamente com os dados da curva da amostra padrão, para calcular as concentrações de enxofre.

Para realização do ensaio, é necessário primeiramente, ligar o forno previamente para aquecer gradualmente até 1050 °C, e para a estabilização da fonte de UV.

O sistema, ainda, é alimentado por um fluxo contínuo de dois gases: Argônio é o gás de arraste e oxigênio é o gás utilizado na combustão da amostra. Além disso, o sistema também possui um periférico que é o injetor de amostra com taxa controlada, o qual controla a velocidade de injeção da amostra que é de 1 μ L/s. Dessa forma, 5 μ L do padrão são coletados e a seringa é encaixada no injetor de amostra, conforme figura 13.



Figura 13: Sistema de injeção da amostra no analisador de enxofre.

Através do sistema, é dado o comando de injeção. A amostra é inserida no forno, que contém o tubo de pirólise e as moléculas de SO_2 resultantes (conforme a equação 2), são detectadas pelo sistema de ultra violeta. Em torno de um minuto de análise, é gerada a curva, que tem sua área integrada e calculada pelo sistema, correlacionando-a com a concentração de enxofre presente no padrão.

Depois, de gerada a curva do padrão, pode-se proceder a análise das amostras, da mesma forma feita para o padrão. Para amostras de biodiesel puro (B100), a análise é semelhante, mudando somente o padrão utilizado (com concentração de enxofre de 2,8 ppm).

3.3.4. Destilação (Norma ABNT NBR 9619)

A destilação a pressão atmosférica consiste em vaporizar um volume de 100 mL de um líquido num balão, e registrar suas temperaturas dos vapores destilados correspondentes a determinados volumes de produto recuperados. Esses dados permitem traçar curvas de destilação que são de grande utilidade na comparação da volatilidade de dois ou mais produtos. O volume de resíduo e as perdas também são registrados. Ao final da destilação, as temperaturas de vapor observadas são corrigidas em relação à pressão barométrica.

Na prática inicia-se o ensaio, colocando-se pérolas de vidro no balão de destilação. Em seguida é medido, em proveta 100 mL de amostra, que é colocado então, dentro do balão. O balão é fechado com o sensor de medição de temperatura. A altura do balão é ajustada para permitir que o tubo de vapor encaixe perfeitamente no tubo do condensador. A proveta é colocada na saída do condensador. É iniciado então o aquecimento do balão. O método de destilação é automatizado, realizado no equipamento de destilação atmosférica Herzog modelo HDA 627, conforme figura 14, que é acoplado a um software, que possibilita inclusive ajustar a pressão barométrica, para se obter o resultado correto.



Figura 14: Destilador a pressão atmosférica marca Herzog modelo HDA 627.

3.3.5. Teste de Qualidade de ignição: Determinação do número de cetano derivado (Norma ASTM D 6290)

O número de cetano derivado das blendas foi determinado pelo teste de qualidade de ignição, no equipamento denominado IQT. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) em Curitiba – Paraná.

Os parâmetros utilizados no equipamento IQT foram os seguintes: Temperatura da câmara de combustão: 575 °C, temperatura da fonte de ar: 540 °C, temperatura do sensor de pressão: 130 ± 20 psi, temperatura do bico injetor: $50 \text{ °C} \pm 1$, pressão do ar sintético: 310 ± 1 psi, pressão de ar comprimido: $175 \pm 4,4$ psi, pressão nitrogênio: 50 psi. O padrão utilizado na verificação do equipamento foi o heptano (99,5% de pureza), o qual tem um tempo de atraso de ignição de $3,78 \pm 0,06$ mS.

Essa análise requer uma filtração prévia das blendas por um filtro de 5 micrômetros de porosidade, marca Chromafil Xtra modelo PES-500/25, acoplado a uma seringa de vidro de 100 mL, marca Arti Glass, para retirar qualquer resíduo sólido da amostra que poderiam entupir o bico injetor do equipamento. O volume de amostra necessário é de 40 mL, o tempo de cada análise é de 20 minutos e o resultado final é a média de 32 varreduras. O equipamento que realiza o teste de qualidade de ignição faz a completa combustão da mistura combustível sob condições controladas de temperatura e pressão. A qualidade de ignição do combustível tem uma relação inversa com o tempo de atraso da ignição e direta com o número de cetano

derivado ou *derived cetane number* (DCN), um número adimensional que é o resultado final obtido em cada análise.

Cada análise gera no software *AET Ignition Quality Tester* do equipamento, um gráfico conforme mostrado na figura 15.

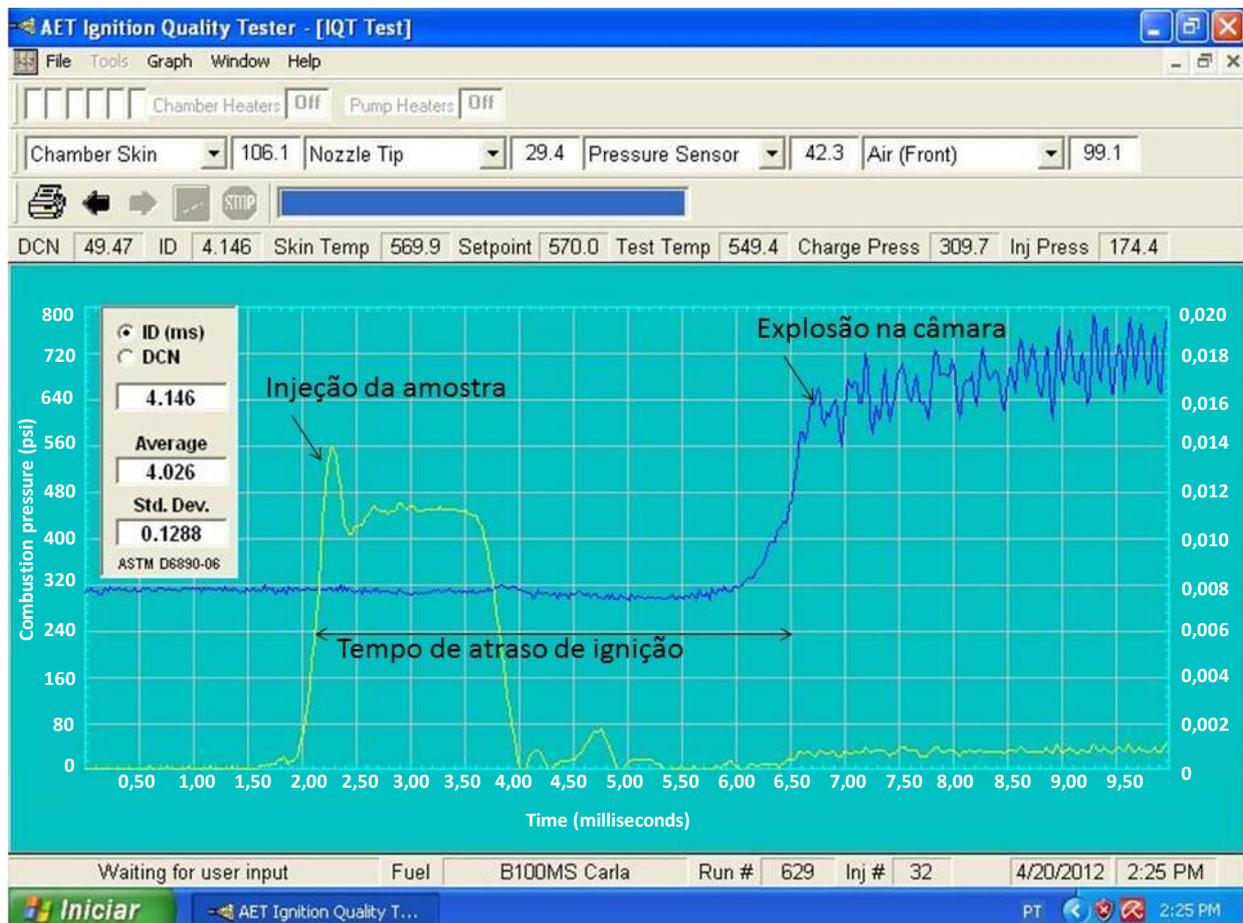


Figura 15: Gráfico do teste de qualidade de ignição do biodiesel metílico de óleo de soja

No gráfico, em amarelo, está representado o movimento da agulha do bico injetor e em azul é registrada a pressão interna da câmara. O atraso de ignição do IQT é medido pela diferença entre o tempo de injeção da amostra dentro da câmara e o tempo em que esta leva para explodir dentro da mesma. O cálculo do DCN é realizado através da equação 5, conforme apresentado na norma ASTM D 6890-11b e depende somente do valor do atraso de ignição⁶³.

$$DCN = 4,460 + \frac{186,6}{ID} \quad (5)$$

Onde:

DCN: *Derived Cetane Number* ou Número de Cetano Derivado

ID: Ignition Delay ou Atraso de Ignição (milisegundos)

3.4. ÍNDICE DE IODO (Norma EN 14111)

O índice de iodo é um método de titulação. O procedimento consiste em dissolver 5 mL de amostra em 20 mL de uma solução com iguais volumes de ciclohexano e ácido acético glacial. Em seguida adiciona-se 25 mL do reagente de Wijs (monocloreto de iodo em ácido acético). O frasco é fechado, agitado levemente e guardado no escuro, por uma hora.. Depois é preparado um “branco” contendo o mesmo solvente e reagente de Wijs descritos acima, sem a amostra. Esta amostra também é guardada no escuro, por uma hora. Ao final deste tempo, adiciona-se 20 mL de uma solução aquosa de concentração 100g/L de iodeto de potássio (KI) e mais 150 mL de água. Titula-se então a amostra com uma solução padrão de tiosulfato de sódio com concentração 0,1mol/L ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) até que a cor amarela, devido ao composto iodado, desapareça. Adiciona-se em seguida, algumas gotas da solução de amido (5g de amido solúvel, 30 mL de água e 1000 mL de água fervida) e continua-se a titulação até que a cor agora azul desapareça depois de forte agitação. Efetua-se sequencialmente o mesmo ensaio para amostra denominada “branco”⁶⁴.

O cálculo do índice de iodo é realizado conforme a equação 6:

$$\text{Índice de iodo} = \frac{12,69 \cdot C \cdot (V_1 - V_2)}{m} \quad (6)$$

Onde:

C: Concentração, em mol/L, da solução padrão volumétrica de tiosulfato de sódio.

V_1 : Volume, em mL, da solução padrão volumétrica de tiosulfato de sódio utilizada no teste para o “branco”.

V_2 : Volume, em mL, da solução volumétrica de tiosulfato de sódio utilizada para titular a amostra.

m: Massa, em g, da porção teste (amostra).

O resultado é expresso em g de iodo/100 g de ésteres metílicos de ácido graxo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS BLENIDAS

As blendas produzidas a partir do óleo diesel S500 e dos diferentes tipos de biodiesel obtidos através do processo TDSP tiveram suas propriedades determinadas através das análises físico-químicas especificadas por normas internacionais, a fim de avaliar a qualidade dessas misturas combustíveis obtidas.

Primeiramente, os gráficos mostrados a seguir avaliam separadamente cada propriedade com a variação da proporção de óleo diesel-biodiesel, produzido pelo método TDSP, e representam o comportamento geral observado para cada conjunto de amostras.

4.1.1. Massa Específica a 20 °C

A propriedade massa específica a 20 °C, figura 16, apresentou uma relação linear e direta com o percentual volumétrico de biodiesel presente nas blendas; pois quanto mais biodiesel há na blenda, maior é a massa específica da mistura.

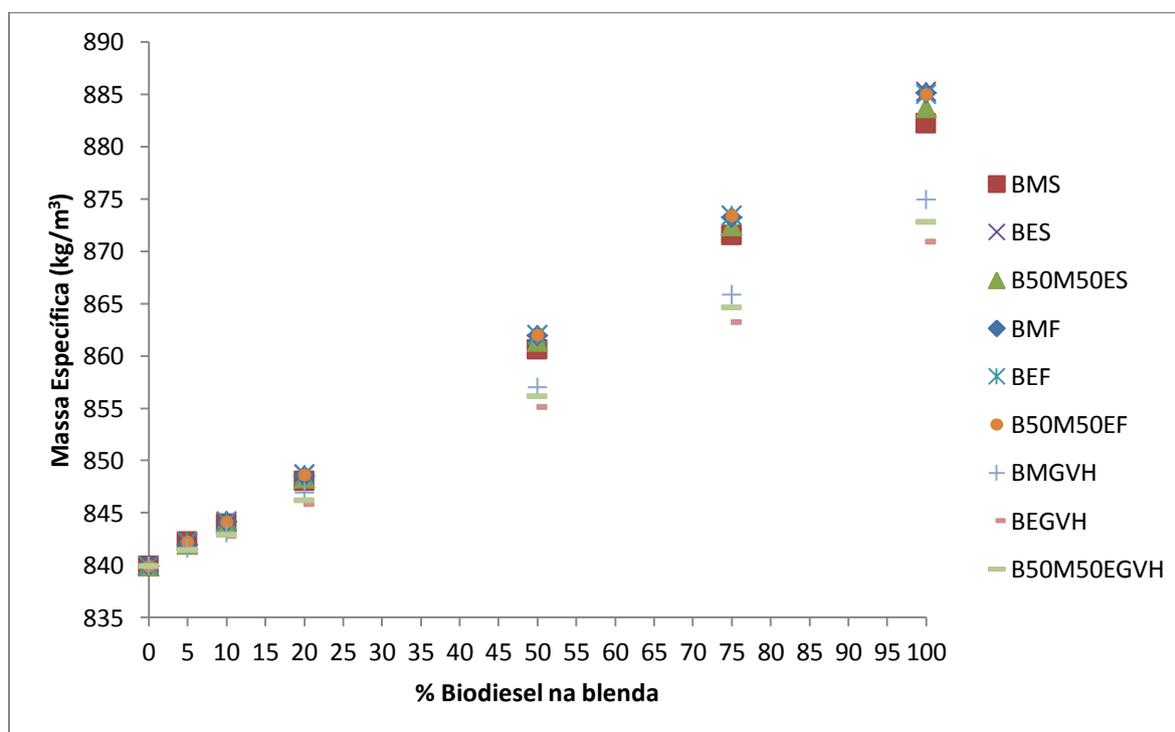


Figura 16: Massa específica a 20 °C versus percentual volumétrico de biodiesel nas blendas

4.1.2. Ponto de Fulgor

A partir dos dados obtidos nas análises do ponto de fulgor das blendas, conforme figura 17, pode-se verificar primeiramente que há um aumento no ponto de fulgor com o aumento da percentagem volumétrica de biodiesel adicionada as blendas. Embora a quantidade de biodiesel adicionada fosse aumentando, nas blendas B0 até a B25, percebe-se que o biodiesel influencia muito pouco no valor do ponto de fulgor, enquanto que nas blendas B50 até a B100, há um aumento significativo no valor dessa propriedade, pois a quantidade de biodiesel na blenda passa a ser majoritária, e visto que para o biodiesel puro, o seu ponto de fulgor é o de maior valor. Um alto ponto de fulgor é uma vantagem importante, pois isso significa que a mistura é pouco inflamável.

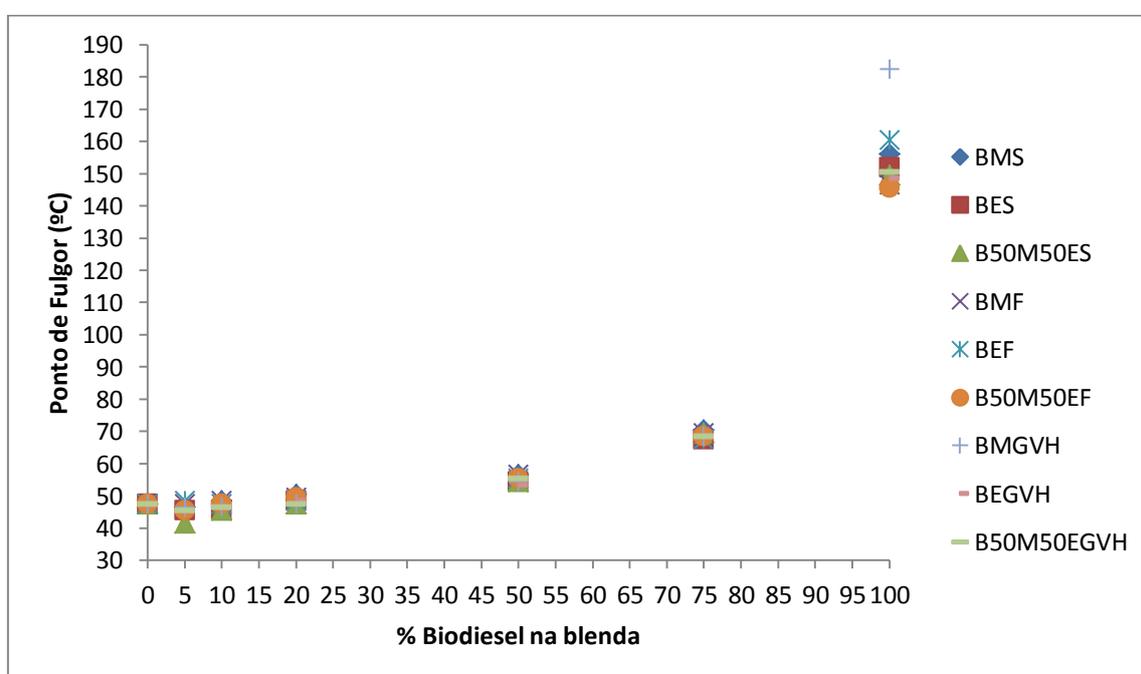


Figura 17: Ponto de fulgor versus percentual volumétrico de biodiesel nas blendas

4.1.3. Teor de Enxofre

O teor de enxofre presente nas blendas, mostrado na figura 18, também se relaciona de forma linear, porém inversa, em relação ao percentual volumétrico de biodiesel nas blendas. Nota-se que quanto mais biodiesel está presente nas blendas, menor é o valor do teor de enxofre obtido. Esse resultado está de acordo com o que é esperado, uma vez que é uma característica natural do biodiesel possuir menor teor de enxofre, do que o óleo diesel derivado de petróleo.

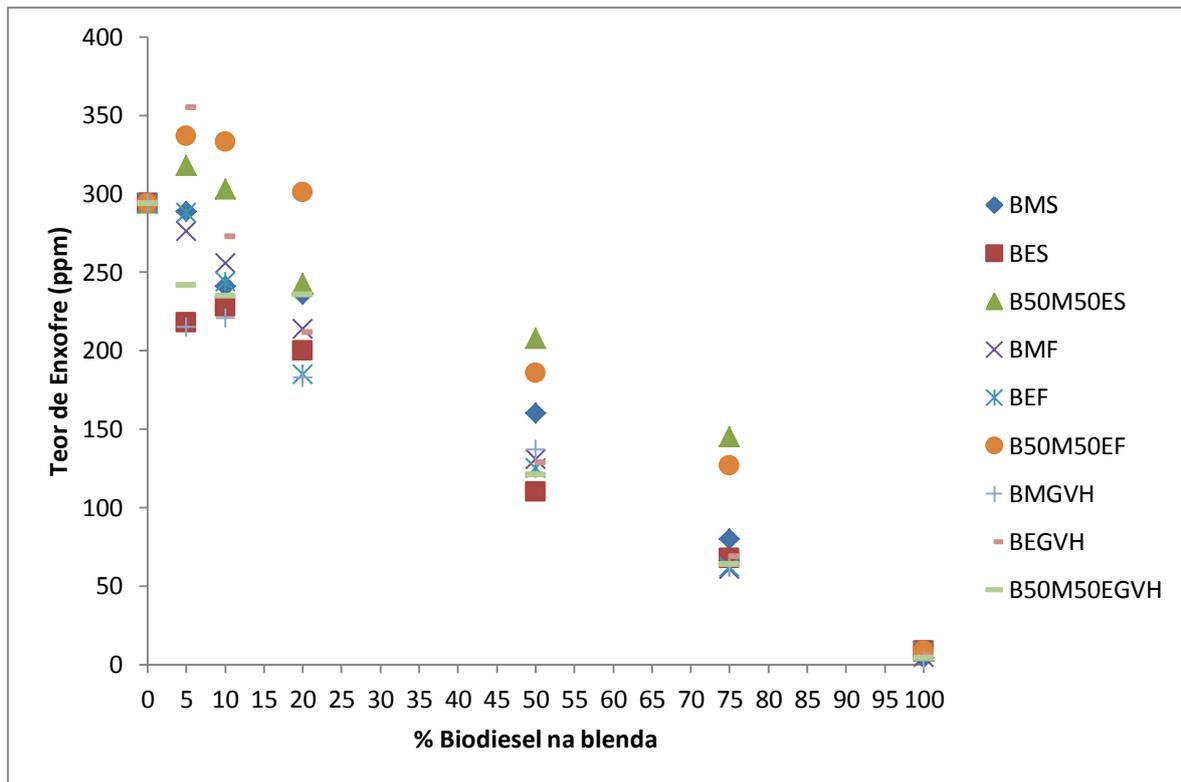


Figura 18: Teor de enxofre versus percentual volumétrico de biodiesel nas blendas

4.1.4. Destilação Atmosférica

Os gráficos das curvas de destilação foram construídos separadamente para cada tipo de biodiesel, pois há uma quantidade muito maior de pontos a serem considerados para cada amostra. Assim os gráficos mostrados abaixo, figuras 19 e 20, são os resultados obtidos para o conjunto de amostras produzidas pela rota metílica com óleo de soja. Eles representam, para fins de análise, o perfil geral de destilação, observado de maneira similar para todas as outras variedades de blendas de outros tipos de biodiesel, conforme gráficos em anexo (ítem 7.3).

As figuras 19 e 20, indicam que a temperatura necessária para recuperar um dado volume, aumenta conforme o aumento da percentagem de biodiesel adicionado á blenda; no intervalo de volume recuperado de 20 até 60%. Observa-se também que a temperatura do ponto final de ebulição (PFE) diminui quanto mais biodiesel está presente na blenda. Além disso, quanto mais biodiesel está presente na blenda, menor é a variação de temperatura desde o ponto inicial (20 % de volume recuperado) até o ponto final que corresponde ao PFE, mas a temperatura inicial necessária é maior. Portanto, os resultados apresentados nos gráficos sugerem que há um arraste de biodiesel pelas moléculas de óleo diesel, já que foi possível

destilar essas blendas, inclusive com percentual de 50% de biodiesel, á pressão atmosférica, apesar de a temperatura de destilação do biodiesel puro ser acima de 360 °C.

A destilação das amostras B75 e B100, não foram realizadas, pois havia grande probabilidade de deterioração das amostras, já que a temperatura de destilação do biodiesel puro é muito alta, (na faixa de 360 °), o que não é possível realizar na destilação a pressão atmosférica⁶⁵.

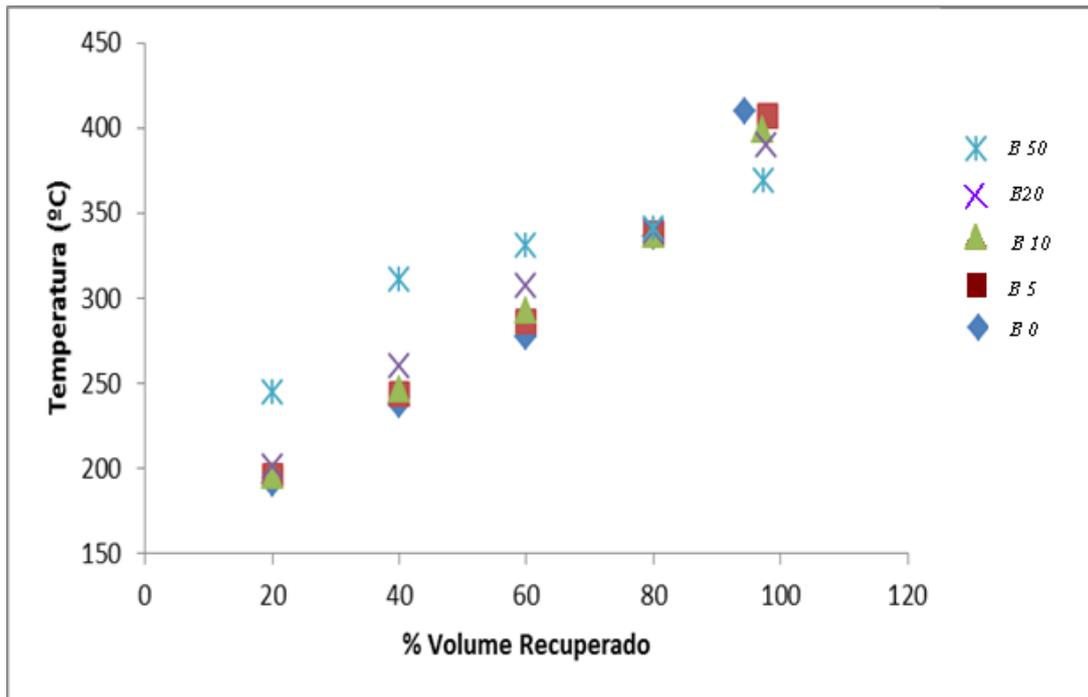


Figura 19: Temperatura de destilação versus percentual de volume recuperado da blenda de biodiesel metílico de óleo de soja

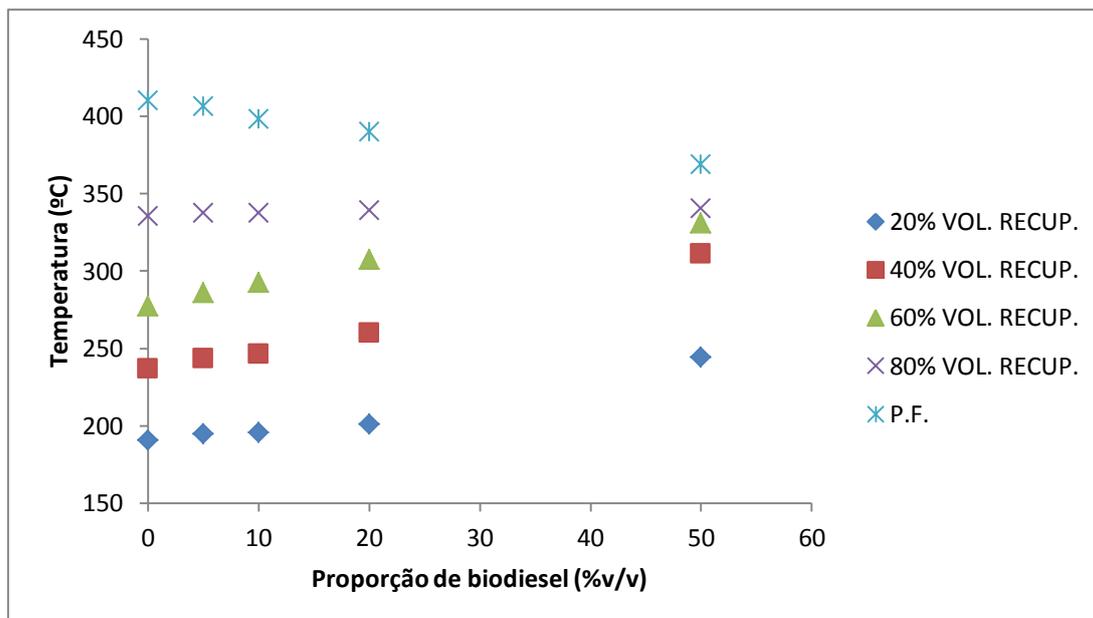


Figura 20: Temperatura de destilação versus percentual volumétrico de biodiesel metílico de óleo de soja nas blendas

4.1.5. Número de Cetano

O número de cetano derivado, figura 21, apresentou um comportamento semelhante aquele observado para o ponto de fulgor para as blendas produzidas a partir de óleo de soja e de óleo residual de fritura. No geral, para essas blendas, nota-se que há um aumento do número de cetano com o aumento do percentual volumétrico de biodiesel adicionada às blendas. Embora a quantidade de biodiesel adicionada fosse aumentando, nas blendas B0 até a B10, percebe-se uma leve diminuição no valor dessa propriedade, podendo-se considerar esse comportamento como um decréscimo linear nesse intervalo. Já para as blendas B25 até a B100, há um aumento significativo no valor dessa propriedade com o aumento da quantidade de biodiesel. Para as blendas produzidas a partir de gordura vegetal hidrogenada, o comportamento mostrou-se diferente do que acontece para as blendas derivadas dos óleos, que apresentam um desvio negativo na curva representativa do comportamento dessa propriedade. A relação entre o número de cetano e a variação do percentual de biodiesel de gordura é linear em todo o intervalo, ou seja, de 0 a 100% de biodiesel presente na blenda.

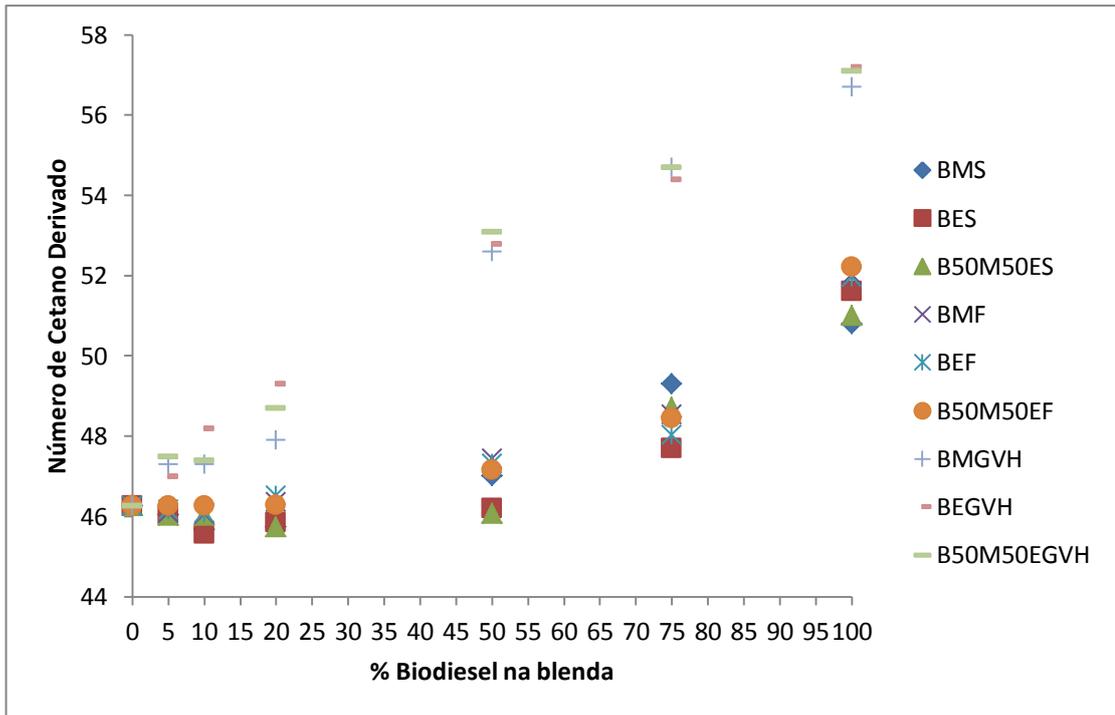


Figura 21: Número de cetano derivado versus percentual volumétrico de biodiesel nas blendas

4.2. FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS

Os resultados das determinações das propriedades físico-químicas geraram uma grande quantidade de dados uma vez que, trata-se de 55 blendas e para cada blenda foram estudadas 5 propriedades diferentes: ponto de fulgor, massa específica, teor de enxofre, curva de destilação e número de cetano derivado. Em virtude disso, os dados foram tratados com ferramentas quimiométricas visando aumentar a compreensão do estudo uma vez que possibilitam ter uma visão mais ampla do comportamento das blendas frente às propriedades em estudo.

A figura 22 mostra o resultado da Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) de todas as blendas.

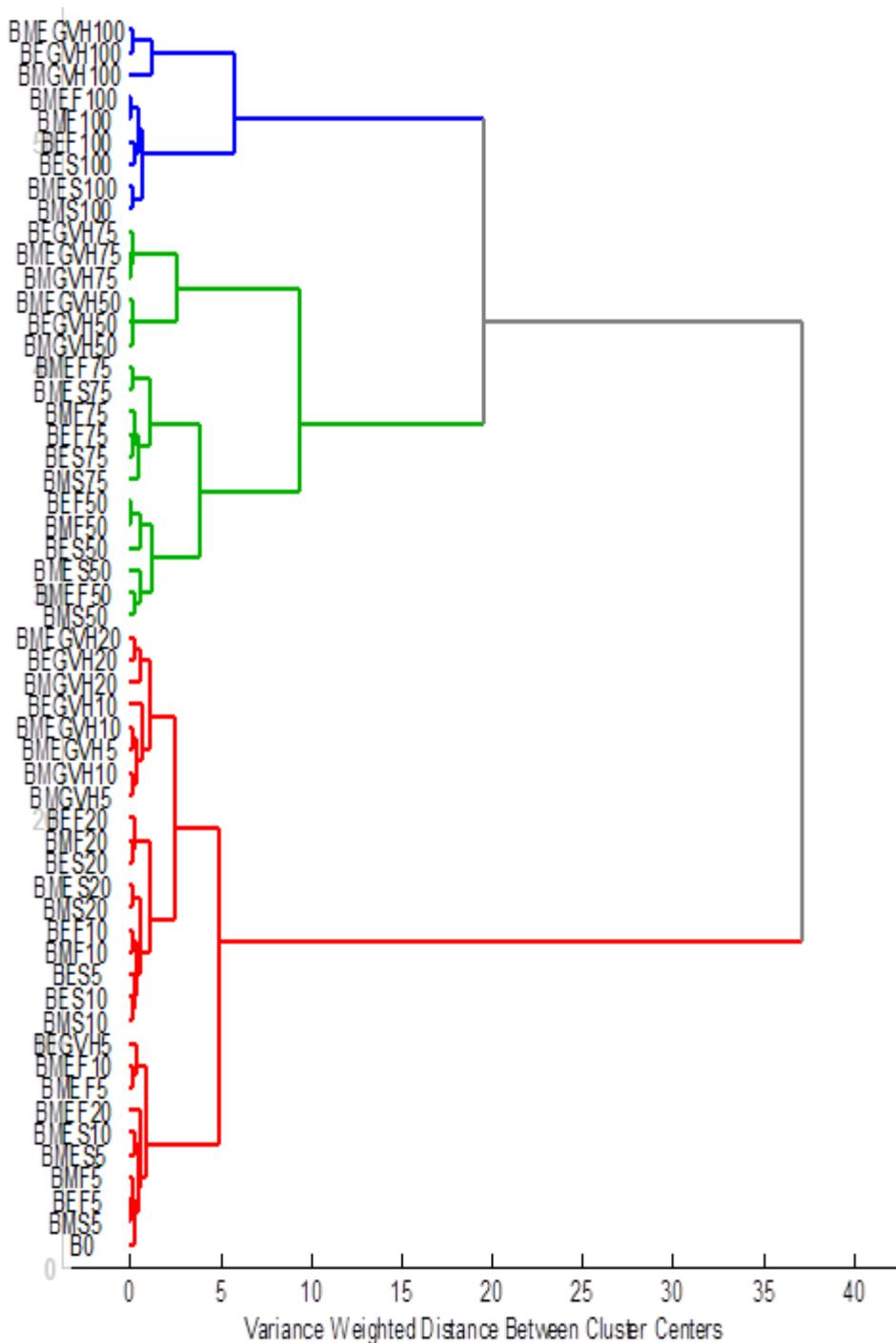


Figura 22: Classificação das blendas de diesel-biodiesel por HCA

Esta análise utilizou valores de algumas propriedades físico-químicas estudadas neste trabalho como ponto de fulgor, teor de enxofre, massa específica e número de cetano derivado. No tratamento dos dados foi utilizado um pré-processamento denominado autoescalamento. Um valor de similaridade igual a 20 mostra a formação dos 3 grupos distintos. As amostras das blendas de biodiesel e óleo diesel foram agrupadas, primeiramente em função do percentual de biodiesel presente na blenda. No dendrograma resultante dessa

análise, percebe-se a formação de 3 grupos principais: o primeiro contém as amostras com menor percentual de biodiesel na blenda, ou seja 0, 5, 10 e 20% de biodiesel. O segundo grande grupo compreende as blends intermediárias com percentual de biodiesel igual a 50 ou 75%. E por fim, o último grupo de amostras que contém apenas biodiesel puro.

O primeiro grupo formado subdividiu-se ainda em outros 3 subgrupos: esta subdivisão também ocorreu em função das diferentes concentrações, uma vez que no primeiro subgrupo encontram-se as amostras onde os diferentes tipos de biodiesel encontram-se bastante diluídos no óleo diesel. O segundo subgrupo contém algumas amostras com percentual de biodiesel igual a 10% e as amostras com 20% dos diferentes tipos de biodiesel de óleo de soja e de fritura. E o terceiro subgrupo contém a maioria das amostras com 5, 10 e 20% de biodiesel derivado de gordura vegetal hidrogenada.

O segundo grupo também foi subdividido em outros 3 subgrupos: o primeiro deles agrupou as amostras com percentual igual a 50% de biodiesel de óleo de soja ou de fritura na blenda. O segundo subgrupo agrupou as amostras com 75% de biodiesel de óleo de soja e de fritura. O último subgrupo contém as amostras de biodiesel de gordura vegetal hidrogenada subdivididas em 2 subgrupos de acordo com o percentual de 50 ou 75% de biodiesel na blenda.

O último grupo do dendrograma formou-se a partir das amostras que contém apenas biodiesel puro. Estas amostras subdividiram-se por sua vez em 2 subgrupos de acordo com os tipos de matéria-prima utilizados na produção do biodiesel. O primeiro contém os diferentes tipos de biodiesel de óleo de soja e de óleo de fritura e o segundo contém os diferentes tipos de biodiesel de gordura vegetal hidrogenada.

Esta classificação deu-se claramente em primeiro lugar, em função do aumento da concentração de biodiesel na blenda, o que indica que as propriedades estudadas variam em função da concentração. E em seguida as amostras foram subgrupadas em função do tipo de matéria-prima utilizada: óleo de soja, óleo residual de fritura ou gordura vegetal hidrogenada. Os diferentes tipos de biodiesel derivados dos óleos ficaram agrupados nos mesmos *clusters*, pois a natureza do óleo residual de fritura é a mesma, ou seja, ele é proveniente de óleo de soja também. A HCA também agrupou as amostras de biodiesel metílico e etílico, não distinguindo os diferentes tipos de biodiesel em função do tipo de álcool utilizado na sua reação de produção. A HCA conseguiu diferenciar as amostras de biodiesel derivados da gordura vegetal hidrogenada das amostras de biodiesel produzido a partir dos óleos, como era esperado. Por fim, a amostra denominada B0, que na verdade, contém apenas óleo diesel do tipo S500 foi agrupada com as amostras que continham alto percentual de óleo diesel.

A partir da análise de componentes principais (PCA) considerando as 3 matérias-primas utilizadas na produção dos diferentes tipos de biodiesel, foi possível também visualizar 3 grupos distintos, conforme pode-se ver nas figuras 23 e 24 que correspondem respectivamente aos gráficos de escores e pesos da PCA.

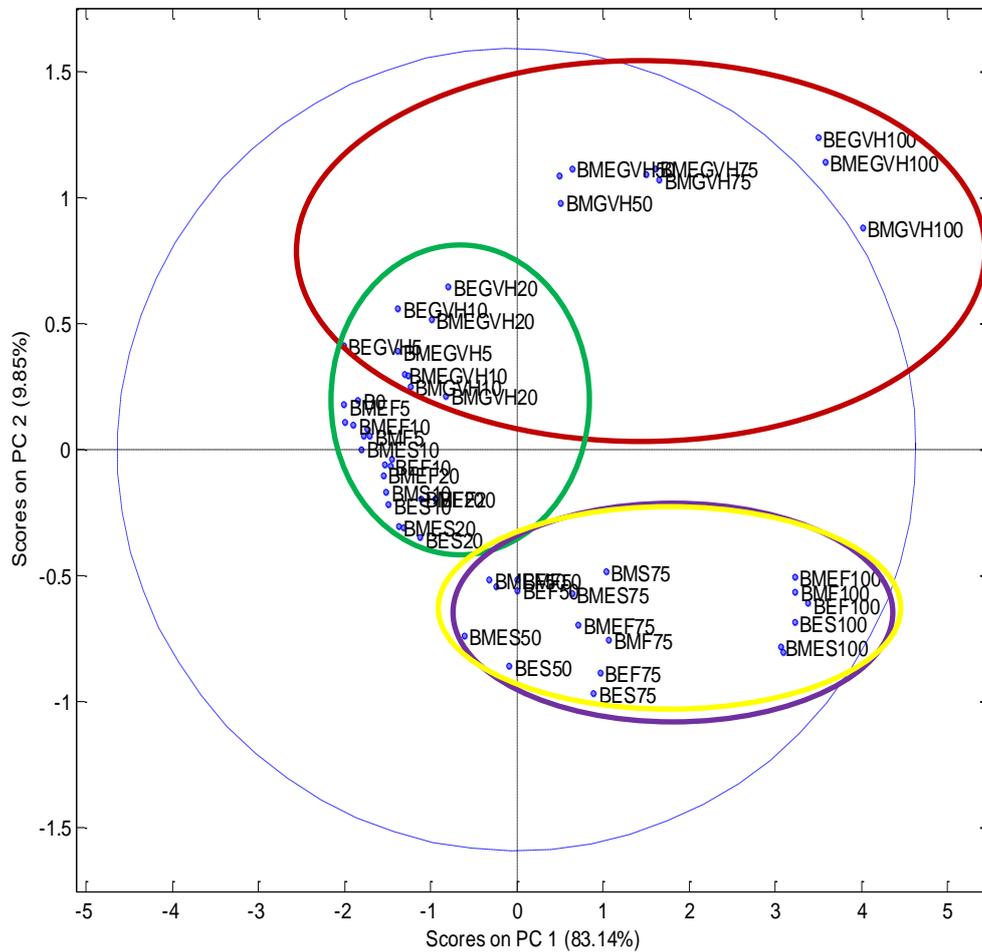


Figura 23: Escores da PCA para todas as amostras

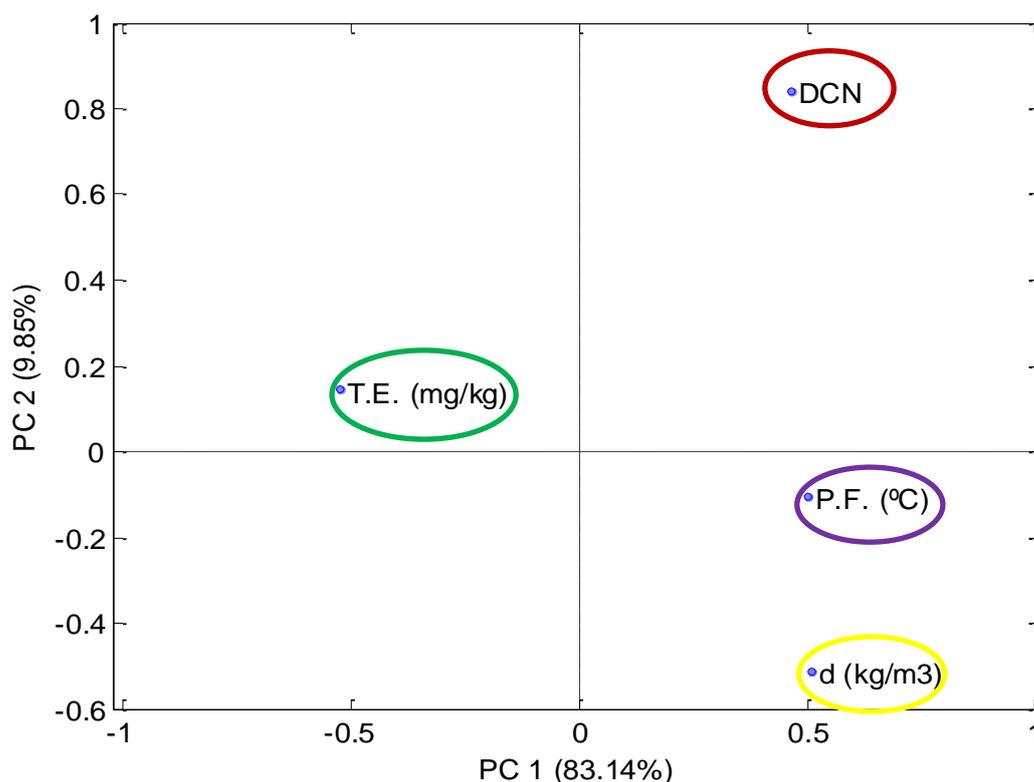


Figura 24: Pesos da PCA para todas as amostras

*T.E. = Teor de enxofre, P.F. = ponto de fulgor, DCN. = Número de cetano derivado, d. = densidade

Utilizando apenas 2 componentes principais foi possível explicar aproximadamente 93% da variância total dos dados. A PC1 separou as amostras com menores percentuais de biodiesel, 0 até 50%, que tiveram escores negativos, das amostras com maiores percentuais de biodiesel na blenda, de 50 a 100%, a grande maioria com escores positivos. A PC2 separou as amostras de biodiesel com origem de óleo de soja e de óleo residual de fritura, as quais tem escores negativos, na sua grande maioria, das amostras provenientes da gordura vegetal hidrogenada, as quais possuem escores positivos. Analisando conjuntamente os gráficos de escores e de pesos percebe-se que as blends produzidas com gordura vegetal hidrogenada tem uma relação com a propriedade denominada número de cetano derivado, ou seja, essas blends apresentaram os maiores valores de número de cetano e possuem valores de escores e pesos ambos positivos para PC1 e PC2.

As blends com menores percentuais de biodiesel apresentam valores de escores negativos para a PC1 e valores de pesos próximos de zero em relação a PC2, que quando observamos o gráfico de pesos, essas blends possuem os maiores teores de enxofre e conseqüentemente, as blends com valores de escores positivos para a PC1, que contém as maiores concentrações de biodiesel, possuem os menores teores de enxofre.

Analisando os gráficos, verificamos que as blendas com valores de escores e pesos positivos para a PC1 e valores próximos de zero para a PC2, observa-se que estas blendas possuem os maiores valores de ponto de fulgor.

Por fim, as blendas com escores positivos para a PC1 e negativos para a PC2 são as que possuem maior densidade conforme observado no gráfico de pesos.

Em seguida, foi realizada a tentativa de formar grupos avaliando apenas as amostras de natureza mais semelhante, no caso, o óleo de soja e o óleo residual de fritura, ou seja, sem as amostras de gordura vegetal hidrogenada. Na HCA, figura 25, continuou-se obtendo a formação de 3 grupos distintos, que mostra que a principal influência na formação dos grupos é a da concentração.

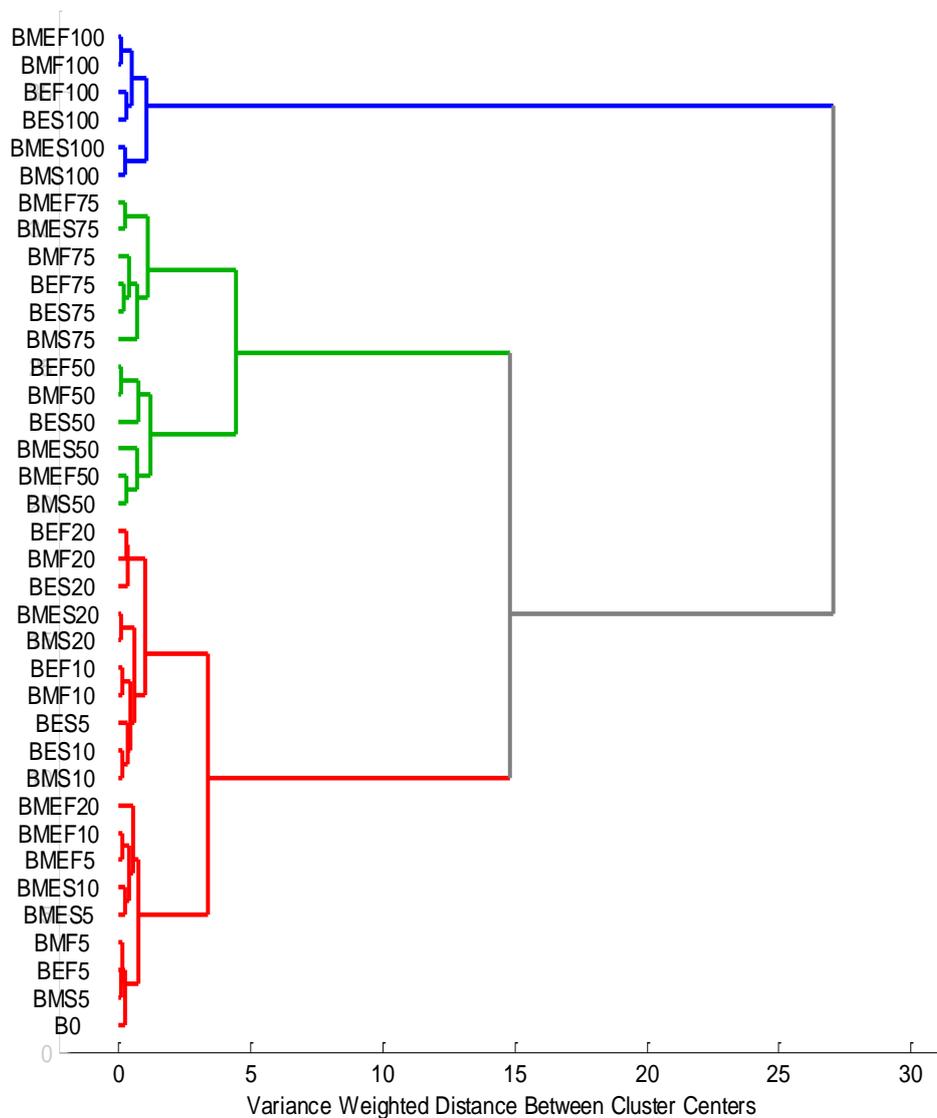


Figura 25: HCA somente das blendas de óleo de soja e de óleo residual de fritura

Entretanto observando-se a PCA, figuras 26 e 27, quando foram retiradas as amostras de natureza mais diferenciada, ou seja, as blends de biodiesel de gordura vegetal hidrogenada, as amostras agruparam-se de maneira diferente comparativamente a PCA com todas as amostras.

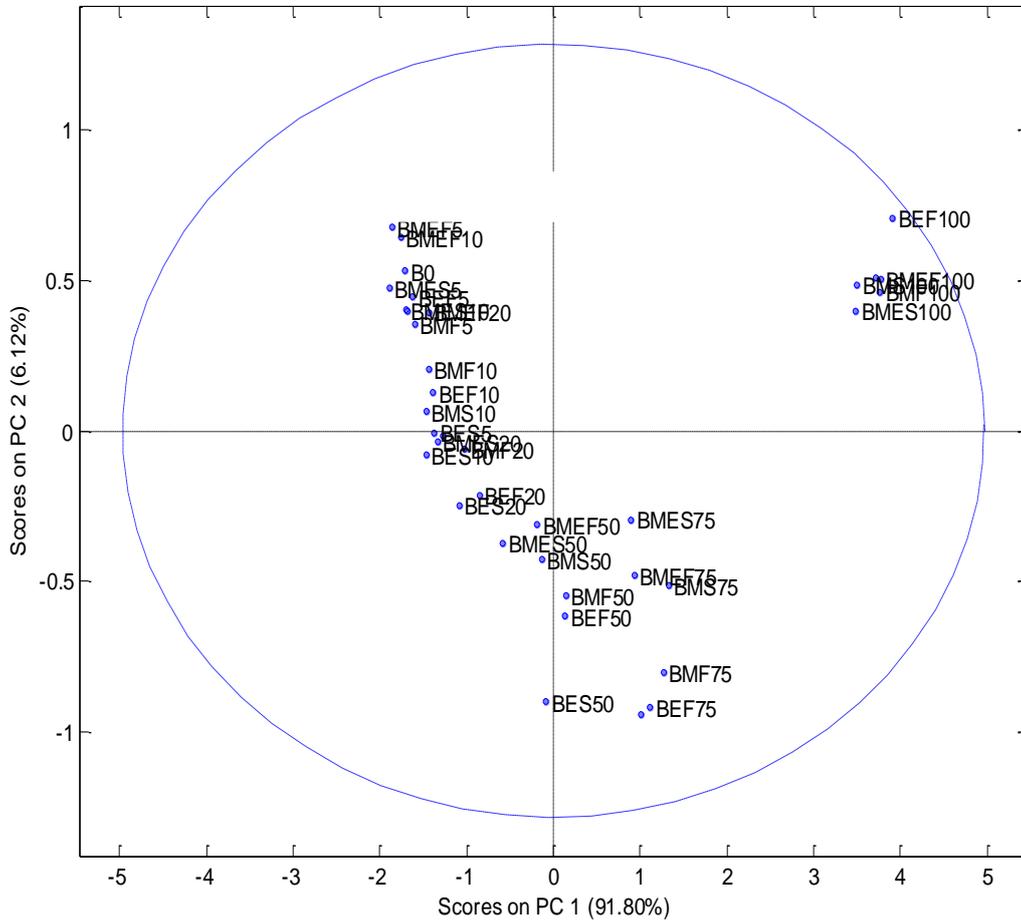


Figura 26: Escores da PCA somente das blends de biodiesel de óleo de soja e de óleo residual de fritura

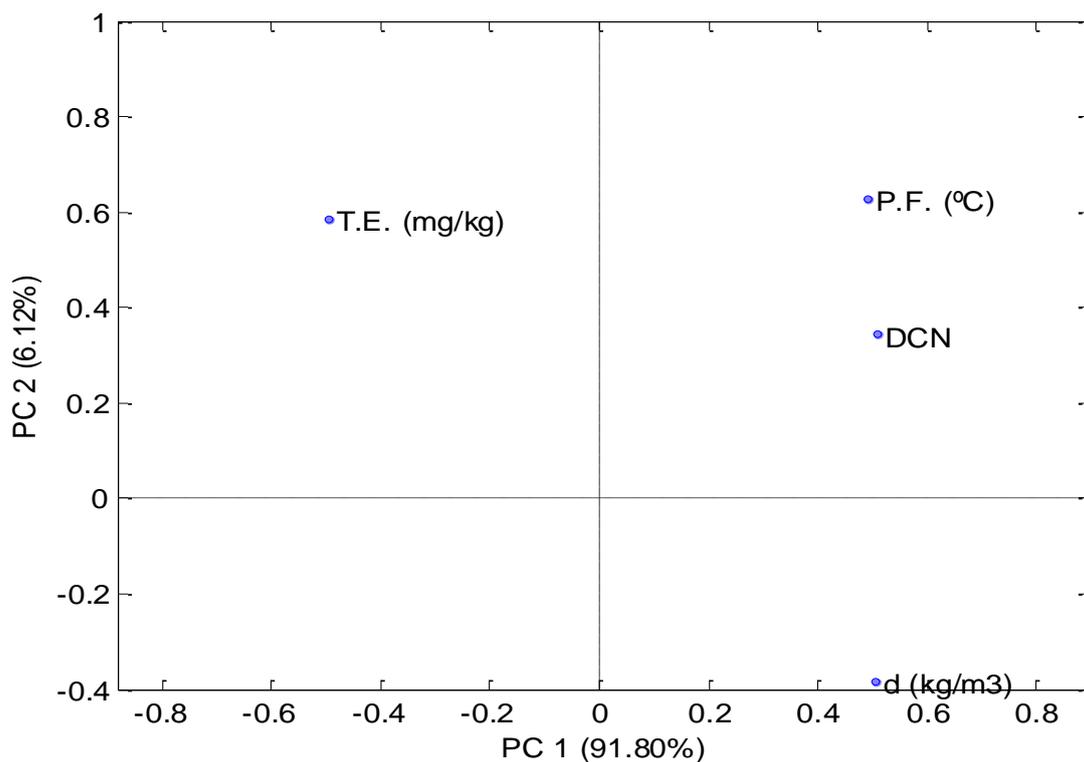


Figura 27: Pesos da PCA somente das blendas de biodiesel de óleo de soja e de óleo residual de fritura

*T.E. = Teor de enxofre, P.F. = ponto de fulgor, DCN. = Número de cetano derivado, d. = densidade

Quando se analisou apenas essas amostras, ocorreu um aumento da variância acumulada para as duas primeiras componentes principais, que ficou em torno de 98%. As blendas continuaram a se distribuir em função do aumento da concentração, em relação a PC1. As amostras com maior percentual volumétrico de biodiesel apresentam escores positivos e as amostras com menor percentual possuem escores negativos. Já em relação a PC2, as amostras separaram-se de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada na produção do biodiesel. As amostras com escores positivos para a PC2 são na sua maioria, as de biodiesel de óleo de soja e a maioria das amostras com escores negativos são derivadas de biodiesel de óleo residual de fritura. Não houve uma separação total dessas amostras, uma vez que a natureza desses dois óleos é a mesma, diferindo apenas pelo processo de fritura que o segundo óleo sofreu, antes de servir de matéria-prima para a produção de biodiesel.

Em relação ao gráfico de pesos da figura 19, referente aos 3 tipos de biodiesel, observa-se mudanças significativas, quando se considerou apenas os dois óleos.

A única exceção foi a propriedade massa específica ou densidade que manteve sua contribuição praticamente igual no gráfico de pesos, apresentando um peso maior para a PC₁.

Diferentemente da figura 24, onde as propriedades Teor de Enxofre e Ponto de Fulgor se aproximam do eixo PC₂, o que indica que pouca contribuição estas propriedades tem na

constituição da PC₂, na figura 27, isso não acontece, ou seja, todas as propriedades estão participando de alguma forma com a PC₁ e a PC₂. Combinando as figuras 26 e 27 podemos dizer que existem 2 comportamentos: As B100 formam um grupo a parte apresentando maiores valores de Ponto de Fulgor e Número de cetano (DCN) (figura 27). Isto quer dizer observando a figura que estas amostras apresentam escores positivos tanto para PC₁ como PC₂. Já as demais amostras seguem uma diagonal, na qual as com menor teor de biodiesel tem maiores Teores de Enxofre (TE), enquanto que as com maiores tem maior densidade. Com relação aos pesos podemos ver que TE e densidade (d) são propriedades inversas para o conjunto de amostras aqui avaliados, isto é, quando cresce TE, a d decresce e vice-versa. Assim pode-se concluir que esta interpretação está concordante com o observado nos gráficos univariados 16 e 18.

A aplicação da HCA e PCA nos dados de destilação das blendas foram realizadas separadamente das demais propriedades, pois não é possível analisá-las em destiladores a pressão atmosférica, blendas com alto volume de biodiesel na sua composição como as B75 e B100, que destilam a temperaturas muito elevadas, restando para esta análise, apenas as blendas B0 a B50.

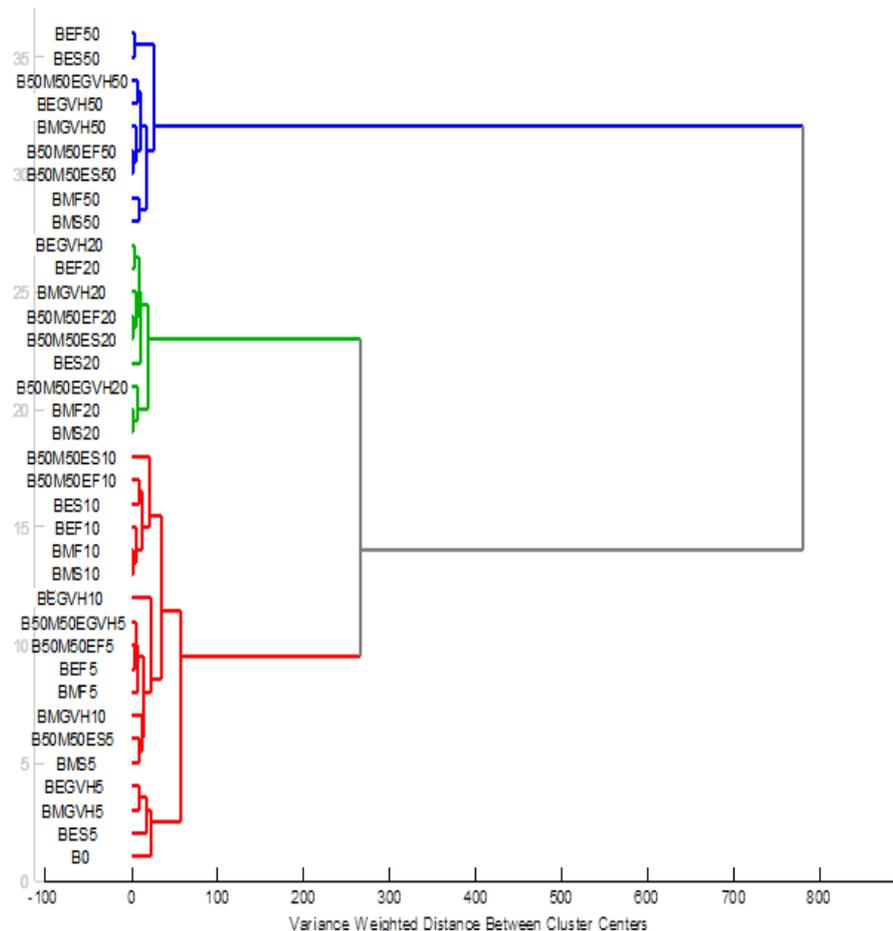


Figura 28: HCA das blendas com variação volumétrica de B0 a B50

As temperaturas e os respectivos volumes recuperados na destilação foram utilizados posteriormente na análise por agrupamento hierárquico, conforme figura 20. Essa análise não necessitou nenhum pré-processamento, uma vez que todos os dados possuem a mesma grandeza. A HCA resultou num dendrograma que agrupou as amostras em estudo em 3 grandes grupos. Para a destilação também houve uma relação fundamental, na aglomeração das amostras, com o aumento do percentual volumétrico de biodiesel presente na blenda. As amostras agrupadas no primeiro *cluster* foram aquelas com menor quantidade de biodiesel, ou seja, B0, B5 e B10. O segundo grupo contém as amostras de teor de biodiesel intermediário, ou seja, as blendas com percentual volumétrico de biodiesel igual a 20%. Finalmente as amostras com maior percentual de biodiesel na blenda, ou seja, as denominadas de B50 foram agrupadas no último *cluster*.

As amostras de B0 a B50 foram numeradas conforme a tabela IV para uma melhor visualização nos gráficos de pesos e escores da PCA, figuras 29 e 30.

Tabela IV: Numeração das blendas

Blenda	Número	Blenda	Número
B0	1	B20EF	20
B5MS	2	B50EF	21
B10MS	3	B550M50EF	22
B20MS	4	B1050M50EF	23
B50MS	5	B2050M50EF	24
B5ES	6	B5050M50EF	25
B10ES	7	B5MGVH	26
B20ES	8	B10MGVH	27
B50ES	9	B20MGVH	28
B550M50ES	10	B50MGVH	29
B1050M50ES	11	B5EGVH	30
B2050M50ES	12	B10EGVH	31
B5050M50ES	13	B20EGVH	32
B5MF	14	B50EGVH	33
B10MF	15	B550M50EGVH	34
B20MF	16	B1050M50EGVH	35
B50MF	17	B2050M50EGVH	36
B5EF	18	B5050M50EGVH	37
B10EF	19		

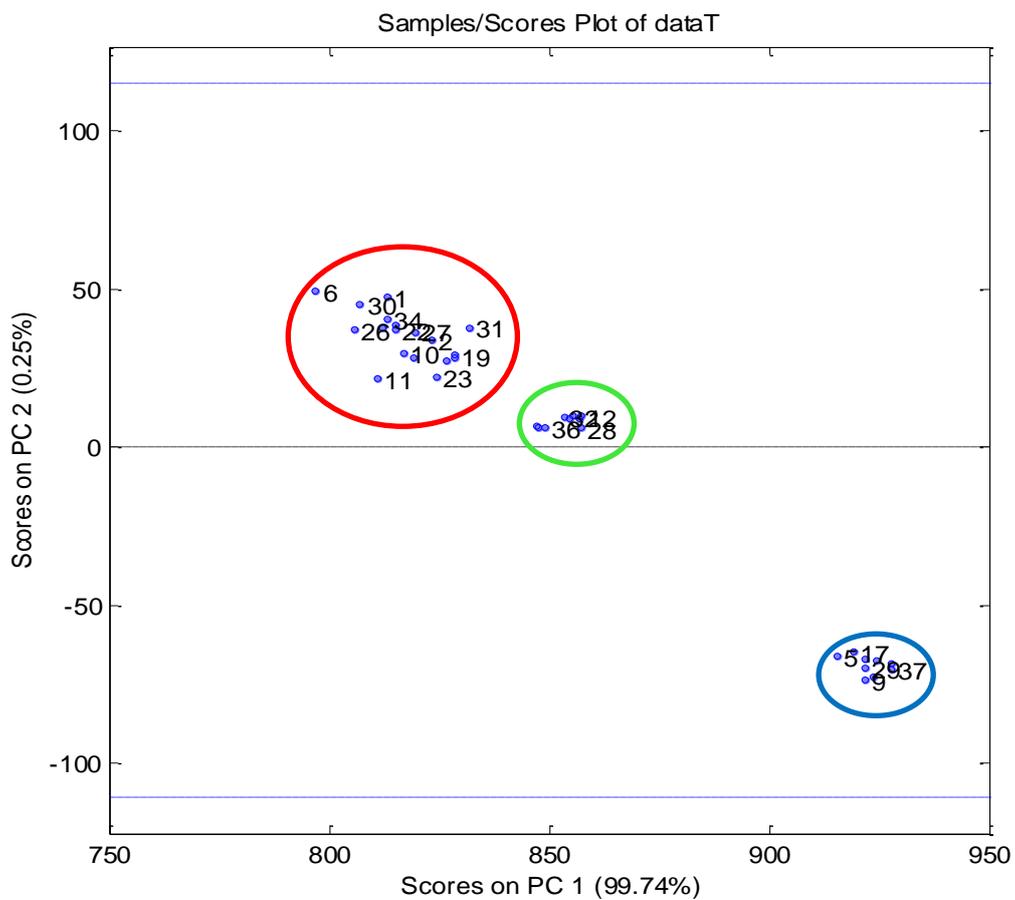


Figura 29: Escores da PCA das blendas com variação volumétrica de B0 a B50

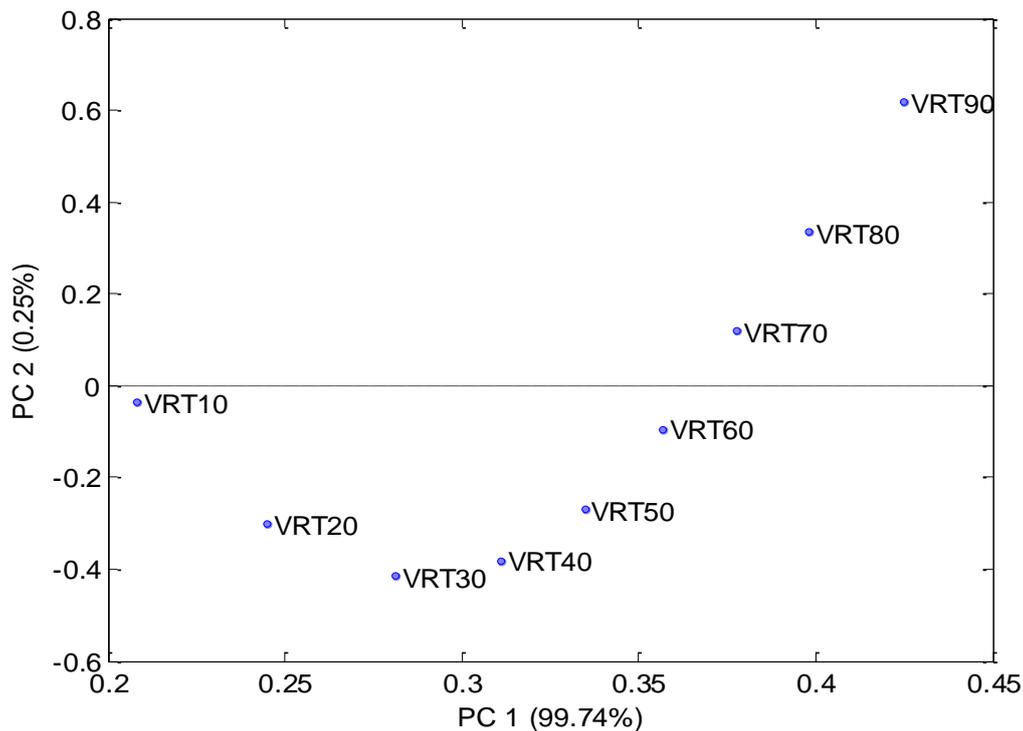


Figura 30: Pesos da PCA das blendas com variação volumétrica de B0 a B50

A análise por PCA das temperaturas de destilação das amostras, figuras 91 e 30, revelou que apenas a primeira componente principal já representa praticamente 100% da variância total dos dados. A PC1 apresentou apenas valores positivos acompanhando o aumento da temperatura da curva de destilação. No gráfico de escores do PCA, também fica clara a formação de 3 grupos: o primeiro grupo em vermelho, formado pelas amostras de B0 a B10; o segundo grupo formado pelas amostras B20 e o último formado pelas B50.

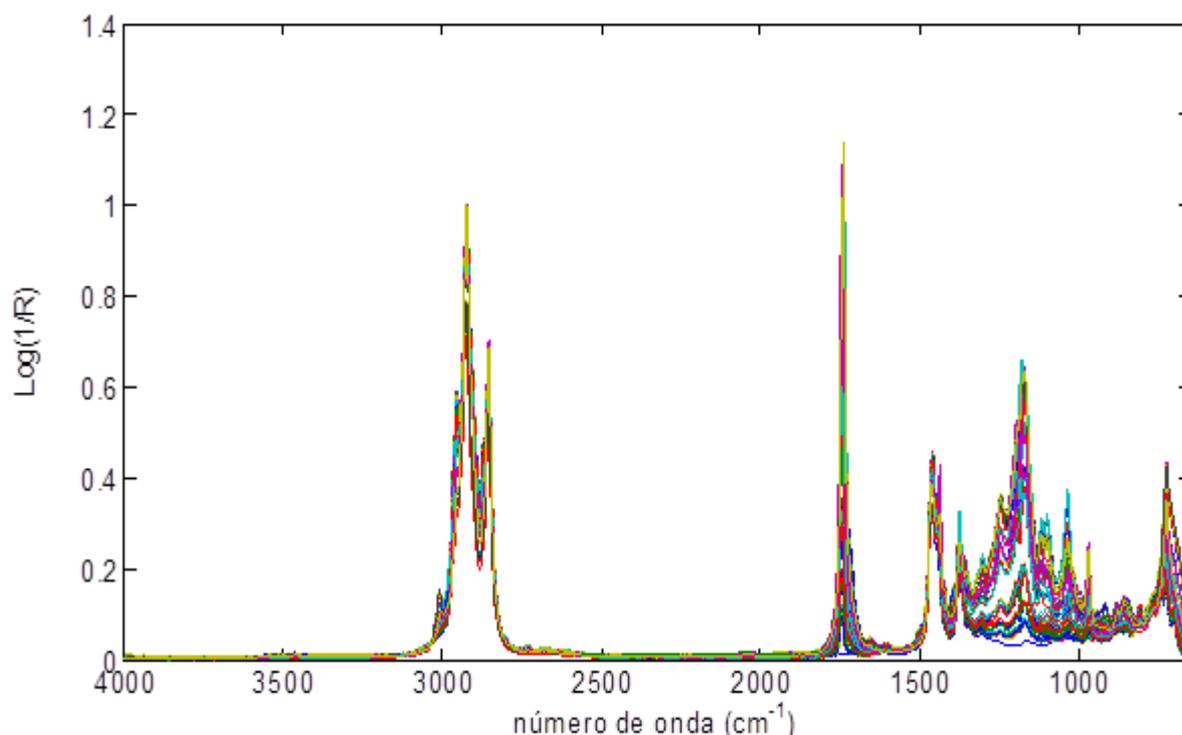
Para a obtenção do modelo de regressão PLS adequado para prever o número de cetano pela técnica de infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR), foram realizados previamente vários testes com diferentes pré-processamentos, conforme tabela V. Este método utiliza os dados dos espectros de FTIR, mostrados na figura 31, correlacionando-os com os resultados obtidos pelo IQT.

Tabela V: Modelos de PLS testados

Modelo	Pré-processamento	V.L.*	R ²
1	Centrado na média	3	0,949
2	SNV ^a + Centrado na média	3	0,918
3	MSC ^b + Centrado na média	4	0,947
4	1D ^c (15 pontos) + Centrado na média	3	0,929
5	MSC + 1D (15 pontos) + Centrado na média	3	0,937
6	Alisamento (20,2) ^e + MSC + 1D (15 pontos) + Centrado na média	3	0,952
7	SNV + OSC ^d + Centrado na média	3	0,988

*Número de variáveis latentes, a = Variação Normal Padrão, b = correção de espalhamento multiplicativo, c = Primeira derivada com janela de 15 pontos, d = correção ortogonal de sinal, e = 20 pontos com polinômio de 2ª ordem. Alisamento e Primeira derivada foram feitos utilizando a ferramenta de Savitzki-Golay.

Avaliando comparativamente o valor do coeficiente de determinação (R²) de todos os modelos, pode-se concluir que o melhor modelo é o número 7, o qual origina o gráfico da figura 32.

**Figura 31:** Espectros de infravermelho das blendas

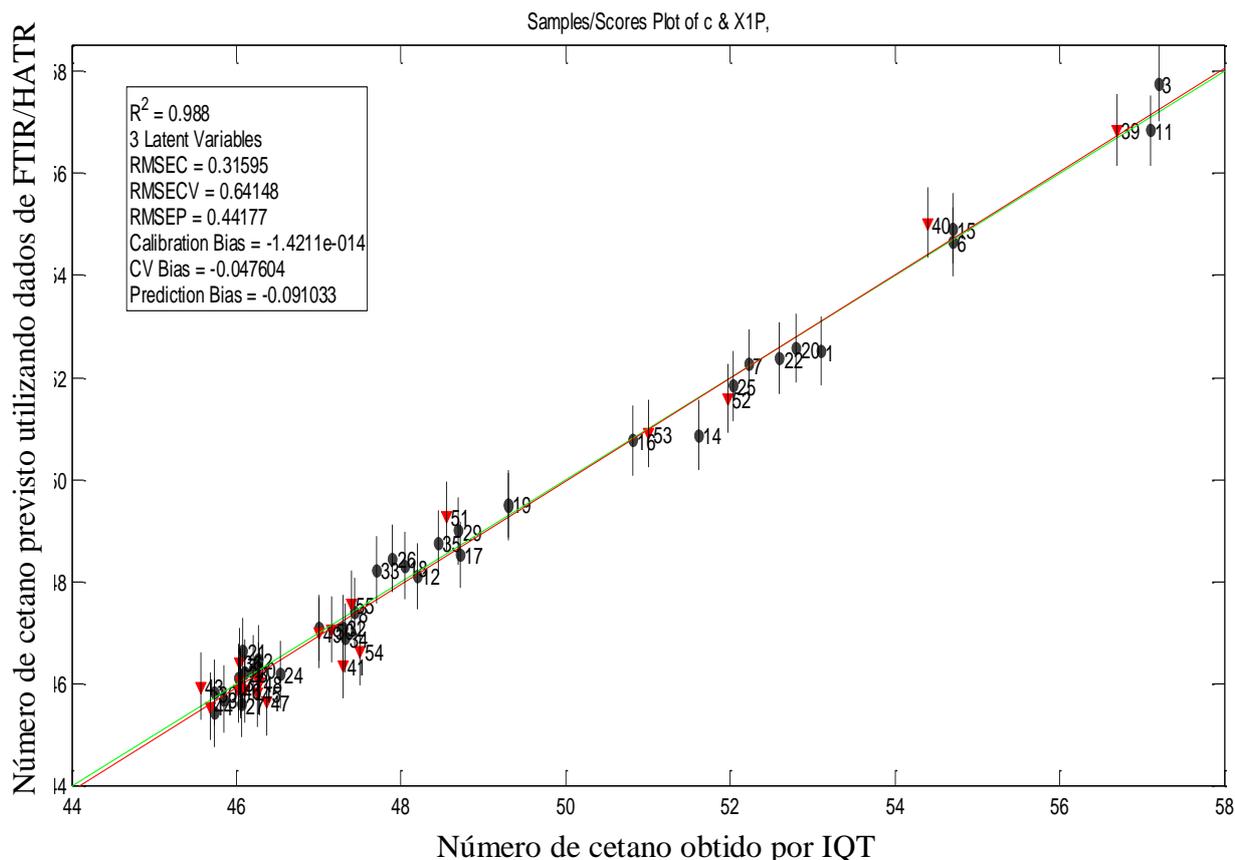


Figura 32: Correlação do número de cetano derivado, medido por IQT, versus o número de cetano previsto pela técnica de PLS utilizando dados de FTIR/HATR

* ● amostras do conjunto de calibração

▼ amostras do conjunto de previsão

O método de regressão multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS) foi aplicado aos dados de espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier acoplado ao acessório de refletância total atenuada para realizar a previsão da propriedade número de cetano de blendas de diesel e biodiesel através desta técnica, uma vez que a técnica de infravermelho poderia ser uma alternativa menos onerosa e que possibilitaria uma análise mais rápida comparativamente ao IQT. Os dados foram avaliados utilizando software Matlab®. O total de amostras utilizadas foi 55, sendo empregado o algoritmo de Kennard-Stone⁶⁶, que selecionou 20 espectros das amostras para compor o conjunto de previsão e 35 para o conjunto de calibração. A seleção de variáveis para o modelo de calibração PLS foi realizada utilizando as regiões do infravermelho médio que apresentam as vibrações mais importantes relacionadas aos componentes das blendas. Desta forma, foi selecionada a faixa de 1800 a 650 cm^{-1} . O melhor modelo PLS foi obtido quando os dados foram inicialmente

tratados com o algoritmo Variação Normal Padrão (SNV –Standard Normal Variate) que corrige a linha de base dos espectros, sendo que esta correção se dá pela normalização do espectro pelo seu desvio padrão (subtração do espectro inteiro pelo espectro médio e divisão pelo desvio padrão). Em seguida foi aplicada a ferramenta OSC (Correção Ortogonal de Sinal) que realça a informação relevante para fazer modelos mais simples e fáceis de interpretar. Esse filtro remove a variação sistemática em X que não está correlacionada com Y. Finalmente os dados foram centrados na média. Este pré-processamento consiste em calcular para cada coluna da matriz X, o valor médio e subtrair cada intensidade do valor médio calculado. Isso faz com que ocorra uma mudança no sistema de coordenadas para o centro dos dados.

Na sequência foi calculada a raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (RMSECV), utilizado para avaliar o erro do modelo de calibração proposto e para selecionar o número de variáveis latentes. O número ótimo de variáveis latentes obtido para este caso foi igual a 3. Em seguida também foi calculada a raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) de calibração e de previsão e o coeficiente de determinação (R^2) do conjunto de calibração. O erro quadrático é calculado pela equação 10:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (10)$$

Onde \hat{y}_i é o valor previsto para a i ésima amostra de conjunto de calibração, y_i é o valor de referência para i ésima amostra deste conjunto e n é o número de amostras do conjunto de calibração. Foi obtido um bom coeficiente de determinação para este conjunto de dados ($R^2=0,988$) entre os valores previstos e os de referência. Os valores de erro de previsão e de calibração (RMSEP=0,442 e RMSEC=0,316) respectivamente, também foram baixos e próximos indicando que esses valores obtidos utilizando HATR/FT-IR e PLS possuem uma boa concordância com os dados obtidos por IQT.

4.3. ÍNDICE DE IODO E SUA RELAÇÃO COM AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

O índice de iodo é determinado pela medição da quantidade de iodo que reage por adição às ligações duplas de carbono-carbono. Assim o índice de iodo está relacionado ao grau de insaturação presentes nos ésteres metílicos de ácidos graxos.

Sabendo que o índice de iodo tem uma relação linear e direta com a concentração de biodiesel presente na blenda, ou seja, quanto mais biodiesel, maior é o número de duplas ligações e maior será o seu índice de iodo e por não termos tempo hábil para analisarmos todas as 55 blendas, optou-se por avaliar este item apenas para as amostras de biodiesel puro.

O número de duplas ligações presentes nas amostras foi determinado por ^1H RMN para fins de comparação com o índice de iodo. Os resultados para cada tipo de biodiesel estão apresentados na tabela VI.

O índice de iodo foi utilizado uma vez que alguns autores mostraram que existe relação de várias propriedades físico-químicas dos compostos, inclusive as descritas na tabela VI, com seu grau de insaturação.^{67,68,69}

Tabela VI: Propriedades com correlação com o índice de iodo das amostras de biodiesel puro

Tipo de Biodiesel	Índice de Iodo (g I ₂ /100g de amostra)	Número de duplas ligações (^1H RMN)	Massa específica (kg/m ³)	Ponto de Fulgor (°C)	Teor de Enxofre (ppm)	Número de cetano
BEGVH	73	0,83	870,9	148,5	5,5	57,20
BMGVH	74	0,85	874,9	182,5	2,7	56,70
BMF	100	1,25	885,1	146,5	4,7	52,03
BEF	115	1,28	885,0	160,5	8,4	51,97
BMS	119	1,36	882,2	156,0	4,2	50,81
BES	129	1,40	885,2	152,0	9,0	51,62

O índice de iodo é um parâmetro usado para determinar o grau de insaturação num óleo ou gordura. Este número indica o peso de iodo (I₂) em gramas que é necessário para saturar completamente, por meio de uma reação estequiométrica, as moléculas de 100 g de um determinado óleo ou gordura. Os valores (médios) de índice de iodo de matérias-primas são a partir de 7,8 (para ME majoritariamente saturados, como os de côco) a 184,5 (para o mais insaturado, ME de linhaça), com um valor médio global de 98,4. Não há especificação nos EUA para o índice de iodo, enquanto especificações Europeias requerem que o biodiesel utilizado em motores de ignição por compressão tenham um valor (relativamente baixo) máximo na ordem de 120. A idéia por trás desta especificação é que altos índices de iodo do combustível indicam propensão para a polimerização, resultando em formação de depósitos. Isto significa que na Europa a utilização de muitos dos FAMES devem ser evitados na forma

pura (B100), por exemplo biodiesel de peixe, semente de linhaça e de cártamo, enquanto que biodiesel de milho, soja e girassol são aceitos. Além disso, o mais popular biodiesel na Europa, o de colza, possui um índice de iodo médio de 112, que é realmente bastante perto do limite de especificação.⁶⁸

Sabe-se que o grau de insaturação tem relação direta com o índice de iodo, e que quanto maior é o índice de iodo maior também é o número de duplas ligações presentes na molécula do biodiesel. Assim, observando os dados da tabela VI, concluímos que, o número de duplas ligações, calculados a partir do RMN, presentes nos diferentes tipos de biodiesel metílicos e etílicos provenientes da mesma matéria-prima são bem próximos, o que é bastante coerente. Porém, analisando os resultados obtidos pelo índice de iodo, com exceção dos diferentes tipos de biodiesel de gordura vegetal hidrogenada, os valores já não são tão próximos quanto esperados, pois para os diferentes tipos de biodiesel de óleo de soja e de fritura há muita diferença nos valores (15 e 10 unidades, respectivamente). Isso pode ser explicado pelo fato deste método de determinação do índice de iodo utilizado, ter sido desenvolvido, a princípio, apenas para ésteres metílicos de ácidos graxos. Na literatura, Giakoumis et. Al. concluíram ainda que biodiesel etílico tem em geral índice de iodo menor que biodiesel metílico da mesma matéria-prima.⁶⁸ Este fato não foi observado em relação aos diferentes tipos de biodiesel produzidos pelo método TDSP, com exceção do biodiesel de gordura vegetal hirogenada.

Hoekman e colaboradores⁶⁷ e Giakounis e colaboradores⁶⁸ estudaram também outras propriedades físico-químicas de diversas variedades de biodiesel (coco, palma, soja, girassol, sebo, milho, óleo residual de fritura, gordura animal, etc.) e destacam que as duas características de composição dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs), geralmente consideradas como as mais importantes, para determinar as propriedades dos combustíveis são o comprimento da cadeia e o grau de insaturação do ácido graxo que dá origem do biodiesel, uma vez que estas características não são modificadas na formação do éster.

Segundo Hoekman et Al., como o biodiesel é em grande parte composto de hidrocarbonetos de cadeia longa (sem nenhuma ramificação ou estruturas aromáticas) normalmente ele tem um maior NC do que o diesel de petróleo. Aumentando o nível de biodiesel de misturas de diesel-biodiesel aumenta o NC da mistura⁶⁷. Biodiesel produzido a partir de matérias-primas ricas em ácidos graxos saturados (como sebo e palma) tem maior NC do que os combustíveis produzidos a partir de matérias-primas menos saturadas (como soja e colza). O NC de FAMEs combustíveis varia claramente de acordo com grau médio de insaturação. A literatura refere também que o aumento do grau de insaturação leva à

diminuição do NC. Lapuerta et Al.⁶⁹ também notaram a alta correlação entre NC e índice de iodo. Esta relação é evidente a partir do coeficiente de correlação -0,97 entre NC e índice de iodo. Já Giakounis et Al.⁶⁸ obteve um fator de correlação entre o número de cetano e o grau de insaturação de 0,77. Neste trabalho, verificou-se que os valores de número de cetano estão coerentes com os dados da literatura, ou seja, o biodiesel com maior quantidade de compostos saturados estudado, no caso de gordura vegetal hidrogenada tem maior NC também, comparativamente ao biodiesel de fontes menos saturadas, por exemplo de óleo de soja.

A massa específica (densidade) de um material ou líquido é definida como a massa por unidade de volume. Biodiesel é, em geral, caracterizado por ter maior densidade do que o diesel de petróleo, o que significa que as bombas injetoras de combustível do motor que operam volumetricamente, injetam maior massa de biodiesel do que do diesel convencional. Isto, por sua vez, afetará a proporção ar-combustível, e conseqüentemente as temperaturas e emissões de gases de NO_x, enquanto o motor mantém a sua calibração para o combustível diesel. Na verdade, tem-se argumentado que existe uma correlação entre a densidade e as emissões de NO_x, com densidades mais baixas favorecendo a menor quantidade de compostos NO_x, embora outros pesquisadores não confirmaram essa tendência. As densidades (médias) dos ésteres metílicos tem valor médio global de 880,2 kg/m³ (ou seja, quase 5% superior ao valor correspondente ao petrodiesel). Nos EUA, não há especificação de densidade de biodiesel; na UE, por outro lado, o intervalo aceitável é bastante largo (860-900 kg/m³), e nele encontra-se quase todos os metil ésteres examinados com exceção para o biodiesel de mamona puro. Giakounis et. Al. mostra que há uma forte correlação entre a densidade e o grau de insaturação, com um coeficiente de determinação de R²=0,86. A densidade aumenta com o aumento do número de ligações duplas, o que significa que, quanto mais insaturado o óleo de origem, maior é a densidade do éster de metílico derivado, e maior será a massa de combustível que será injetada se um motor diesel for abastecido com biodiesel. Esta conduta foi observada também para os diferentes tipos de biodiesel produzidos neste estudo, com exceção do biodiesel metílico de óleo de soja, os diferentes tipos de biodiesel mais insaturados, ou seja com maior número de duplas ligações, também apresentaram maior massa específica. A correlação entre a densidade e número de cetano (R² = 0,57) de todas as matérias-primas investigadas por Giakounis et. Al., apresentaram maiores densidades enquanto os números de cetano eram mais baixos.⁶⁸ O mesmo comportamento foi observado, em geral, para os diferentes tipos de biodiesel produzidos pelo método TDSP.

O ponto de fulgor (PF) é uma medida da temperatura na qual um combustível deve ser aquecido de tal modo que a mistura de vapor e ar sobre o combustível inflame. O PF varia

inversamente com a volatilidade do combustível. Especificamente, os valores (em média) de ponto de fulgor para todas as 26 matérias-primas analisadas por Giakounis vão de 127,7 °C (para o FAME mais saturado, coco) até 174,5 °C para biodiesel de amendoim, com o valor médio de todas as matérias-primas sendo 163,3 °C. Especificações europeias requerem biodiesel com pelo menos, 101 °C de PF, enquanto que nos EUA o nível mínimo necessário é menor (93 °C). As especificações são feitas para determinar um limite inferior de pureza dos FAME, e são facilmente alcançados por todos os tipos de biodiesel, inclusive esses estudados e produzidos neste trabalho. Além disso, na literatura, não se tem conhecimento, até o momento, de nenhuma correlação do PF com qualquer outra propriedade.^{67,68}

Por fim, a destilação que também foi um parâmetro avaliado neste trabalho, é um método de separação de misturas à base de diferenças de volatilidades de componentes de uma mistura de um líquido em ebulição. Enquanto o petrodiesel contém centenas de compostos diferentes (resultando em curvas de destilação muito variáveis), a maior parte dos tipos de biodiesel geralmente contém um pequeno número de compostos de ácidos graxos, que destilam aproximadamente a mesma temperatura (entre de 330-357 °C à pressão atmosférica). A especificação de temperatura de destilação é incorporada para assegurar que os combustíveis não tenham sido contaminados com materiais de elevado ponto de ebulição, tais como óleo de motor usado. Assim, a destilação do biodiesel é um método que realmente proporciona uma demonstração de qualidade do FAME. Nos casos em que as temperaturas de destilação são muito baixas, combinado com baixo NC e PF, é um indicativo da presença de elevadas quantidades residuais de metanol, etanol e/ou glicerol no biodiesel. Os valores relatados na literatura correspondem comumente apenas aos ésteres metílicos e a T90 (temperatura correspondente a 90% do volume recuperado na destilação). Segundo Hoekman e colaboradores e Giakounis e colaboradores^{67,68} a temperatura de destilação não tem recebido grande atenção na literatura. Não há especificações Europeias para a destilação de biodiesel, enquanto que os EUA tem um limite máximo de 360 °C para a T90.

O teor de enxofre, em contrapartida segundo a literatura, não se correlaciona com nenhuma outra propriedade.

5. CONCLUSÕES

Utilizando a metodologia TDSP foram produzidos em escala laboratorial diferentes tipos de biodiesel, com altos graus de conversão, oriundos de três diferentes matérias-primas. Os resultados das análises das propriedades físico-químicas: massa específica a 20 °C, ponto de fulgor, teor de enxofre e número de cetano, dos diferentes tipos de biodiesel obtidos pela reação de transesterificação realizada pelo método TDSP, se enquadravam com as especificações exigidas pela ANP.

Foi comprovado experimentalmente que o biodiesel por possuir um número de cetano maior que o óleo diesel derivado do petróleo atua como um melhorador de cetano do óleo diesel, em função da matéria-prima utilizada na sua produção.

Especificamente o biodiesel proveniente do óleo de soja tem o menor número de cetano enquanto o biodiesel derivado da gordura vegetal hidrogenada tem o maior. Além disso, o biodiesel derivado do óleo residual de fritura tem número de cetano maior que o biodiesel derivado do óleo de soja. Isso pode ser explicado, pelo fato que o óleo de fritura contém componentes (gordura) derivados do processo de cocção dos alimentos.

Os dados comparativos dos valores das propriedades dos diferentes tipos de biodiesel estudados, em geral mostraram que, quanto maior o índice de iodo, maior também o valor da massa específica e do grau de insaturação e menor o número de cetano.

O ponto de fulgor e o teor de enxofre não mostraram correlação clara com as outras propriedades. Por outro lado, nos modelos gerados pela PCA observou-se uma possível correlação entre o ponto de fulgor e a massa específica considerando todas as amostras. Também se observou uma correlação entre o ponto de fulgor e a número de cetano quando se analisou apenas as amostras provenientes dos óleos de soja e de fritura. As amostras de gordura vegetal hidrogenada não mostraram tal correlação.

Uma proposta de correlação quimiométrica entre os dados de número de cetano obtido por IQT e FTIR apresentou excelentes resultados. A metodologia é baseada no modelo PLS, o qual permite estimar com grande precisão os valores de número de cetano através de dados de FTIR tanto para as blendas com biodiesel etílico quanto com metílico.

6. REFERÊNCIAS

1. Leung, D.Y.C.; Wu, X.; Leung, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy* **2010**, *87*, 1083–1095.
2. Ali, Y.; Hanna, M.A. Alternative Diesel Fuels from Vegetable Oils. *Bioresource Technology* **1994**, *50*, 153-163.
3. Canakci, M.; Sanli, H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *35*, 431–441.
4. Shahid, E. M.; Jamal, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **2008**, *12*, 2484–2494.
5. Knothe, G.; Steidley, K. R. A comparison of used cooking oils: A very heterogeneous feedstock for biodiesel. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 5796–5801.
6. Meher, L.C.; Sagar, D. V.; Naik, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, *10*, 248–268.
7. Santos, R. O.; Compri, I. G.; Giannetti, A. A. M.; Torres, R. B. Optimization of the Transesterification Reaction in Biodiesel Production and Determination of Density and Viscosity of Biodiesel/Diesel Blends at Several Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 2030–2038.
8. Lapuerta, M.; Contreras, R. G.; Agudelo, J. R. Lubricity of Ethanol-Biodiesel-Diesel Fuel Blends. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 1374–1379.
9. Sanli, H.; Canakci, M. Effects of Different Alcohol and Catalyst Usage on Biodiesel Production from Different Vegetable Oils. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 2713–2719.
10. Lapuerta, M.; Herreros, J. M.; Lyons, L. L.; Contreras, R. G.; Briceño, Y. Effect of the alcohol type used in the production of waste cooking oil biodiesel on diesel performance and emissions. *Fuel* **2008**, *87*, 3161–3169.
11. Guzzato R., de Martini T.L., Samios D.; The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 2083–2088.
12. Guzzato R., Defferrari D., Reznautt Q.B., Cadore Í.R., Samios D.; Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. *Fuel* **2012**, *92*, 197–203.
13. Trevisani, L.; Fabbri, M.; Negrini, F.; Ribani, P. L.; Advanced energy recovery systems from liquid hydrogen. *Energy Convers. Manage.* **2007**, *48*, 146; Hamelinck, C. N.; Faaij, A. P. C.; Outlook for advanced biofuels. *Energy Policy* **2006**, *34*, 3268-3283.
14. Shahid, E. M.; Jamal, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. *Renewable and sustainable Energy Reviews* **2008**, *12*, 2484–2494.
15. Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi A. V.; Schuchardt, U.; Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1374; Demirbas, A.; Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey *Energy Convers. Manage.* **2003**, *44*, 2093.

16. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G.; Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 5353; Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Quim. Nova* **2005**, 28, 19-23; Oliveira, J. S.; Montalvão, R.; Dher, L.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C.; Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta* **2006**, 69, 1278.
17. Corrêa, S. M.; Arbilla, G.; Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust Atmos. Environ. 2006, 40, 6821-6826.
18. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G.; Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 5353.
19. Leung, D. Y. C.; Koo, B. C. P.; Guo Y.; Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresour. Technol.* **2006**, 97, 250-256; Ma, F.; Hanna, M. A.; Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* **1999**, 70, 1.
20. Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S. Biodiesel: Parâmetros De Qualidade E Métodos Analíticos. *Quim. Nova*, **2009**, 32, 6, 1596-1608.
21. Ministério de Minas e Energia. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução Nº 14, de 11 de Maio de 2012. DOU de 18/05/2012. http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml. Acessado em 26/07/2012.
22. ABNT NBR 14065 Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital **2006**.
23. Folkenin, E. K. F. Validação das análises físico-químicas exigidas pela ANP para misturas diesel-biodiesel. Dissertação Mestrado em Química de Materiais. Universidade Estadual de Ponta Grossa **2008**, 118.
24. ABNT NBR 14598 Produtos de petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens. **2007**.
25. Alptekin, E.; Canakc, M. Characterization of the key fuel properties of methyl ester–diesel fuel blends. *Fuel* **2009**, 88, 75–80.
26. ASTM D5453 Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence. **2009**.
27. Guibet, J. C.; Faure-Birchem, E. Fuels and Engines. Paris: *Technip*. **1999**, 1, 385.
28. ABNT NBR 9619 Produtos de petróleo – Destilação à pressão atmosférica. **2009**.
29. Giakoumis, E.G., Rakopoulos, C.D., Dimaratos, A.M., Rakopoulos, D.C. Combustion noise radiation during acceleration of a turbocharged diesel engine operating with biodiesel or n-butanol diesel fuel blends. *IMEchE* **2012**, 226, 971-86, 226 (Part D).
30. Peterson, C.L., Taberski, J.S., Thompson, J.C., Chase, C.L. The effects of biodiesel feedstock on regulated emissions in chassis dynamometer tests of a pickup truck. *Trans ASABE* **2000**, 43, 1371-81.
31. Zhang, Y., Boehman, A.L. Impact of biodiesel on NOx emissions in a common rail direct injection diesel engine. *Energy Fuels* **2007**, 21, 2003-12.

32. Graboski, M.S., McCormick, R.L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog Energ Combust Sci* **1998**, 24,125-64.
33. Knothe, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Process Technol* **2005**, 86, 1059-70.
34. Klopfenstein, W.E. Effect of molecular weights of fatty acid esters on cetane numbers as diesel fuels. *J Am Oil Chem Soc* **1985**, 62, 1029-31.
35. ASTM D4737 – 10 Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation **2010**.
36. ASTM D 6290 – 11b Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber **2011**.
37. ASTM D613 – 10a Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil **2010**.
38. Lôbo, I.P.; Ferreira, S.L.C.; da Cruz, R.S. Biodiesel: Parâmetros De Qualidade E Métodos Analíticos. *Quimica Nova*, **2009**, 32, 6. 1596-1608.
39. www.anp.gov.br/dadosestatisticos/anuarioestatisticobrasileirodopetroleogasnaturalebiocombustiveis. Acessado em 07/12/2012.
40. Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q.B.; Martini, D.D.; Dalcin, F.M. A Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. *Fuel Processing Technology* **2009**, 90, 599–605.
41. Martini, D.S.; Braga, B.A.; Samios, D. On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides. *Polymer* **2009**, 50, 2919–2925.
42. Reiznautt, Q.B.; Garcia, I.T.S.; Samios, D. Oligoesters and polyesters produced by the curing of sunflower oil epoxidized biodiesel with cis-cyclohexane dicarboxylic anhydride: Synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering C* **2009**, 29, 2302–2311.
43. M. Osaki e M.O. Batalha. Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio. In: *XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural*, Rio Branco/AC, Brasil **2008**.
44. United States of America. United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service. Oilseeds: World Market and Trade. *Circular Series*, FOP 1-09, January **2009**.
45. Knothe, G.; Steidley, K. R. A comparison of used cooking oils: A very heterogeneous feedstock for biodiesel. *Bioresource Technology* **2009**, 100, 5796–5801.
46. Skeaff, C.M. Feasibility of Recommending Certain Replacement or Alternative Fats. *European Journal of Clinical Nutrition* **2009**, 63, 34-49.
47. Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S. Biodiesel: Parâmetros De Qualidade E Métodos Analíticos. *Quim. Nova*, **2009**, 32, 6, 1596-1608.
48. Ferrão M. F.; Carvalho C. W.; Muller, E .I.; Davanzo, C. U. Determinação simultânea dos teores de cinza e proteína em farinha de trigo empregando NIR-PLS e DRIFT-PLS. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, **2004**, 24, 3, 333-340.
49. Helfer, G. A.; Ferrão M. F., Ferreira, C. De V.; Hermes, N. Aplicação de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de essências alimentícias empregando espectroscopia no infravermelho médio. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, **2006**, 26, 4, 779-786.

50. Morgano, M.A.; Faria, C.G.; Ferrão, M.F.; Bragagnolo, N.; Ferreira, M. M. De C. Determinação de umidade em café cru usando espectroscopia NIR e regressão multivariada. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 2008, 28, 1, 12-17.
51. Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. *Química Nova* 2000, 4, 23.
52. Barros, A. A. C.; Wust, E.; Meier, H. F. Estudo da Viabilidade Técnico-Científica da Produção de Biodiesel a partir de Resíduos Gordurosos. *Eng. Sanit. Ambient.* **2008**, 13, 255, 255-262.
53. Canakci, M.; Sanli, H. Biodiesel Production from Various Feedstocks and Their Effects on the Fuel Properties. *Journal Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, 35, 431–441.
54. Sabarense, C. M.; Filho, J. M. Efeito da gordura vegetal parcialmente hidrogenada sobre a incorporação de ácidos graxos trans em tecidos de ratos. *Rev. Nutr.* **2003**, 16, 399-407.
55. Costa, A.G. V.; Bressan, J.; Sabarense, C. M. Ácidos graxos trans: Alimentos e efeitos na saúde. *Archivos Latinoamericanos de Nutricion* **2006**, 56, 1.
56. Rashid, U.; Anwar, F.; Knothe, G. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. *Fuel Processing Technology* **2009**, 90, 1157-1163.
57. Knothe, G. Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Color Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists Society* **2000**, 77, 489-493.
58. Knothe, G.; Kenar, J.A. Determination of the fatty acid profile by ^1H -NMR spectroscopy, *European Journal of Lipid Science and Technology* **2004**, 106, 88–96.
59. Gelbard, G.; Bres, O.; Vargas, R.M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U.F. ^1H Nuclear Magnetic Resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol, *Journal of the American Oil Chemists Society* **1995**, 72, 1239–1241.
60. Guzatto, R. Dissertação de Mestrado - Otimização da Metodologia TDSP para a Produção de Biodiesel e Projeto de Planta Piloto. **2010**, 27-28.
61. Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D. Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley, New York, **2004**, 512.
62. Conselho Nacional de Política Energética – CNPE. Resolução CNPE N° 6, de 16.9.2009 – DOU de 26.10.2009. http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnpe/2009/rcnpe%206%20-%202009.xml. Acessado em 26/07/2012.
63. de Souza, T. B. Dissertação de Mestrado - Revisão da Equação de Cálculo de Índice de Cetano para as Características do Diesel Comercializado no Paraná **2008**, 57-58.
64. EN 14111 – Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value. **2003**.
65. Smith, B. L.; Ott, L. S.; Bruno, T. J. Composition-Explicit Distillation Curves of Commercial Biodiesel Fuels: Comparison of Petroleum-Derived Fuel with B20 and B100. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 4, 5832–5840.
66. Kennard, R.W.; Stone, L.A. *Technometrics*, **1969**, 11, 137.

67. Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerros, E.; Natarajan, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16, 143– 169.
68. Giakoumis, E. G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation. *Review Renewable Energy* **2013**, 50, 858 -878.
69. Lapuerta M, Rodriguez-Fernandez J, de Mora, E.F. Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number. *Energy Policy*, **2009**, 37, (11), 4337–44.

7. ANEXOS

7.1. ESPECTROS DE ^1H -RMN DOS ÓLEOS UTILIZADOS E DOS DIFERENTES TIPOS DE BIODIESEL PRODUZIDOS

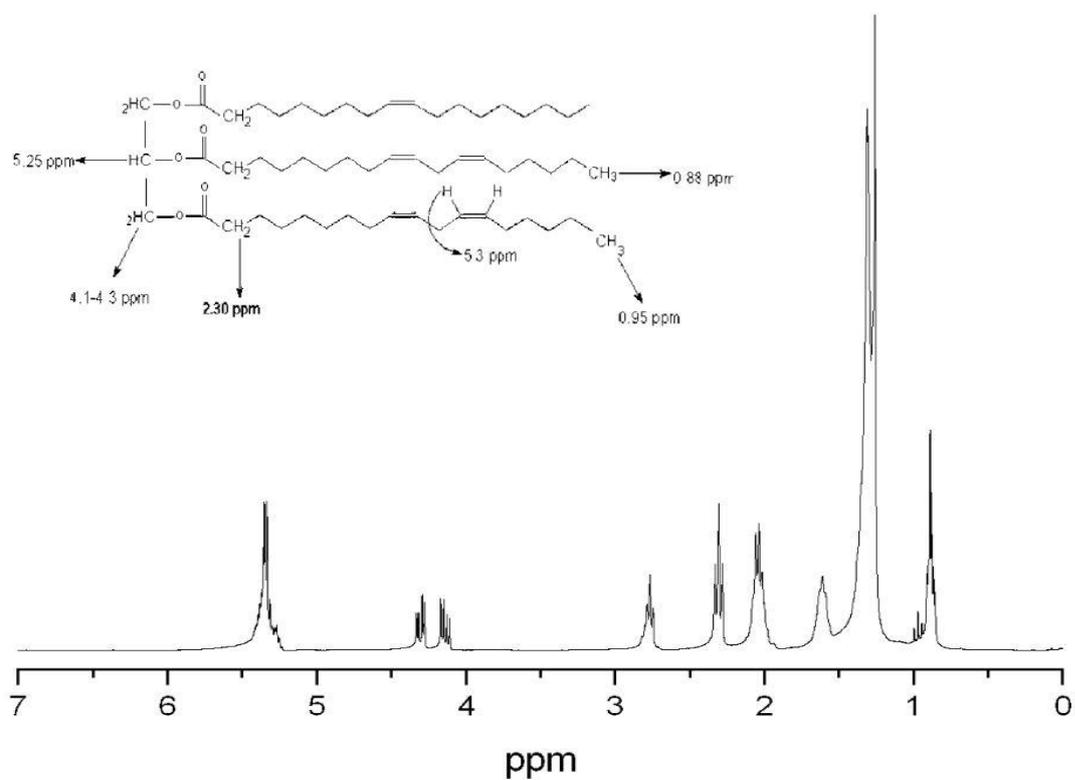


Figura 7.1.1: Espectro de ^1H -RMN do óleo de soja

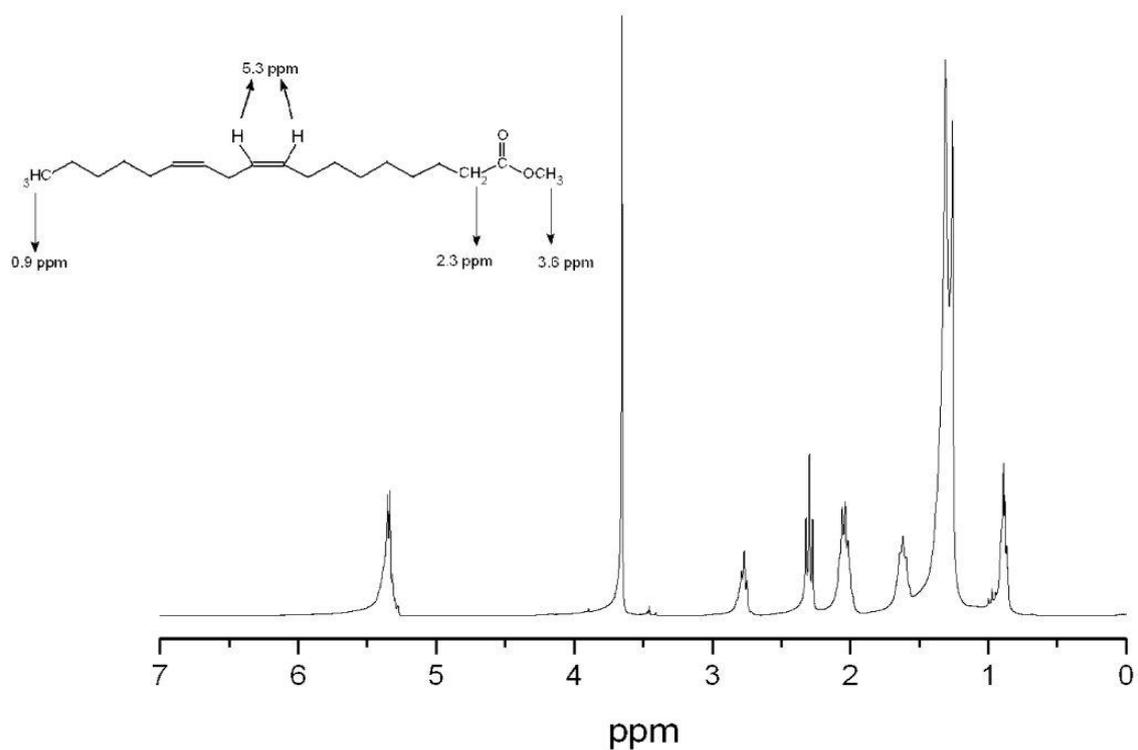


Figura 7.1.2: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel metílico de óleo de soja

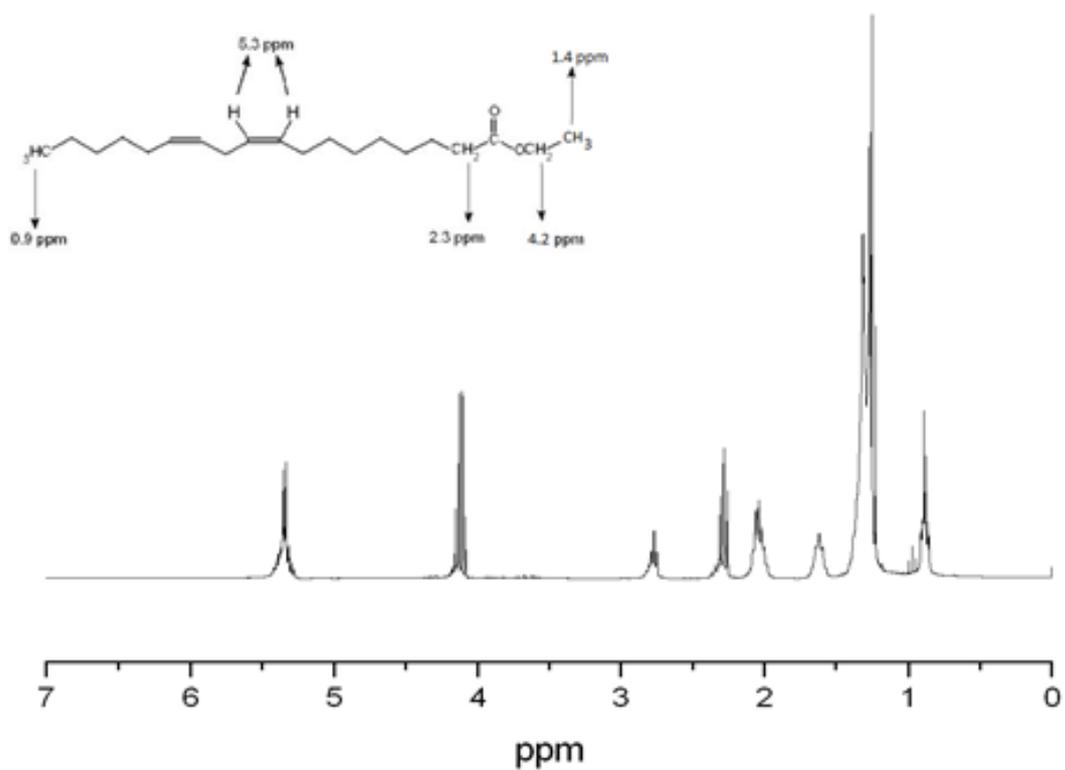


Figura 7.1.3: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do biodiesel etílico de óleo de soja

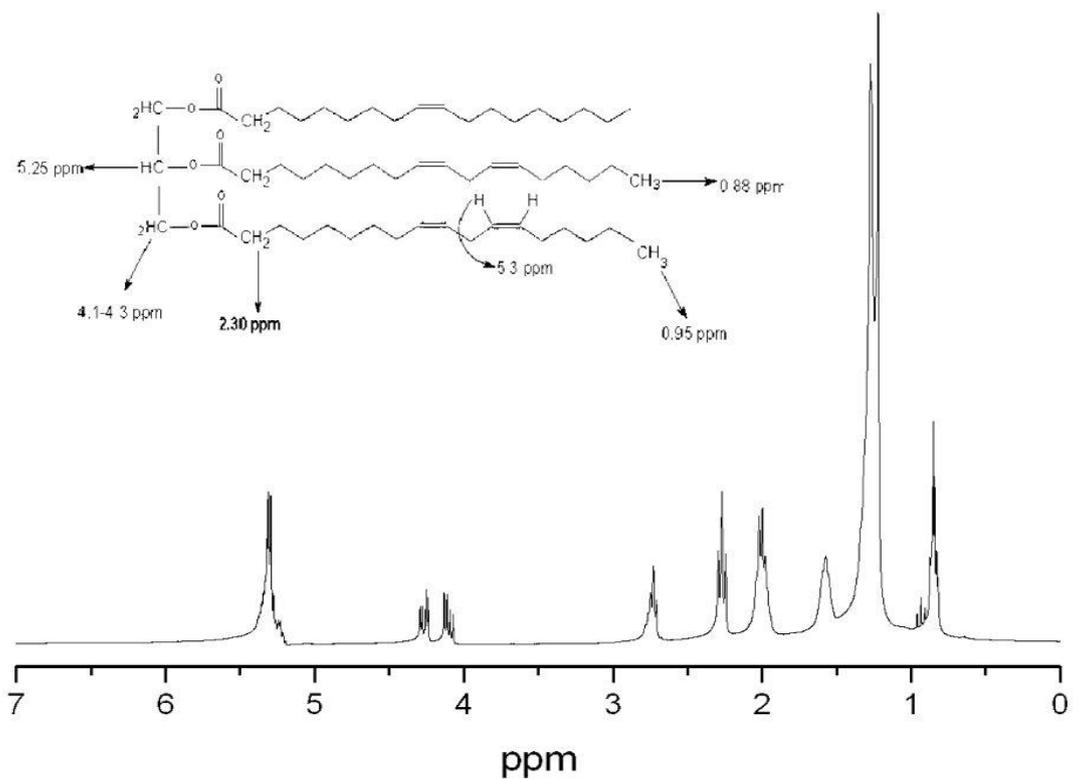


Figura 7.1.4: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do óleo residual de fritura

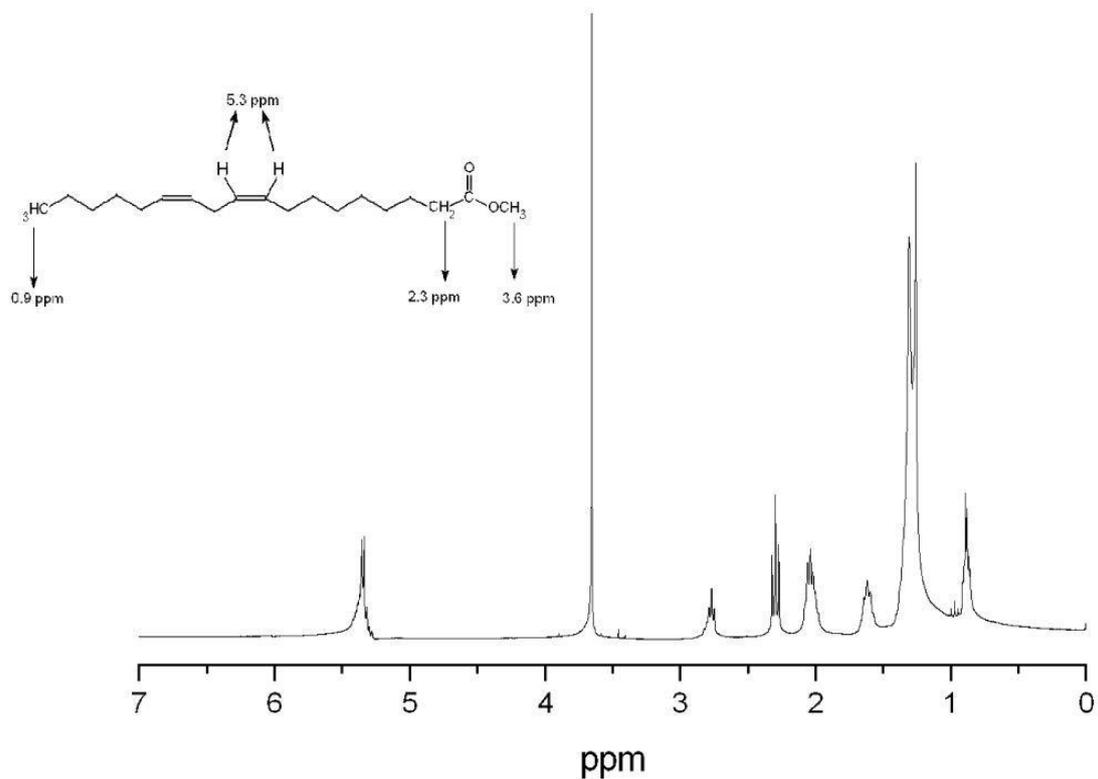


Figura 7.1.5: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel metílico de óleo residual de fritura

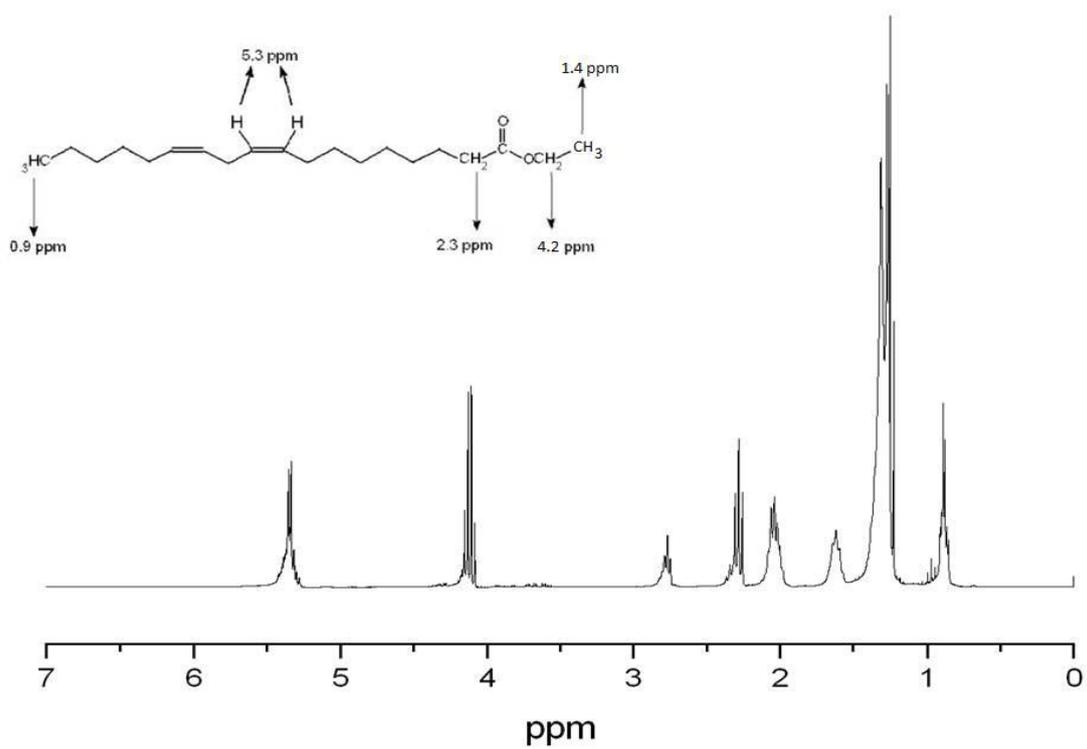


Figura 7.1.6: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel etílico de óleo residual de fritura

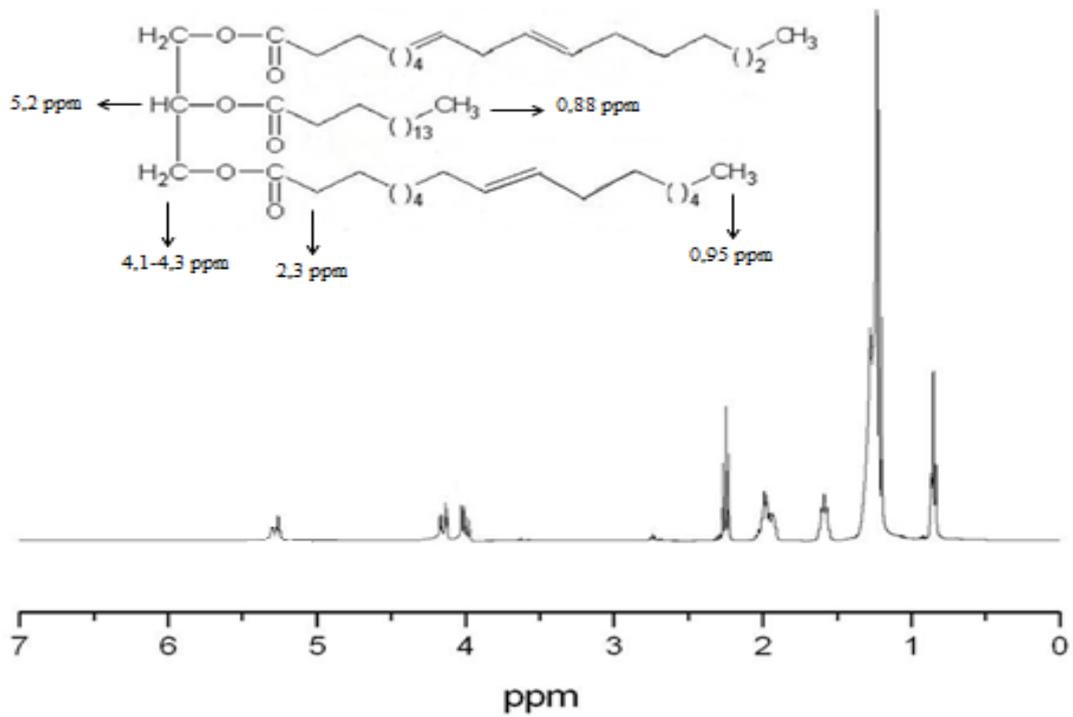


Figura 7.1.7: Espectro de ^1H -RMN da gordura vegetal hidrogenada

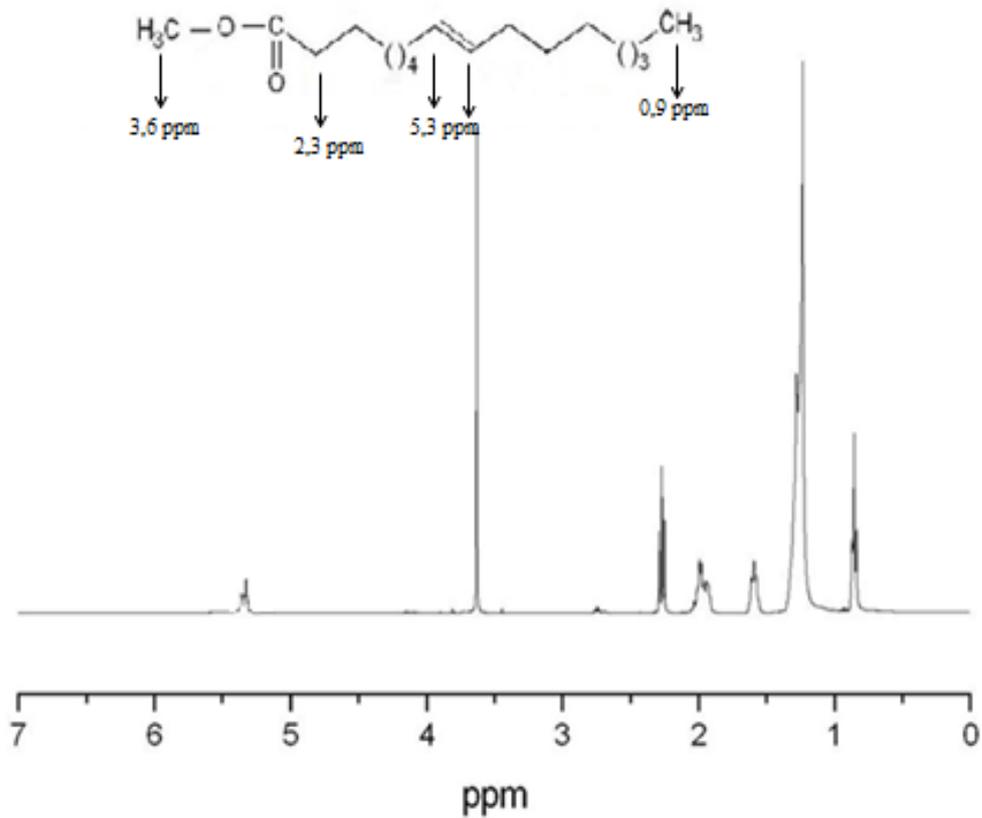


Figura 7.1.8: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel metílico de gordura vegetal hidrogenada

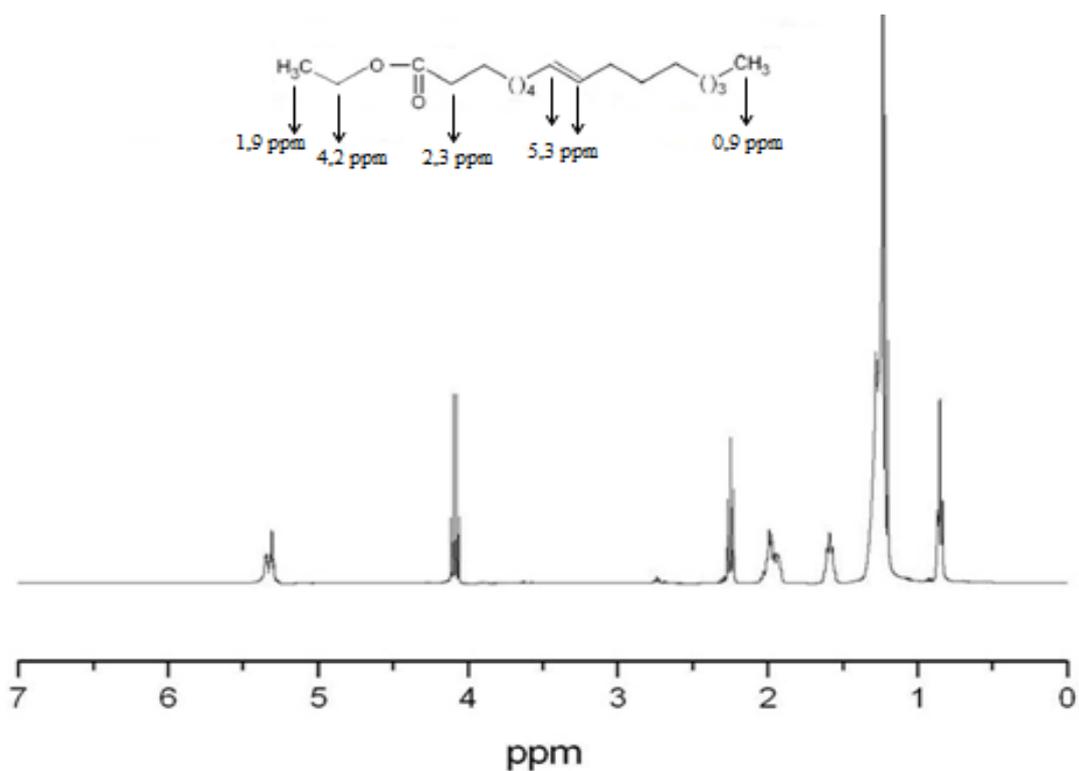


Figura 7.1.9: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel etílico de gordura vegetal hidrogenada

7.2. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DOS ÓLEOS UTILIZADOS E DOS DIFERENTES TIPOS DE BIODIESEL PRODUZIDOS

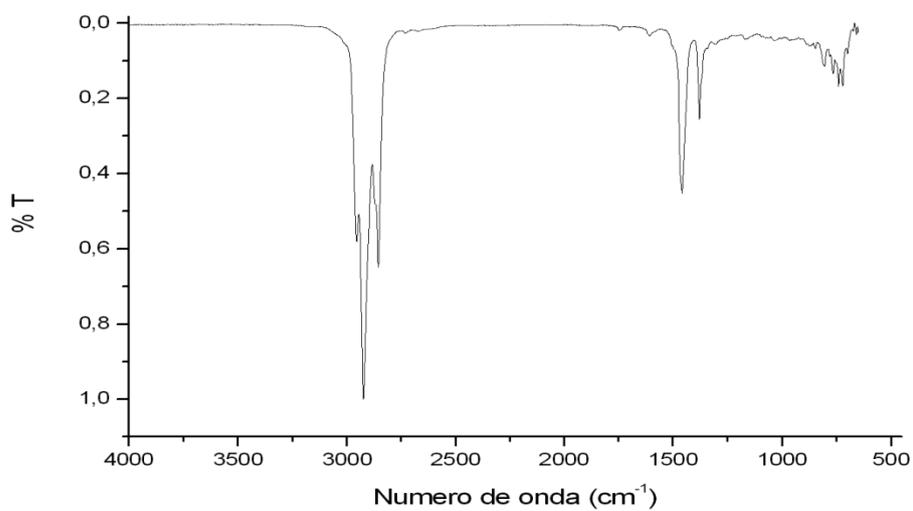


Figura 7.2.1: Espectro de Infravermelho do óleo diesel S500

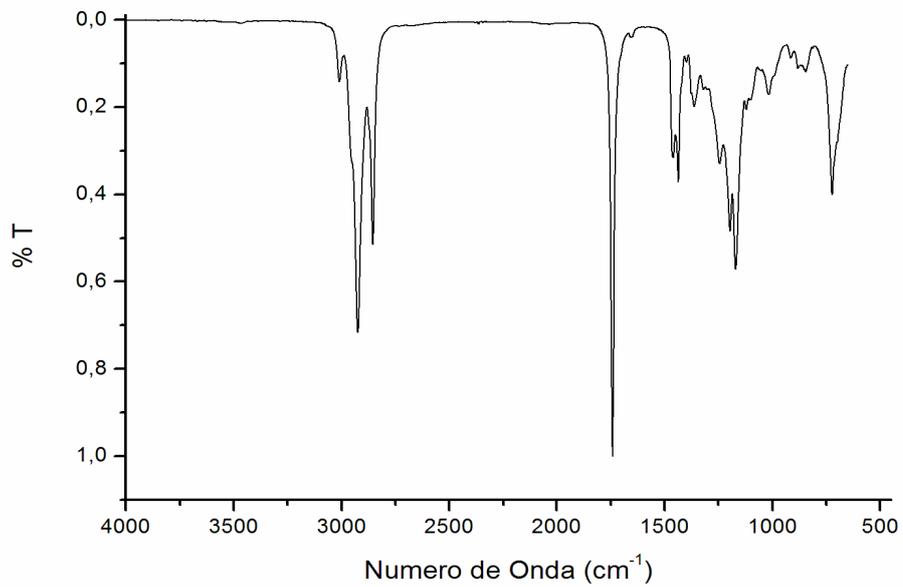


Figura 7.2.2: Espectro de Infravermelho do biodiesel metílico de óleo de soja

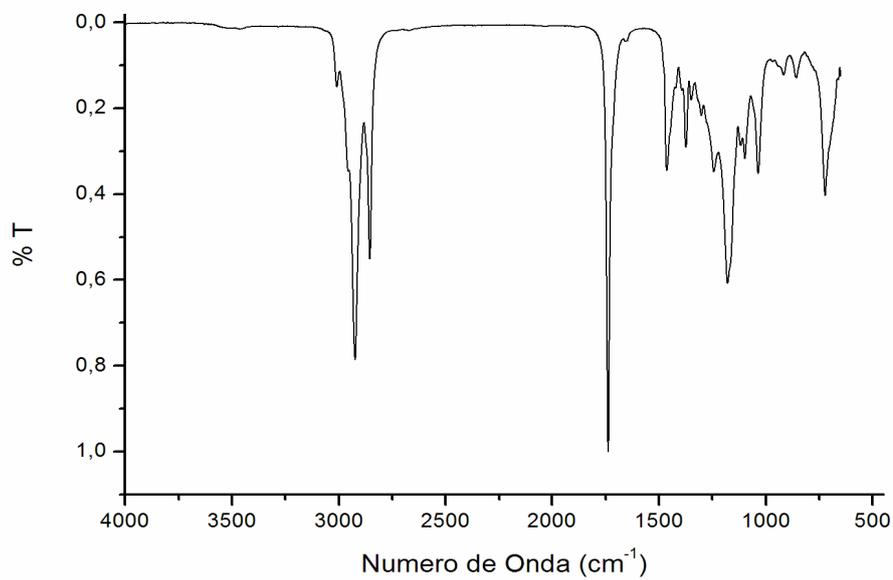


Figura 7.2.3: Espectro de Infravermelho do biodiesel etílico de óleo de soja

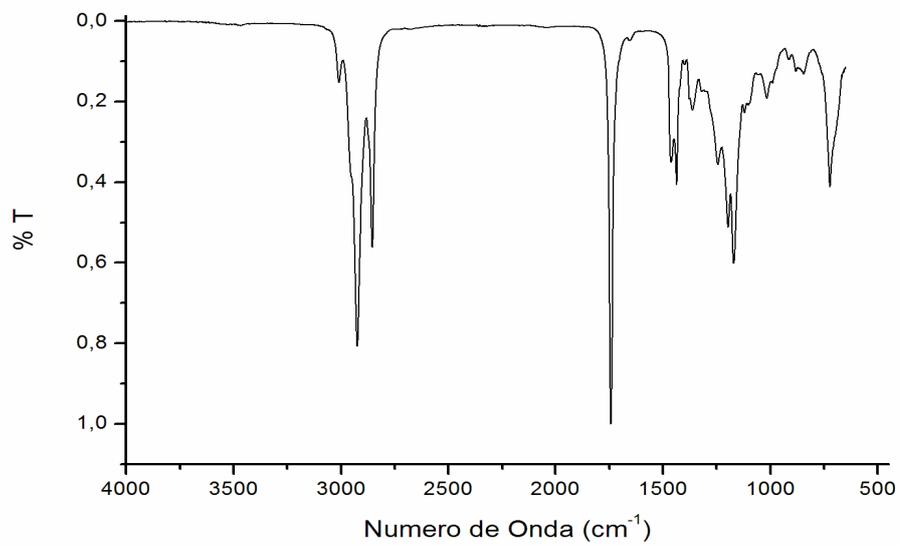


Figura 7.2.4: Espectro de Infravermelho do biodiesel metílico de óleo residual de fritura

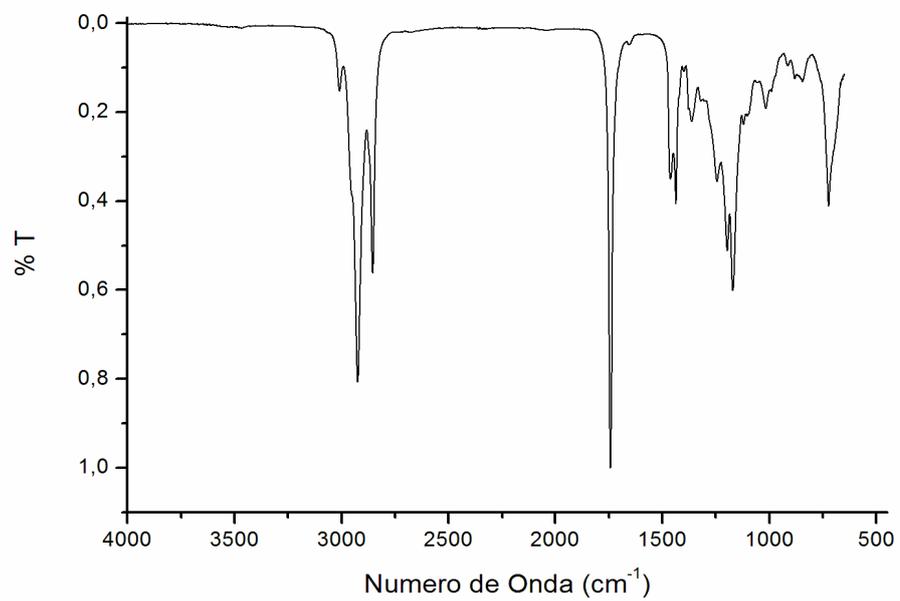


Figura 7.2.5: Espectro de Infravermelho do biodiesel etílico de óleo residual de fritura

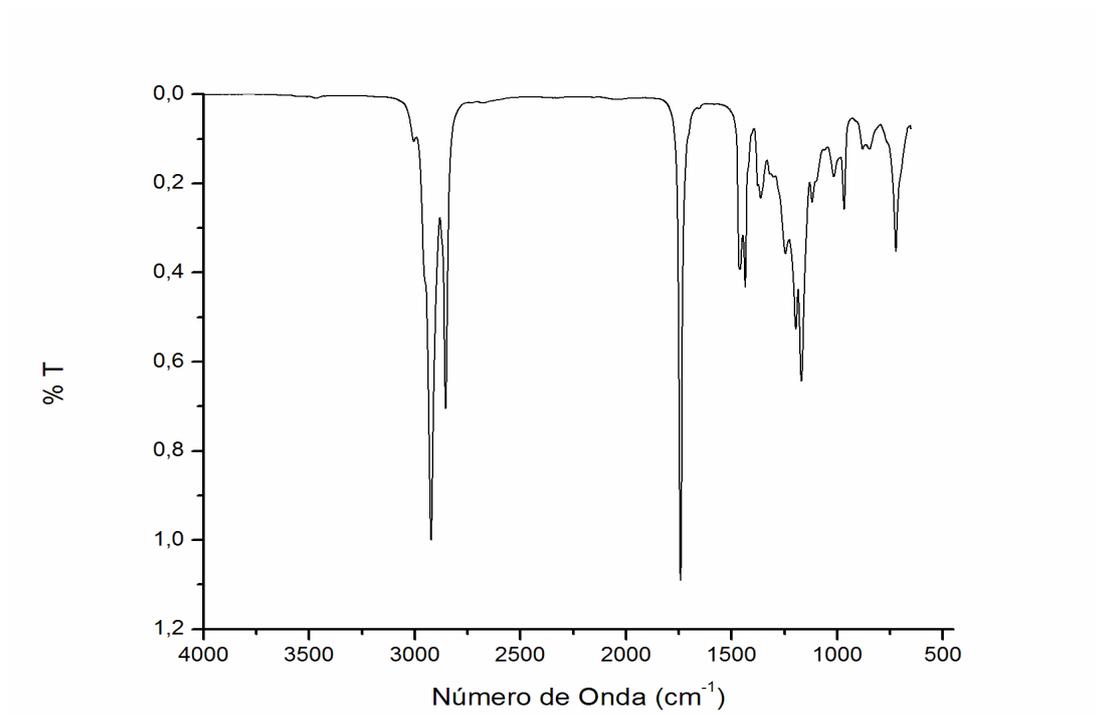


Figura 7.2.6: Espectro de Infravermelho do biodiesel metílico de gordura vegetal hidrogenada

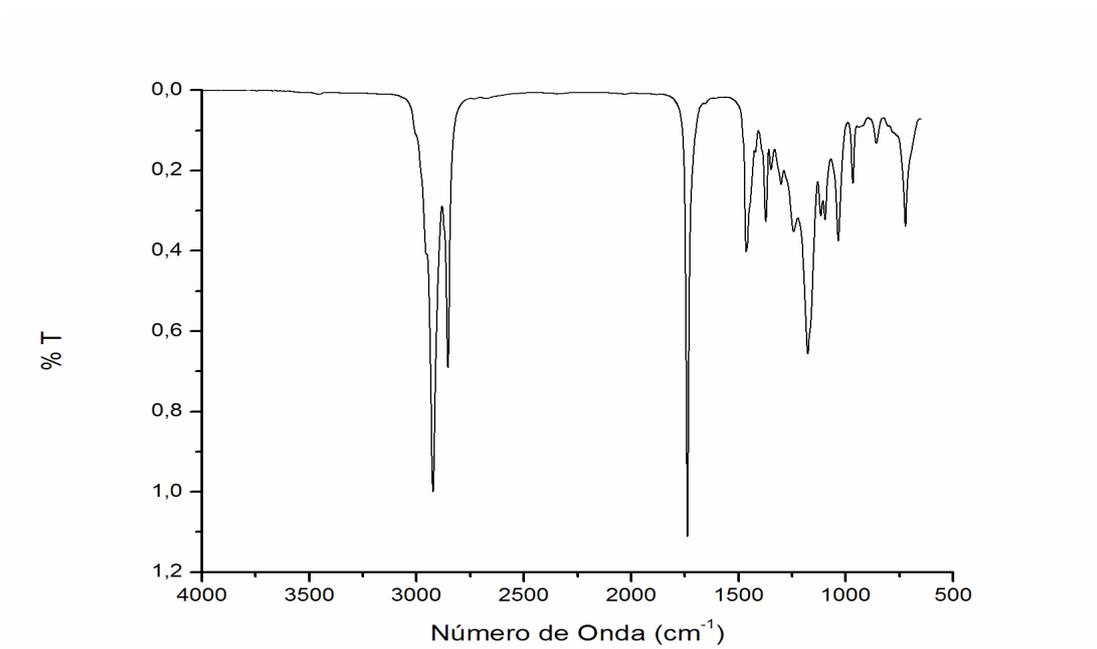


Figura 7.2.7: Espectro de Infravermelho do biodiesel etílico de gordura vegetal hidrogenada

7.3. GRÁFICOS DE DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA

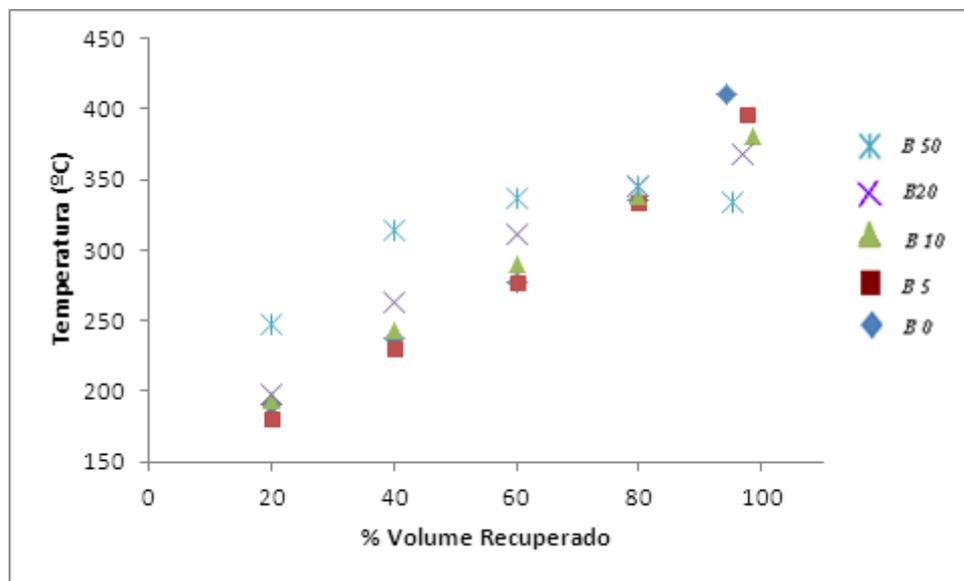


Figura 7.3.1: Temperatura de destilação versus percentual de volume recuperado da blenda de biodiesel etílico de óleo de soja

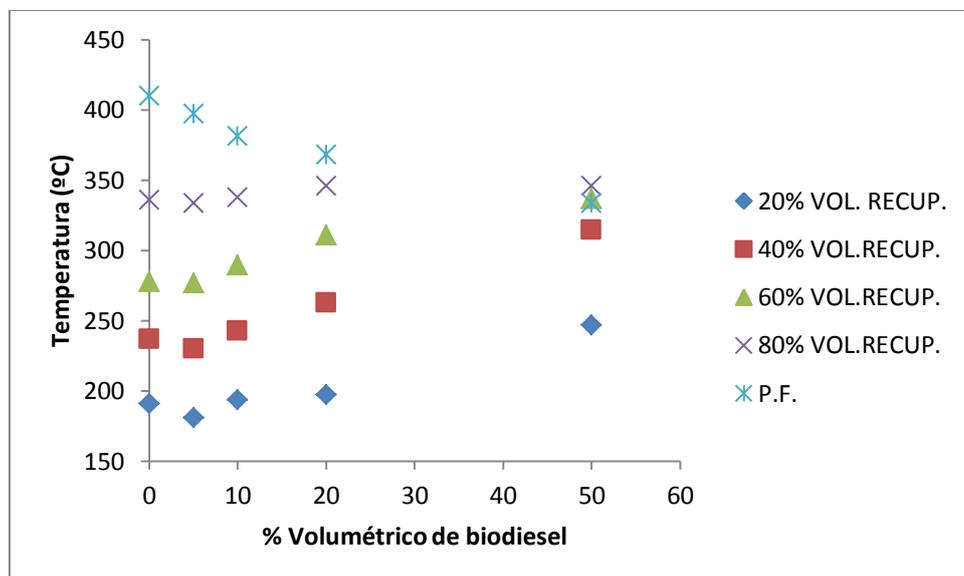


Figura 7.3.2: Temperatura de destilação versus percentual volumétrico de biodiesel etílico de óleo de soja presente nas blendas

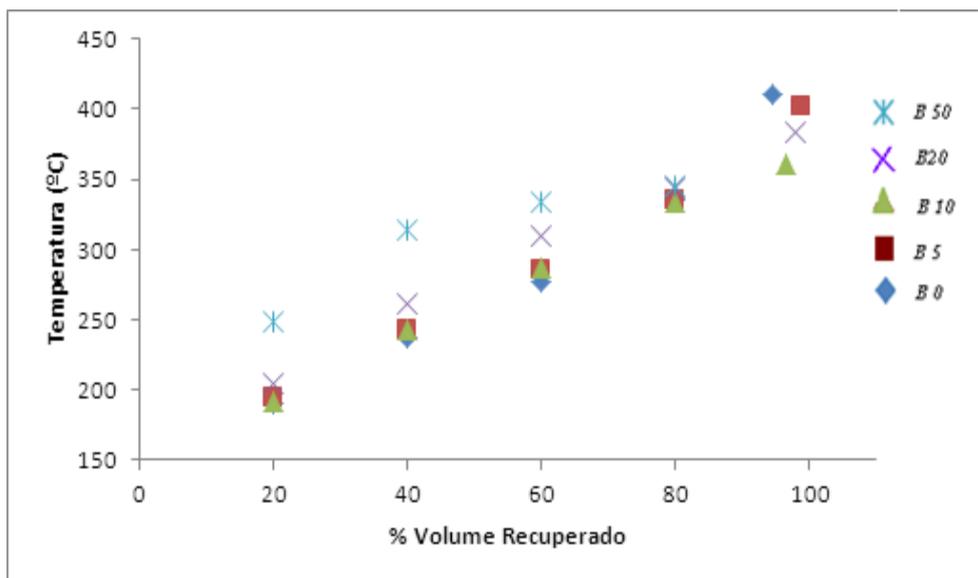


Figura 7.3.3: Temperatura de destilação versus percentual de volume recuperado da mistura de 50 % de biodiesel metílico e 50% de biodiesel etílico de óleo de soja presente nas blendas

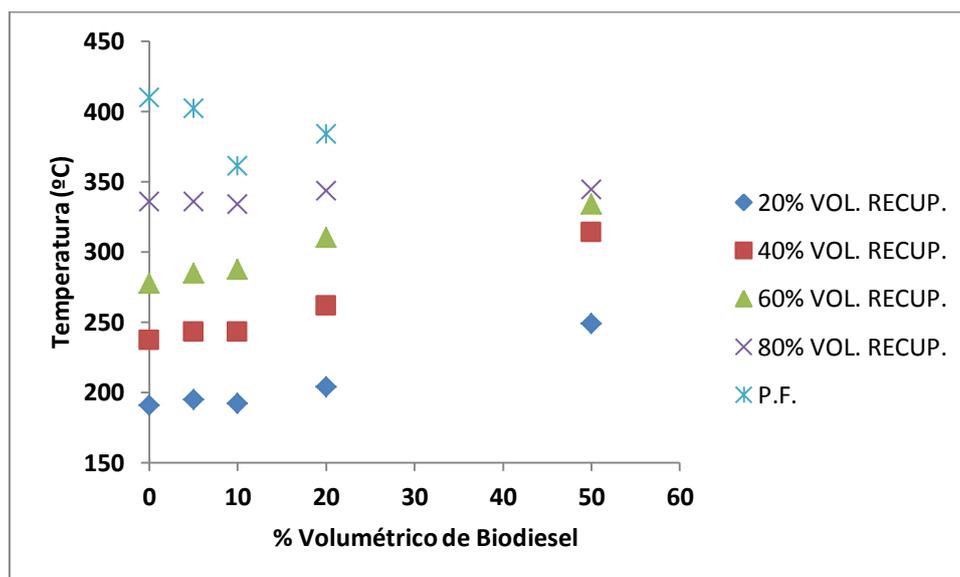


Figura 7.3.4: Temperatura de destilação versus percentual volumétrico da mistura de 50 % de biodiesel metílico e 50% de biodiesel etílico de óleo de soja presente nas blendas

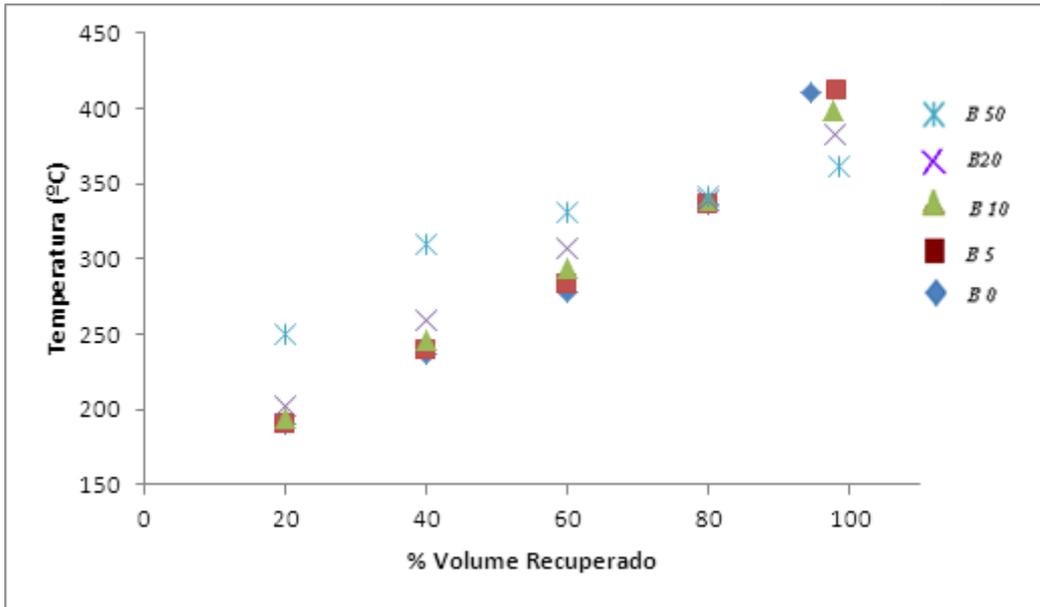


Figura 7.3.5: Temperatura de destilação versus percentual de volume recuperado da blenda de biodiesel metílico de óleo residual de fritura

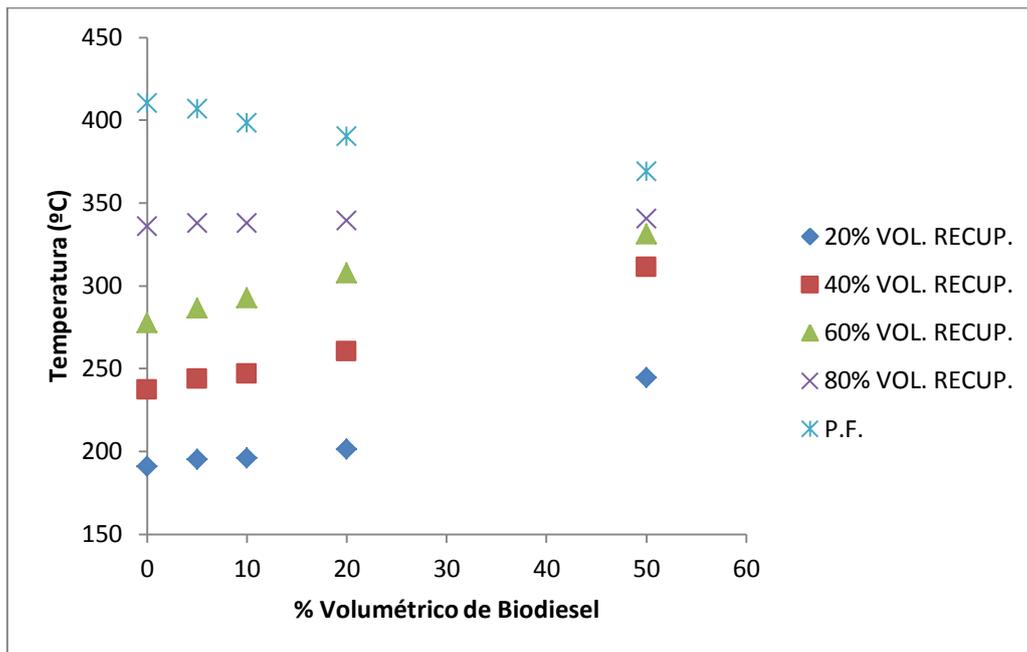


Figura 7.3.6: Gráfico da temperatura de destilação versus percentual volumétrico de biodiesel metílico de óleo residual de fritura presente nas blendas

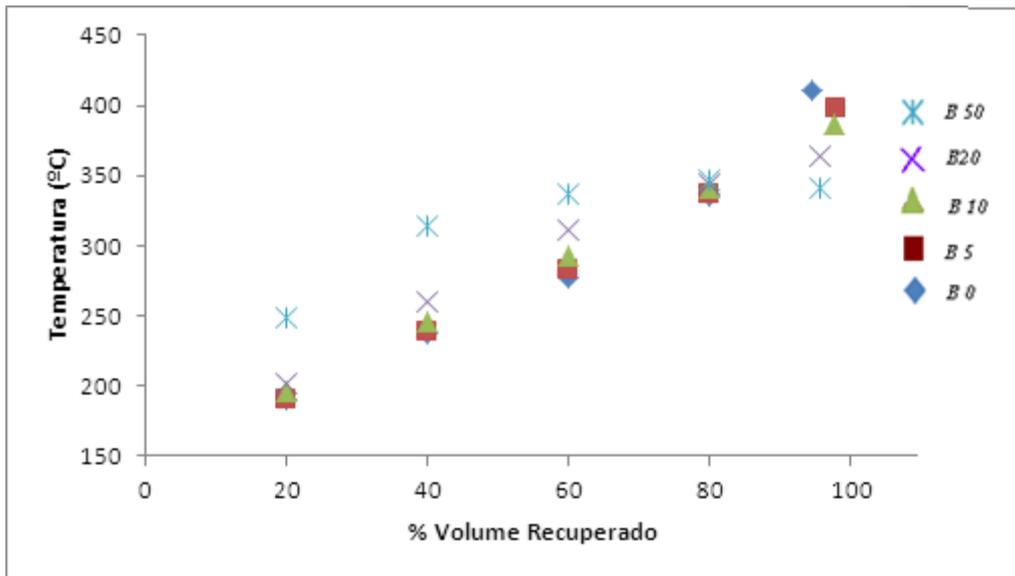


Figura 7.3.7: Gráfico da temperatura de destilação versus percentual de volume recuperado da blenda de biodiesel etílico de óleo residual de fritura

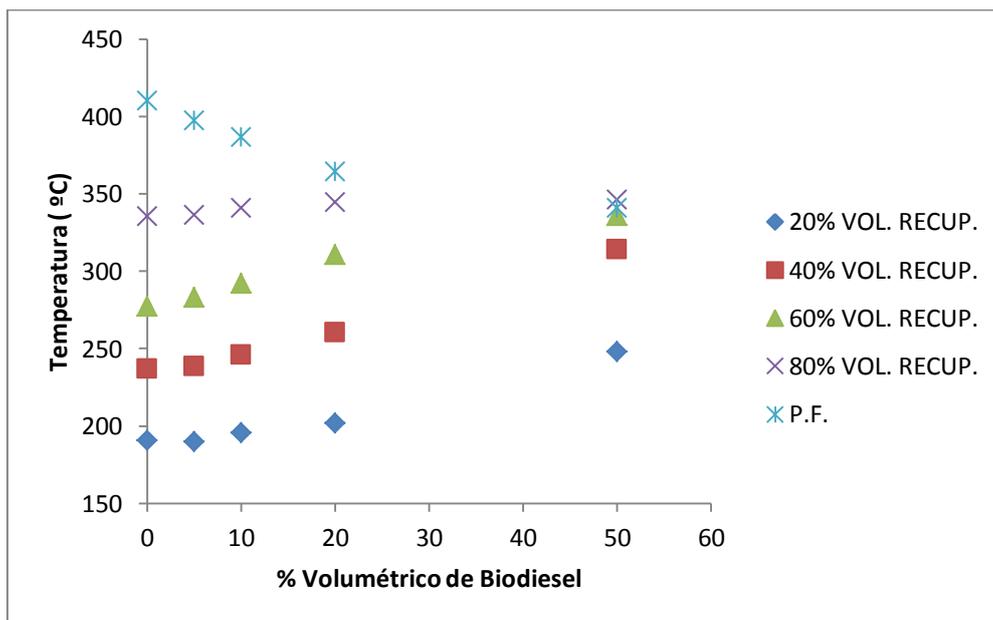


Figura 7.3.8: Gráfico da temperatura de destilação versus percentual volumétrico de biodiesel etílico de óleo residual de fritura presente nas blendas

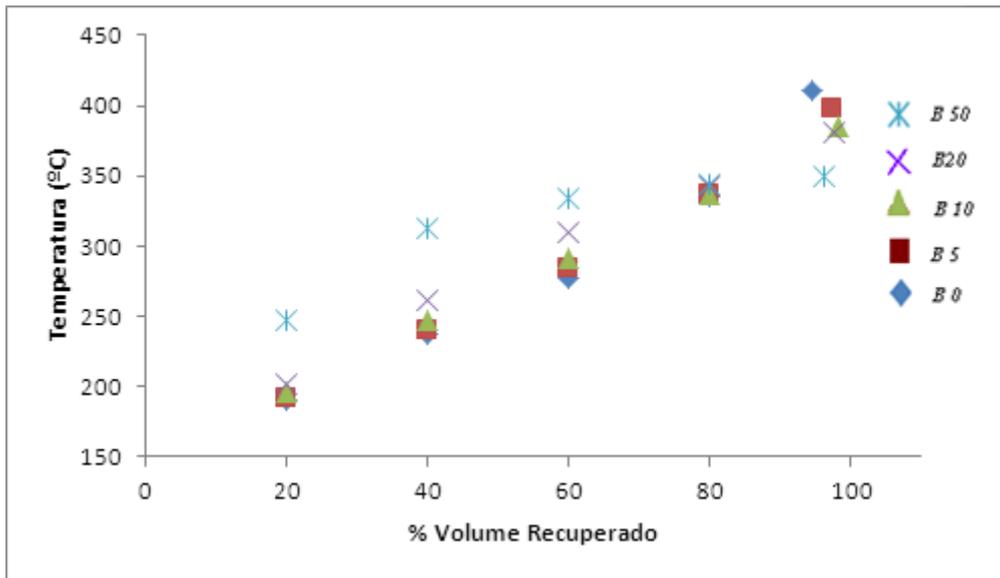


Figura 7.3.9: Gráfico da temperatura de destilação versus percentual de volume recuperado da mistura de 50 % de biodiesel metílico e 50% de biodiesel etílico de óleo residual de fritura

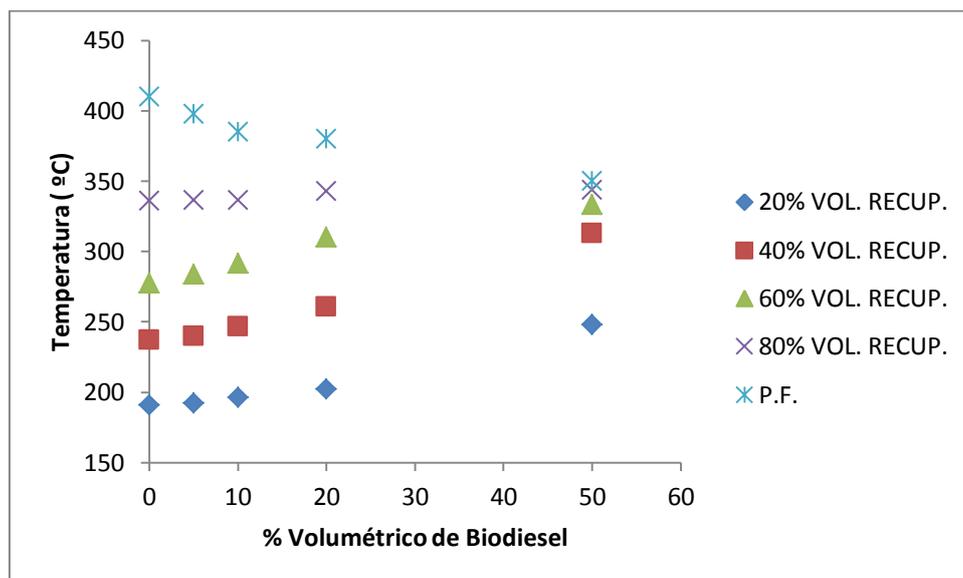


Figura 7.3.10: Gráfico da temperatura de destilação versus percentual volumétrico da mistura de 50 % de biodiesel metílico e 50% de biodiesel etílico de óleo residual de fritura presente nas blendas

