



**UNICAMP**



**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**GRUPO DE PESQUISAS EM QUÍMICA ANALÍTICA E EDUCAÇÃO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“METODOS TITULOMÉTRICOS ALTERNATIVOS PARA A  
AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO BIODIESEL”**

**Autora:** JULIANA APARECIDA ARICETTI

**Orientador:** Prof. Dr. Matthieu Tubino

**Julho 2010**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

Ar41m	<p>Aricetti, Juliana Aparecida. Métodos titulométricos alternativos para avaliação da qualidade do biodiesel / Juliana Aparecida Aricetti. -- Campinas, SP: [s.n], 2010.</p> <p>Orientador: Matthieu Tubino.</p> <p>Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Triacilglicerol. 2. Biodiesel. 3. Índice de acidez. 4. Índice de iodo. I. Tubino, Matthieu. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	--

**Título em inglês:** Alternative titration methods for the evaluation of the quality of biodiesel

**Palavras-chaves em inglês:** Triacylglycerol, Biodiesel, Acid value, Iodine value

**Área de concentração:** Química Analítica

**Titulação:** Mestre em Química na área de Química Analítica

**Banca examinadora:** Prof. Dr. Matthieu Tubino (orientador), Profa. Dra. Adriana Vitorino Rossi (IQ-UNICAMP), Profa. Dra. Helena Redigolo Pezza (IQ-UNESP)

**Data de defesa:** 30/07/2010



*"Que Deus não permita que eu perca o Romantismo, mesmo sabendo que as rosas não falam...  
Que eu não perca o Otimismo, mesmo sabendo que o futuro poderá não ser tão alegre...  
Que eu não perca a Vontade de Viver, mesmo sabendo que a vida é, em muitos momentos dolorosa...  
Que eu não perca os Grandes Amigos, mesmo sabendo que, com as voltas do mundo, eles podem acabar indo embora de nossas vidas...  
Que eu não perca a vontade de Ajudar as Pessoas, mesmo sabendo que muitas delas são incapazes de ver, reconhecer ou retribuir...  
Que eu não perca o Equilíbrio, mesmo sabendo que inúmeras forças querem que eu caia...  
Que eu não perca a Vontade de Amar, mesmo sabendo que as pessoas que eu amo podem não sentir o mesmo sentimento por mim...  
Que eu não perca a Luz e o Brilho no Olhar, mesmo sabendo que muitas coisas que verei no mundo poderão escurecer meus olhos...  
Que eu não perca a Garra, mesmo sabendo que a derrota e a perda são dois adversários extremamente perigosos...  
Que eu não perca a Razão, mesmo sabendo que as tentações da vida são inúmeras e deliciosas...  
Que eu não perca o Sentimento de Justiça, mesmo correndo o risco de ser o prejudicado...  
Que eu não perca meu Forte Abraço, mesmo sabendo que um dia meus braços estarão fracos...  
Que eu não perca a Beleza e a Alegria de Ver, mesmo sabendo que muitas lágrimas brotarão dos meus olhos e escorrerão por minha alma...  
Que eu não perca o Amor por Minha Família, mesmo sabendo que ela, muitas vezes, poderá me exigir esforços incríveis para manter a sua Harmonia...  
Que eu não perca a Vontade de Doar este Enorme Amor que existe em meu Coração, mesmo sabendo que muitas vezes ele será submetido e até rejeitado...  
Que eu não perca a Vontade de Ser Grande, mesmo sabendo que o mundo é pequeno...  
E acima de tudo...  
Que eu jamais esqueça que Deus me Ama Infinitamente!  
E que um pequeno grão de Alegria e Esperança dentro de cada um de Nós é capaz de mudar e transformar qualquer coisa, pois...  
A Vida é construída nos Sonhos e Concretizada no Amor!"*

*Francisco Cândido Xavier*



## Dedicatória

Há algum tempo atrás imaginei escrever esta dedicação diferente da que escrevo. Hoje, com o coração apertado e cheio de saudades, dedico este trabalho exclusivamente a meu Pai. Sei que não vou conseguir descrever com palavras o que meu Pai é para mim...

Falar deste Pai que sempre acreditou em mim, sempre me apoiou, independente do que outros iam pensar ou falar dos meus atos...

Que sempre, mais do que ouvir meus sonhos, acreditava na realização e voava mais alto do que eu...

Que sempre, mais do que um ombro pra chorar, me dava força para enxugar as lágrimas e continuar em frente...

Que nos momentos que desespero e solidão, quando queria desistir, sempre tinha uma palavra amiga, um conselho de incentivo, uma visão de um mundo novo...

Hoje, meu Pai já não está mais no meio de nós...

Mas sei que onde quer que esteja, está vendo este nosso sonho se realizando.

Passe o tempo que passar, nunca vou esquecer de tudo que me ensinou e tudo que passamos juntos. Você sempre estará em minha mente e em meu coração!

Obrigada por tudo Pai!



## Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me dar forças para que este trabalho fosse concluído.

À minha mãe Valentina e ao meu irmão Giovani pela estrutura, pela força, pelo apoio e pela compreensão em todos os momentos.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Matthieu Tubino pela orientação, pelos ensinamentos, amizade e pela compreensão e palavras durante o momento mais difícil de minha vida.

A Acácia Adriana Salomão, nossa técnica querida, por toda ajuda dispensada a todo momento, pela amizade e momentos felizes que passamos. E mais agradecida ainda pela ajuda e palavras durante os momentos difíceis que passei.

Aos doutorandos Eva, Lilia e Sol, ao mestrando Eduardo e ao aluno de IC Tiago, membros da equipe de pesquisa sobre biocombustível por todos momentos de troca de conhecimentos.

Aos Professores Nivaldo Bacchan e Adriana Vitorino Rossi pelos conselhos que enriqueceram este trabalho no exame de qualificação. Um especial agradecimento a Prof<sup>a</sup> Adriana pelas palavras amigas.

Aos doutorandos Martha, Patrícia Castro, Sabir e Su e a mestrandas Aline e Patrícia Tonon pela amizade, pelos momentos de festa e alegria dentro e fora do ambiente de trabalho. Agradeço ainda todos ombros amigos nos momentos difíceis.

Aos alunos de IC Gustavo, Jorge, Luis, Natássia, Willian pelos momentos de descontração.

A CAPES pela bolsa concedida.

Ao Instituto de Química pela oportunidade e apoio.

A todos meus amigos, não tenho palavras para agradecer por tudo. Meus sinceros agradecimentos a todos!



## CURRÍCULO DA AUTORA

- Graduação – Bacharelado em Química

Universidade: Estadual de Maringá – UEM, Maringá – Pr Conclusão: 12/2007

### TRABALHOS DESENVOLVIDOS EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA

- Elaboração e execução do trabalho “Perfil de ácidos graxos de gemas de ovos de codornas *Coturnix coturnix japonica*” Período: julho/2004 a julho/2007. Bolsista CNPq. Orientação: Prof. Dr. Makoto Matsushita.

### PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- “Métodos alternativos para a determinação de índice de acidez de óleos e gorduras”. Aricetti, J. A.; Tubino, M.; Salomão, A. A.; Lopes, O. C.; Maciel, A. J. S. Evento: 15º Encontro Nacional de Química Analítica e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, Salvador, BA, no período de 18 a 21 de Outubro de 2009. Apresentado na forma de painel.
- “Índice de acidez de biodiesel: método alternativo ao da ABNT 14448”. Aricetti, J. A.; Tubino, M.; Lopes, O. C.; Maciel, A. J. S. Evento: 15º Encontro Nacional de Química Analítica e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, Salvador, BA, no período de 18 a 21 de Outubro de 2009. Apresentado na forma de painel.
- “Método potenciométrico para a determinação do índice de iodo de biodiesel”. Aricetti, J. A.; Tubino, M.; Lopes, O. C.; Maciel, A. J. S. Evento: 15º Encontro Nacional de Química Analítica e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, Salvador, BA, no período de 18 a 21 de Outubro de 2009. Apresentado na forma de painel.

- “Método rápido e de baixo custo para a determinação do índice de iodo de óleos e gorduras”. Aricetti, J. A.; Tubino, M.; Lopes, O. C.; Maciel, A. J. S. Evento: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, CE, no período de 30 de maio a 2 de junho de 2009. Apresentado na forma de painel.
- “Determinação do índice de acidez de biodiesel utilizando um método potenciométrico alternativo”. Aricetti, J. A.; Tubino, M.; Lopes, O. C.; Maciel, A. J. S. Evento: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, CE, no período de 30 de maio a 2 de junho de 2009. Apresentado na forma de painel.
- “Método rápido e de baixo custo para a determinação do índice de iodo de biodiesel”. Aricetti, J. A.; Tubino, M.; Lopes, O. C.; Maciel, A. J. S. Evento: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, CE, no período de 30 de maio a 2 de junho de 2009. Apresentado na forma de painel.
- “Perfil de ácidos graxos em gemas de ovos de codornas *Coturnix coturnix japonica*”. Aricetti, J. A.; Murakami, A. E.; Gomes, S. T. M.; Visentainer, J. V.; Souza, N. E.; Matsushita, M. Evento: XVI Encontro Anual de Iniciação Científica PIBIC/CNPq, Maringá, Pr, no período de 26 a 29 de setembro de 2007. Apresentado na forma oral.
- “Ácido linoléico conjugado (CLA) e perfil de ácidos graxos do músculo *Longissimus dorsi* de bovinos mestiços caracu x charolês. Aricetti, J. A.; Monteiro, J. P.; Tanamati, A. A. C.; Perotto, D.; Prado, I. N.; Visentainer, J. V.; Souza, N. E.; Matsushita, M. Evento: 2º Congresso de Ciências Farmacêuticas de Cascavel e 2º Simpósio em Ciência e Tecnologia de Alimentos do MERCOSUL, Cascavel, Pr, no período de 11 a 14 de julho de 2006. Apresentado na forma de painel.
- “Perfil de ácidos graxos em gemas de ovos de codornas *Coturnix coturnix japonica* – parte 2”. Aricetti, J. A.; Elias, A. H. N.; Murakami, A. E.; Gomes, S. T. M.; Visentainer, J. V.; Souza, N. E.; Matsushita, M. Evento: XV

Encontro Anual de Iniciação Científica e VI EPUEPG, Ponta Grossa, Pr, no período de 22 a 25 de agosto de 2006. Apresentado na forma oral.

- “Perfil de ácidos graxos em gemas de ovos de codornas *Coturnix coturnix japonica*”. Aricetti, J. A.; Murakami, A. E.; Silva, W. A.; Elias, A. E. N.; Sakamoto, M. I.; Matsushita, M. Evento: XIV Encontro Anual de Iniciação Científica PIBIC/CNPq, Guarapuava, Pr, no período de 31 de agosto a 3 de setembro de 2005. Apresentado na forma oral.

## ARTIGOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS

- “A green method for the determination of the acid number of biodiesel”, submetido.
- “A simple green method for biodiesel iodine number determination” Journal of ASTM International, vol. 7, no. 1. Paper ID JAI 102516, 2009
- “Quail egg yolk (*Coturnix coturnix japonica*) enriched with omega-3 fatty acids”, Food Science and Technology, no.42, pp. 660-663, 2009.
- “Carcass characteristics, chemical composition and fatty acid profile of *Longissimus* muscle of bulls and steers finished in a pasture system bulls and steers finished in pasture systems”. Asian-Australasian Journal of Animal Sciences, no. 21, pp. 1441-1448, 2008.
- “Carcass characteristics, chemical composition and fatty acid profile of *Longissimus* muscle of bulls (*Bos taurus* vs. *Bos taurus taurus*) finished in a pasture system”. Asian-Australasian Journal of Animal Sciences, no. 21, pp. 1449-1457, 2008.
- “Analysis of fatty in *Longissimus* muscle of steers of different genetic breeds finished in pasture systems”. Livestock Science, no. 10, pp. 57 – 63, 2007.  
“Fatty acid profile, and chemical composition of *Longissimus* muscle of bovine steers and bulls finished in pasture system.”, Meat Science, no.74, pp. 242 – 248, 2006.

## ESTÁGIO

- Participação do “Programa de Estágio de Docente (PED), grupo C” da Universidade Estadual de Campinas, na disciplina Química Analítica I, do primeiro ano da graduação. Período: março/2009 a julho/2009, totalizando 90 horas/aula.
- Estágio na Universidade Estadual de Campinas, no laboratório de produtos naturais sob a supervisão do Prof. Dr. Paulo Imamura, 12/janeiro a 28/fevereiro/2007, totalizando 136 horas, no isolamento e configuração dos constituintes do óleo de Copaíba *Copaífera multijuga* Hayne

## Resumo

No presente trabalho foram desenvolvidos métodos alternativos aos atualmente utilizados para a determinação do índice de acidez e do índice de iodo de biodiesel e de óleos e gorduras.

Os métodos oficiais para a determinação do índice de acidez (ABNT NBR 14448 e AOCS 3d-63) são problemáticos devido ao uso de solventes tóxicos (álcool isopropílico e tolueno). Tais solventes ainda, apresentam problema metodológico, pois afetam, no método potenciométrico, o funcionamento do eletrodo de vidro devido à desidratação da membrana do mesmo. O método que utiliza indicador visual ácido-base apresenta baixa reprodutibilidade, baixa repetibilidade e baixa precisão, situação que se torna mais grave quando as amostras são coloridas, uma vez que a detecção do ponto final da titulação depende da percepção visual do analista. Com o intuito de contornar estes tipos de problemas, foram desenvolvidos dois métodos alternativos, sendo um potenciométrico (MPT - com base no método da ABNT NBR 14448) e outro titulométrico com uso de indicador visual ácido-base (MIV - com base no método AOCS Cd 3d-63). O MPT utiliza como solventes uma mistura constituída por água destilada e álcool etílico (50:50 v/v). É utilizado eletrodo de vidro preenchido com solução aquosa de KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>. Este método apresentou resultados de boa qualidade, redução considerável no custo e na toxicidade da análise, maior estabilidade do eletrodo de vidro quanto à desidratação da membrana e, portanto maior durabilidade. O método MIV segue o mesmo procedimento do método potenciométrico descrito e utiliza como indicador visual a fenolftaleína. Também neste caso, os resultados são de boa qualidade. Para ambos os métodos, o custo é cerca de 80% menor e a quantidade de resíduos gerados é cerca de 40% menor do que no caso dos métodos oficiais.

Para a determinação do índice de iodo, foram desenvolvidos três métodos alternativos ao oficial para biodiesel e para óleos e gorduras (EN 14111 e AOCS Cd 1-25 ). Um deles é titulométrico com uso de indicador visual que utiliza como

solvente álcool etílico e água destilada e gelada; e como reagente, solução etanólica de iodo. Todo o procedimento analítico pode ser realizado em cerca de 10 minutos. Os demais métodos são potenciométricos, sendo um baseado no método oficial (Wijs potenciométrico), onde a determinação do ponto final da titulação é realizada com uso de eletrodo de platina e outro no qual a determinação do ponto final da titulação também é realizada com eletrodo de platina mas em solução etanol-água. De modo geral, neste trabalho objetivou-se a substituição no uso de solventes tóxicos e do reagente de Wijs por outros mais amigáveis ambientalmente. Os métodos desenvolvidos apresentam menor custo (redução de cerca de 90%) e toxicidade muito mais baixa por conta dos solventes e reagentes utilizados. Os três métodos desenvolvidos apresentaram resultados coerentes com o método oficial.

Estudou-se a possibilidade de correlacionar alguns dos parâmetros do biodiesel, determinados através dos métodos analíticos propostos, com o objetivo de reduzir o número necessário de análises segundo as exigências da ANP. Verificou-se, por exemplo, que é possível, com excelente correlação, determinar o índice de cetano através do índice de iodo.

## Abstract

In this work we developed alternative methods currently used for determining the acid value and iodine value of biodiesel and of oils and fats.

The official methods for determining the acid value (ABNT NBR 14448 and AOCS 3d-63) are problematic due to the use of toxic solvents (isopropyl alcohol and toluene). These solvents also have methodological problem, because they affect, the potentiometric method, the operation of the glass electrode membrane due to dehydration of the same. The method that uses visual acid-base indicator has a low reproducibility, low repeatability and low accuracy, a situation that becomes more severe when the samples are colored, since the detection of end point depends on the visual perception of the analyst. In order to outline these types of problems, we developed two alternative methods, instead a potentiometric (MPT - based on the method of ABNT NBR 14448) and another titration with the use of visual indicator acid-base (MIV - based on the method AOCS Cd 3d-63). MPT uses as solvent a mixture consisting of distilled water and ethanol (50:50 v / v). It's used a glass electrode filled with aqueous solution of KCl 3.0 mol L<sup>-1</sup>. This method showed good results, considerable reduction in cost and of the toxicity analysis, greater stability of the glass electrode as the dehydration of the membrane are more durable. The MIV method follows the same procedure of the potentiometric method described and used as visual indicator phenolphthalein. Here too, the results are of good quality. For both methods, the cost is about 80% lower and the amount of waste produced is about 40% lower than in the case of official methods.

For the determination of iodine value, we were developed three alternatives to the official for biodiesel and for oils and fats (EN 14 111 and AOCS Cd 1-25). One is titration with the use of visual indicator that uses as solvent ethyl alcohol and distilled water and ice, and as reagent solution of iodine in ethanol. The whole analytical procedure can be performed in about 10 minutes. The other methods are potentiometric, on based on the official method (potenciometric Wijs), where the

determination of the end point is performed using a platinum electrode and another in which the determination of the end point is also made with platinum electrode but in ethanol-water solution. Generally, this study aimed to replace the use of toxic solvents and reagent Wijs for other more environmentally friendly. The methods developed have lower cost (reduction of about 90%) and much lower toxicity due to the solvents and reagents used. The three developed methods showed good agreement with the results of official method.

We studied the possibility to correlate some of the parameters of the biodiesel, as determined by the methods proposed, aiming to reduce the required number of tests as required by ANP. There was, for example, which is possible, with excellent correlation, to determine the cetane number by iodine.

## Índice

<b>Lista de Abreviaturas .....</b>	<b>xxiii</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>xxv</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>xxix</b>
<b>Lista de Reagentes.....</b>	<b>xxxiii</b>
<b>Lista de Instrumentos.....</b>	<b>xxxv</b>
<b>Capítulo 1: OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2: INTRODUÇÃO.....</b>	<b>5</b>
2.1 Contexto Histórico.....	7
2.2 Óleos e Gorduras: O que São e Sua Degradação.....	8
2.3 Óleos e Gorduras como Fonte Nutricional.....	11
2.4 Óleos e Gorduras como Combustível.....	12
2.5 Biodiesel.....	14
2.6 Biodiesel versus Diesel: Aspectos Ambientais.....	16
2.7 Reações de Degradação do Biodiesel: Consequência.....	18
2.8 Biodiesel versus Diesel: Propriedades Combustíveis.....	18
2.9 Biodiesel: Aspectos Sociais e de Desenvolvimento.....	19
2.10 Propriedades do Biodiesel.....	21
2.10.1 Catalisador.....	21
2.10.2 Teor de água.....	25
2.10.3 Teor de álcool.....	25
2.10.4 Ponto de Fulgor.....	26
2.10.5 Viscosidade.....	27
2.10.6 Índice de acidez.....	29
2.10.6.1 Titulação.....	35
2.10.6.2 Indicador.....	36
2.10.6.3 Eletrodos.....	37
2.10.7 Índice de Iodo.....	38

2.10.7.1	Titulação Redox.....	41
2.10.8	Número de Cetano.....	42
2.10.9	Glicerina livre e Glicerina Total.....	44
2.10.10	Estabilidade Oxidativa.....	44
2.11	Química Verde.....	46
<b>Capítulo 3: PARTE EXPERIMENTAL.....</b>		<b>51</b>
3.1	Síntese do biodiesel.....	53
3.2	Preparação das amostras.....	54
3.3	Índice de Acidez.....	55
3.3.1	Instrumentos.....	55
3.3.2	Método da ABNT NBR 14448.....	58
3.3.3	Método da AOCS Cd 3d-63.....	60
3.3.4	Método Titulométrico com Indicador Visual (MIV) - Proposto Neste Trabalho.....	61
3.3.5	Método Potenciométrico (MPT) - Proposto Neste Trabalho..	62
3.3.6	Cálculo do índice de acidez.....	62
3.4	Índice de Iodo.....	63
3.4.1	Primeira Etapa – método Modificado de Friedmann <i>et al.</i> , 1924.....	63
3.4.1.1	Instrumentos.....	63
3.4.1.2	Método EN 14111.....	64
3.4.1.3	Método Modificado de Friedmann <i>et al.</i> , 1924.....	65
3.4.2	Segunda Etapa – método Modificado de Friedmann e Wijs Potenciométricos.....	66
3.4.2.1	Instrumentos.....	66
3.4.2.2	Método de Wijs Potenciométrico.....	66
3.4.2.3	Método Modificado de Friedmann Potenciométrico.....	66
3.4.3	Cálculo do índice de iodo.....	67

3.5	Composição dos óleos vegetais e da gordura animal.....	67
3.6	Número de Cetano.....	68
3.7	Análise Estatística.....	68
<b>Capítulo 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>		<b>71</b>
4.1	Índice de Acidez.....	73
4.2	Índice de Iodo.....	99
4.2.1	Primeira Etapa – método Modificado de Friedmann <i>et al.</i> , 1924.....	101
4.2.2	Segunda Etapa - métodos Modificado de Friedmann e Wijs Potenciométricos.....	105
4.3	Composição Química em Ésteres e Número de Cetano.....	113
<b>Capítulo 5: CONCLUSÕES.....</b>		<b>121</b>
<b>Capítulo 6: PERSPECTIVAS PARA O FUTURO.....</b>		<b>125</b>
<b>Capítulo 7: REFERÊNCIAS.....</b>		<b>129</b>
<b>Anexo A: Laudo das análises de composição de ésteres e número de cetano realizadas pelo Instituto de Pesquisa Tecnológicas – USP.....</b>		<b>141</b>



**LISTA DE ABREVIATURAS \***

\* As palavras no plural possuem a abreviatura seguida de s

**C10:0:** Ácido Cáprico

**C18:0:** Ácido esteárico

**C18:1:** Ácido oléico

**C18:2:** Ácido linoléico

**C18:3:** Ácido linolênico

**ABNT NBR:** Associação Brasileira de Normas Técnicas

**AG:** Ácido graxo

**AGL:** Ácido graxo livre

**ANP:** Agência Nacional do Petróleo

**ANVISA:** Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**AOCS:** American Oil Chemist's Society

**ASTM:** American Society for Testing and Materials

**CG-EM:** Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa

**DAG:** Diacilglicerol

**EAAG:** Éster alquílico de ácido graxo

**EMAG:** Éster metílico de ácido graxo

**EN:** European Committee for Sandardization

**GI:** Grau de insaturação

**IPT:** Instituto de Pesquisa Tecnológicas

**MAG:** Monoacilglicerol

**MIV:** Método titulométrico com indicador visual

**MPT:** Método potenciométrico

**NO<sub>x</sub>:** Composto nitrogenado

**SO<sub>x</sub>:** Composto sulfurado

**TAG:** Triacilglicerol



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Quantidade da alíquota utilizada para execução do método da ABNT NBR 14448.....	<b>59</b>
<b>Tabela 2:</b> Quantidade da alíquota utilizada para execução do método da AOCS Cd 3d-63.....	<b>61</b>
<b>Tabela 3:</b> Quantidade de base, expressa em miligramas, necessária para titular 100 mL de solvente usado na execução dos métodos da ABNT NBR 14448 e o MPT.....	<b>74</b>
<b>Tabela 4:</b> Resultados de índice de acidez obtidos pelos métodos da ABNT NBR 14888 (ABNT), da AOCS Cd-63 (AOCS), e os alternativos titulométricos com indicador visual (TIV) e potenciométrico (POT) para os óleos e gorduras (n=5).....	<b>84</b>
<b>Tabela 5:</b> Comparação dos resultados dos quatro métodos analisados usando o teste F para os óleos e gorduras determinados manual e automaticamente. (n=5).....	<b>85</b>
<b>Tabela 6.</b> Comparação dos resultados dos quatro métodos analisados usando o teste <i>t</i> de Student para os óleos e gorduras determinados manual e automaticamente (n=5).....	<b>88</b>
<b>Tabela 7.</b> Resultados de índice de acidez, obtidos pelos métodos da ABNT NBR 14888 (ABNT), da AOCS Cd 3d-63 (AOCS), e os alternativos titulométricos com indicador visual (MIV) método potenciométrico (MPT) para os biodieseis (n=5).....	<b>89</b>
<b>Tabela 8.</b> Comparação dos resultados dos quatro métodos analisados usando o teste <i>F</i> para os biodieseis determinados manual e automaticamente (n=5).....	<b>90</b>

<b>Tabela 9.</b> Comparação dos resultados dos quatro métodos analisados usando o teste <i>t</i> de Student para os óleos e gorduras determinados manual e automaticamente (n=5).....	<b>92</b>
<b>Tabela 10.</b> Resultados dos índices de acidez dos biodieseis analisados com o uso do eletrodo Ecotrode Plus Metrohm (KCl 3,0 mol L <sup>-1</sup> ) através do método MPT e comparados com os resultados dos índices de acidez obtidos pelo método da ABNT NBR 14448 utilizando o eletrodo Solvotrode (LiCl 3,0 mol L <sup>-1</sup> ); análise estatística através do teste pareado <i>t</i> de Student e do <i>F</i> de Snedecor (n=5).....	<b>96</b>
<b>Tabela 11.</b> Valores de cada reagente e solvente utilizado na determinação do índice de acidez utilizados neste trabalho.....	<b>97</b>
<b>Tabela 12.</b> Índice de iodo (g de iodo por 100 g de amostra) dos biodieseis analisados usando o método EN 14111 com diferentes solventes: tetracloreto de carbono, clorofórmio e hexano.....	<b>99</b>
<b>Tabela 13.</b> Comparação dos resultados dos três solventes analisados usando o teste <i>F</i> para os biodieseis de soja, de milho e de banha suína (n=5).....	<b>100</b>
<b>Tabela 14.</b> Comparação dos resultados dos três solventes analisados usando o teste <i>t</i> de Student pareado para os biodieseis de soja, de milho e de banha suína (n=5).....	<b>100</b>
<b>Tabela 15.</b> Índice de iodo dos óleos vegetais soja, milho, girassol, canola e linhaça obtidos pelo método EN 14111 e o Modificado de Friedmann <i>et al.</i> , 1924.....	<b>101</b>
<b>Tabela 16.</b> Índice de iodo dos biodieseis de soja, milho, girassol, banha suína, mistura de biodiesel de soja e algodão, mistura de biodiesel de gordura suína e soja, algodão A, algodão B, algodão C, algodão D, algodão E e algodão F.....	<b>103</b>
<b>Tabela 17.</b> Comparação do índice de iodo de vários óleos vegetais obtidos por Barbour, 1934.....	<b>104</b>
<b>Tabela 18.</b> Índice de iodo (g de iodo por 100 g de amostra) de biodiesel analisado usando o método EN 14111; Wijs Potenciométrico, Modificado de Friedmann <i>et</i>	

<i>al.</i> , 1924 e Modificado de Friedmann Potenciométrico. O número de determinações foi de 5. Nível de confiança $(1 - \alpha) = 0,95$ .....	108
<b>Tabela 19.</b> Resultados do teste estatístico <i>F</i> de Snedecor. O número de determinações $n=5$ . Nível de confiança $(1 - \alpha) = 0,95$ .....	109
<b>Tabela 20.</b> Resultados do teste estatístico <i>t</i> de Student. O número de determinações $n= 5$ . Nível de confiança $(1 - \alpha) = 0,95$ .....	110
<b>Tabela 21.</b> Custo de cada reagente e de cada solvente utilizado na determinação do índice de iodo neste trabalho.....	111
<b>Tabela 22.</b> Composição química em ésteres dos biodieseis de banha suína, soja, canola, girassol e milho.....	113
<b>Tabela 23.</b> Somatória das quantidades dos ésteres saturados (porcentagem em massa), monoinsaturados e poliinsaturados e GI dos biodieseis.....	115
<b>Tabela 24.</b> Índice de iodo determinado segundo o método modificado de Friedmann <i>et al.</i> , 1924 para os mesmos biodieseis analisados pelo IPT quanto ao número de cetano e à quantificação de ésteres.....	115
<b>Tabela 25.</b> Número de cetano dos biodieseis de banha suína, soja, canola, girassol e milho.....	116



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação de uma molécula de TAG.....	<b>8</b>
<b>Figura 2:</b> Tipos de reações de degradação do TAG.....	<b>9</b>
<b>Figura 3:</b> Representação da reação de transesterificação: (a) sequencial; (b) global.....	<b>15</b>
<b>Figura 4:</b> Esquema reacional de uma catálise básica (Schuchardt, 1998, Eckey, 1956).....	<b>22</b>
<b>Figura 5:</b> Reação de entre hidróxido de metal alcalino ou metal alcalino terroso e álcool.....	<b>23</b>
<b>Figura 6:</b> Esquema reacional de uma catálise ácida (Schuchardt, 1998).....	<b>24</b>
<b>Figura 7:</b> Dependência da viscosidade em relação ao tamanho da cadeia carbônica e da insaturação do EAAG a 40 °C (Allen et al., 1999).....	<b>28</b>
<b>Figura 8:</b> Pureza do biodiesel sob diferentes temperaturas estudadas por Leung <i>et al.</i> , 2006: (i) selada, (ii) sob exposição do ar, (iii) selada e na presença de água; (iv) sob exposição do ar e na presença de água. (♦) 0 °C; (■) 20 °C; (▲) 40 °C.....	<b>33</b>
<b>Figura 9:</b> Índice de acidez de biodiesel degradados sob diferentes temperaturas estudados por Leung <i>et al.</i> , 2006: (i) selada, (ii) sob exposição do ar, (iii) selada e na presença de água; (iv) sob exposição do ar e na presença de água. (♦) 0 °C; (■) 20 °C; (▲) 40 °C.....	<b>34</b>
<b>Figura 10:</b> Estruturas protonada e não protonada da fenolftaleína.....	<b>37</b>
<b>Figura 11:</b> Número de cetano e índice de iodo versus o grau de insaturação de biodieseis de diferentes origens (Nota: HSO: high oleic acid soybeans).....	<b>40</b>
<b>Figura 12:</b> Estrutura do complexo amido-iodo.....	<b>42</b>
<b>Figura 13:</b> Comportamento do tempo de indução quanto à concentração individual de metais de transição no biodiesel.....	<b>46</b>

<b>Figura 14.</b> Fluxograma da síntese do biodiesel.....	<b>54</b>
<b>Figura 15.</b> Titulador Titrande 808 Metrohm, com o programa TIAMO: (a) esquema de titulação; (b) titulador Titrande 808 Metrohm; (c) programa TIAMO.....	<b>56</b>
<b>Figura 16.</b> Eletrodos: (a) Solvotrode ( $\text{LiCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ); (b) Ecotrode Plus ( $\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ); e (c) comparação dos eletrodos.....	<b>57</b>
<b>Figura 17.</b> Esquema de titulação manual.....	<b>58</b>
<b>Figura 18.</b> Curvas potenciométricas obtidas pelo método da ABNT NBR 14888 para o solvente de forma: (a) manual; (b) com o titulador Titrande 808 Metrohm.....	<b>73</b>
<b>Figura 19.</b> Curvas potenciométricas obtidas pelo método potenciométrico (MPT) proposto neste trabalho de forma: (a) manual; (b) com o titulador Titrande 808 Metrohm.....	<b>74</b>
<b>Figura 20.</b> Curvas potenciométricas obtidas pelo método da ABNT NBR 14448 de forma manual para os óleos refinados de: (a) soja, (b) canola, (c) girassol, (d) linhaça e (e) milho.....	<b>75</b>
<b>Figura 21.</b> Curvas potenciométricas obtidas pelo método da ABNT NBR 14448 de forma manual para os biodieseis de (a) soja, (b) milho, (c) banha suína e (d) mamona.....	<b>76</b>
<b>Figura 22.</b> Curvas potenciométricas obtidas pelo método ABNT NBR 14448 utilizando o titulador automático Titrande 808, Metrohm para os óleos de: (a) soja, (b) milho, (c) canola, (d) girassol, (e) linhaça, (f) mamona e (g) banha suína.....	<b>77</b>
<b>Figura 23.</b> Curvas potenciométricas obtidas pelo método ABNT NBR 14448 utilizando o titulador automático para os biodieseis de: (a) soja, (b) milho, (c) canola, (d) girassol, (e) mamona e (f) banha suína.....	<b>78</b>
<b>Figura 24.</b> Curvas potenciométricas obtidas pelo método MTP desenvolvido neste trabalho, realizadas ponto a ponto para os óleos refinados: (a) soja, (b) canola, (c) girassol, (d) linhaça, (e) milho e (f) banha suína.....	<b>80</b>

- Figura 25.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método MTP, realizadas ponto-a-ponto, para os biodieseis de: (a) soja, (b) canola, (c) girassol, (d) banha suína, (e) milho..... **81**
- Figura 26.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método MTP utilizando o titulador automático 808 Titrand, para os óleos: (a) soja, (b) milho, (c) canola, (d) girassol, (e) linhaça, (f) mamona e (g) banha suína..... **82**
- Figura 27.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método MTP utilizando o titulador automático 808 Titrand, Metrohm, para os biodieseis: (a) soja, (b) milho, (c) canola, (d) girassol, (e) mamona e (f) banha suína..... **83**
- Figura 28.** Curvas potenciométricas obtidas com o eletrodo Ecotrode Plus Metrohm (KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) com o método MPT para os biodieseis de: (a) soja; (b) milho; (c) canola; (d) girassol; (e) mamona; (f) banha suína ..... **95**
- Figura 29.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método Wijs potenciométrico para os biodieseis de: (a) milho, (b) soja; (c) banha suína; (d) canola; (e) girassol e (f) mamona..... **106**
- Figura 30.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método Modificado de Friedmann Potenciométrico para os biodieseis de: (a) milho, (b) soja; (c) banha suína; (d) canola; (e) girassol e (f) mamona..... **107**
- Figura 31.** Correlação entre o grau de e o índice de iodo ( $r = 0,9984$ )..... **116**
- Figura 32.** Correlação entre o índice de iodo e o número de cetano  $r = 0,9000$ ..... **117**
- Figura 33.** Correlação entre o número de cetano e grau de insaturação,  $r = 0,8894$ ..... **119**



## LISTA DE REAGENTES

- Álcool Etílico (etanol) p.a. (Synth)
- Álcool Isopropílico p.a. (Synth)
- Álcool Metílico (metanol) p.a. (Synth).
- Amido p.a. (Synth)
- Cloreto de Lítio p.a. (Nuclear)
- Cloreto de Potássio p.a. (Synth)
- Clorofórmio p.a. (Synth)
- Fenolftaleína (merck)
- Hexano p.a. (Synth)
- Hidróxido de Potássio p.a. (Synth)
- Hidróxido de Sódio p.a. (Synth)
- Iodeto de Potássio p.a. (Synth)
- Iodo Metálico PA p.a. (Synth)
- Reagente de Wijs (Carlo Erba)
- Solução de Metóxido de Sódio 30% em Metanol (Vetec)
- Solução Tampão 4 (tampão acetato) (Synth)
- Solução Tampão 7 (tampão fosfato) (Synth)
- Sulfato de Sódio Anidro p.a. (Synth)
- Tetracloreto de Carbono p.a. (Synth)
- Tiosulfato de sódio p.a. (Synth)
- Tolueno p.a. (Synth)



## LISTA DE INSTRUMENTOS

- Agitador Magnético com aquecimento
- Banho Ultra-sônico
- Bureta Digital Biohit Digital Burette com 50 mL de capacidade
- Bureta Digital Burette III com 50 mL de capacidade
- Cromatógrafo Gasoso Trace GC 2000, Termo Quest
- Eletrodo de Platina Pt Titrode, Metrohm
- Eletrodo Ecotrode Plus, Metrohm (eletrólito constituído por solução aquosa de KCl 3 mol L<sup>-1</sup>)
- Eletrodo Solvotrode, Metrohm (eletrólito constituído por solução de LiCl 3 mol L<sup>-1</sup> em etanol)
- Espectrômetro de Massa CGMS QP 2010, Shimadzu
- Motor Waukesha CFR-5
- pHmetro modelo 691, Metrohm
- Titulador Titrando 808, Metrohm



**CAPÍTULO 1:  
OBJETIVOS**



Este trabalho teve os seguintes objetivos:

- **Índice de acidez** - Desenvolver métodos alternativos aos procedimentos oficiais vigentes, para a determinação do índice de acidez de biodiesel e de óleos e gorduras, com a finalidade de reduzir problemas analíticos, ambientais e de custo. Dentre os problemas analíticos podemos citar como exemplo a desidratação da membrana do eletrodo de vidro causada pelo uso de solventes orgânicos. Em relação às questões ambientais citamos o uso de solvente tóxico como tolueno. O fato de usarmos água e etanol como solventes não somente diminui o impacto ambiental do método como reduz os custos.
- **Índice de iodo** - Desenvolver métodos alternativos ao oficial utilizado para a determinação do índice de iodo de biodiesel e de óleos e gorduras, com o objetivo de substituir o uso de solventes tóxicos e a solução de Wijs, que é uma solução de ICl em ácido acético glacial. Esta solução, além do alto custo, é muito tóxica e de difícil aquisição por ser controlada pela Polícia Federal.
- **Correlações** - Objetiva-se verificar a possibilidade de correlacionar diversas propriedades do biodiesel com a finalidade de reduzir o número de análises necessárias para caracterizá-lo.

A finalidade de desenvolver métodos de menor custo e menos tóxicos é colaborar com a implementação de procedimentos de análise mais adequados:

- ✓ no ponto de vista químico, ou seja, em relação à qualidade dos resultados analíticos;
- ✓ no aspecto de segurança do procedimento;
- ✓ no ponto de vista social, possibilitando que pequenos e médios produtores possam atender aos quesitos referentes às análises do biodiesel por eles produzido.



## **CAPÍTULO 2: INTRODUÇÃO**



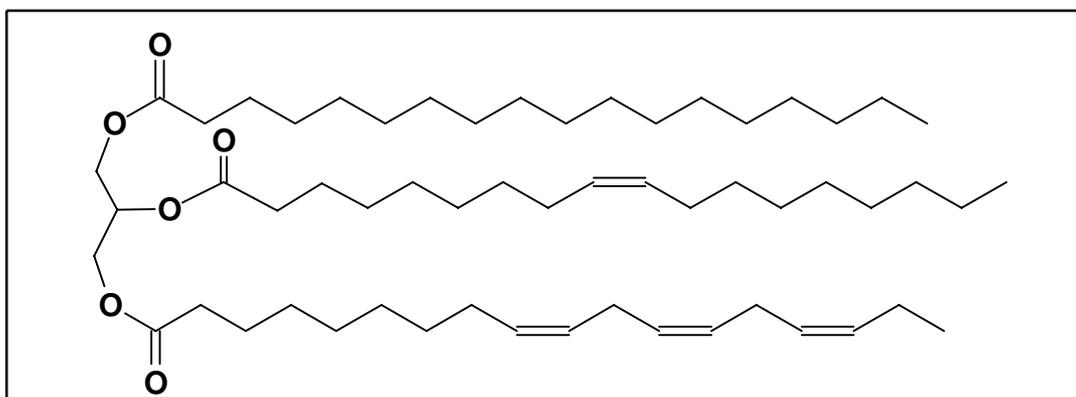
## 2.1 Contexto Histórico

A preocupação referente à substituição dos combustíveis provenientes do petróleo cresceu muito nos últimos anos. Do ponto de vista econômico, a ameaça de escassez e a instabilidade no preço; e do ponto de vista ambiental, a necessidade de reduzir as mudanças climáticas causadas inclusive pelos efeitos de seu uso e a sustentabilidade energética, têm promovido a busca por combustíveis alternativos renováveis menos danosos ao meio ambiente.

O uso de combustíveis fósseis começou entre o final da década de 1890 e início da de 1900, época da origem do motor de ciclo diesel. Rudolf Diesel, inventor deste motor, utilizava inclusive óleo de amendoim como combustível para sua invenção e pode mostrar que os óleos vegetais eram mais eficientes que o vapor d'água (Puhan *et al.*, 2010; Demirbas, 2009; Rinaldi, *et al.* 2007; Cruz *et al.*, 2006). No entanto, devido às melhores propriedades físico-químicas e ao menor custo, o petróleo passou a ser mais utilizado (Rinaldi, *et al.* 2007; Cruz *et al.*, 2006), consolidando assim a sua era. Mas, Rudolf Diesel ainda previu dizendo “*O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo... O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo tornar-se-á tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente*” (Rinaldi, *et al.* 2007; Bajpai e Tyagi, 2006). Hoje, esta previsão tomou importância devido às crises do petróleo e dos reconhecidos danos que este causa ao meio ambiente como, por exemplo, o aquecimento global.

## 2.2 Óleos e Gorduras: O que São e Sua Degradação

Quimicamente, os óleos e gorduras vegetal e animal são constituídos por triacilgliceróis (TAGs) que são moléculas compostas por diferentes tipos de ésteres, os quais apresentam cadeias entre 8 e 24 átomos de carbono, com diferentes posição das duplas ligações e de grau de insaturação, ligados a uma molécula de glicerol (Geris *et al.*, 2007; Lang *et al.*, 2001; Costa Neto *et al.*, 2000). A Figura 1 representa esquematicamente uma molécula de TAG.



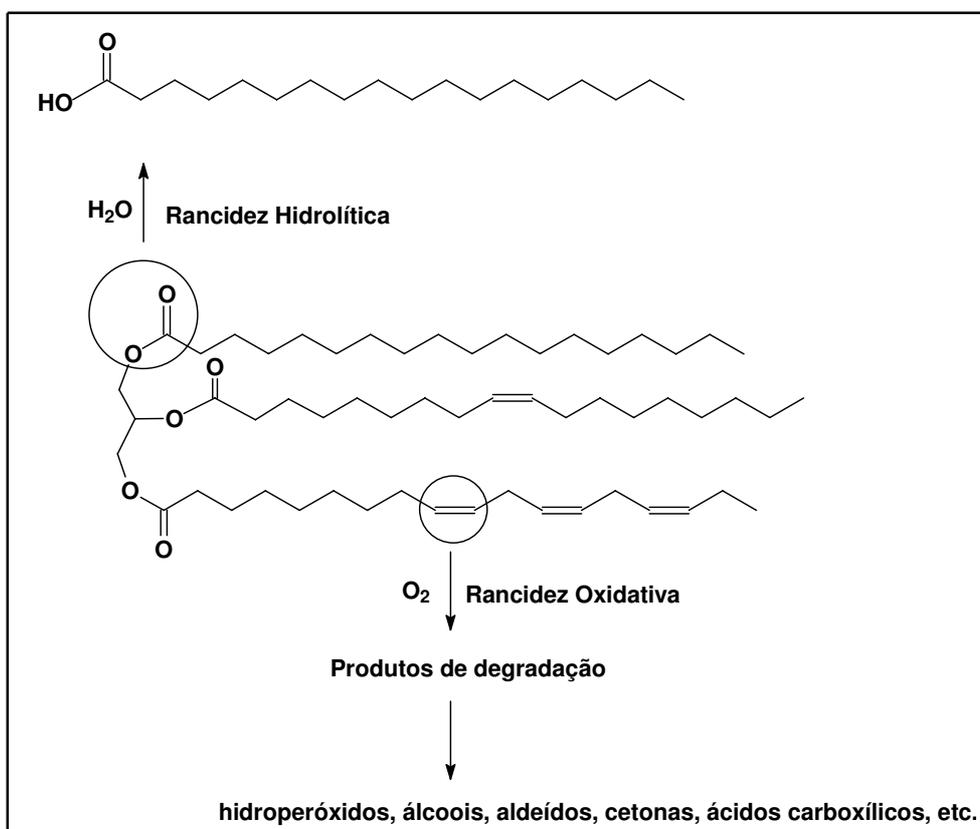
**Figura 1.** Representação de uma molécula de TAG.

As propriedades físicas dos TAGs dependem do número de insaturações presentes na cadeia carbônica. Os TAGs líquidos possuem alto grau de insaturação e são denominados óleos enquanto que os sólidos ou pastosos possuem baixo grau de insaturação sendo denominados gorduras (Moretto e Fett, 1998; Masson, 1981; Gustone, 1967).

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente por TAGs de cadeia carbônica composta por 18 átomos de carbono, com diferentes posições das duplas ligações e de grau de insaturações (Moretto e Fett, 1998). Popularmente, a

denominação óleo é referente aos produtos de origem vegetal e gordura a de produtos de origem animal.

Devido à sua estrutura, os TAGs são susceptíveis a reações de degradação que os decompõem em outros compostos. Essas reações de degradação são dependentes da constituição do óleo e gordura. A Figura 2 mostra os tipos de degradação que os TAGs sofrem.



**Figura 2.** Tipos de reações de degradação do TAG.

A rancidez hidrolítica é causada pela presença de água em altas temperaturas e pela ação de lipases, encontradas nas sementes oleaginosas ou de origem microbiana. Ambas produzem ácidos graxos livres (AGLs), que são os compostos responsáveis pelo sabor e odor desagradável (off-flavours) de

gorduras, como por exemplo, a manteiga rançosa (Farhoosh e Pazhouhanmehr 2009; Osawa e Gonçalves, 2006; Gustone, 1967).

As reações de rancidez oxidativa ou oxidação consistem em uma série complexa de reações químicas, que caracteriza a diminuição da quantidade de insaturação na cadeia do ácido graxo (AG) e formação de compostos de degradação (Bouaid *et al.*, 2009; Naz *et al.*, 2004; Fritsch, 1981). Os hidroperóxidos são os produtos de degradação primária (Jain e Sharma, 2010; Farhoosh e Pazhouhanmehr 2009; Farhoosh *et al.*, 2009; Gustone, 1967), os quais são degradados subseqüentemente em compostos oxigenados, tais como álcoois, aldeídos, cetonas, AGLs, entre outros produtos. Assim, quanto maior a quantidade de AGs insaturados, como os ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3), que apresentam, respectivamente uma, duas e três insaturações, maior é a possibilidade do TAG sofrer reações de oxidação (Lira *et al.*, 2010; Ferrari e Souza, 2009). De modo geral, a razão de oxidação do C18:2 é dez vezes maior que o C18:1, enquanto o C18:3 é vinte vezes maior que o C18:2 (Jain e Sharma, 2010; Ramos *et al.*, 2009; Xin *et al.*, 2008; Bajpai e Tyagi, 2006; Knothe, 2005; Naz *et al.*, 2004; Dunn, 2002). Portanto, quanto maior o grau de insaturação, maior a possibilidade de ocorrer reações de oxidação, e conseqüentemente, maior é a instabilidade oxidativa do composto.

A estabilidade dos compostos poliinsaturados também é influenciada por fatores externos além do ar tais como temperatura, traços de íons metálico, peróxido, luz e umidade (Lira *et al.*, 2010; Jain e Sharma, 2010; Ferrari e Souza, 2009; Ramos *et al.*, 2009; Monteiro *et al.*, 2008; Xin *et al.*, 2008; Bajpai e Tyagi, 2006; Knothe 2005; Naz *et al.*, 2004; Landers e Rathmann, 1981).

Essas reações de degradação nos óleos e gorduras, tanto hidrolítica quanto oxidativa, estão entre as transformações mais importantes na indústria de alimentos (Osawa e Gonçalves, 2006) e de combustível. Atualmente, estas reações são alvo de pesquisas direcionadas ao melhor armazenamento e no desenvolvimento de métodos analíticos para o controle de qualidade destes compostos.

## 2.3 Óleos e Gorduras como Fonte Nutricional

Óleos e gorduras, mais do que uma fonte de energia, são constituintes importantes da estrutura celular e do processo da síntese de prostaglandinas (Masson, 1981). Os TAGs poliinsaturados tais como C18:2 e C18:3 são necessários para manter sob condições normais as membranas celulares, as funções cerebrais, a transmissão de impulsos nervosos, a síntese de hemoglobina, entre outras funções (Martin *et al.*, 2006). O consumo moderado destes compostos diminui os riscos de acidentes cardiovasculares (Lavie *et al.*, 2009). Portanto, são integrantes importantes e indispensáveis da dieta.

Como já abordado anteriormente, os TAGs são susceptíveis à reações de degradação, que acontecem durante o preparo do alimento submetido à fritura. Quando degradados perdem a sua qualidade nutricional, além de formarem odores e sabores indesejáveis (Jorge *et al.*, 2005; Naz *et al.*, 2004; Moretto e Fett, 1998).

Essas reações acontecem devido à temperatura necessária para cozer o alimento, à eliminação de água do alimento para o óleo e à exposição do óleo aquecido ao ar (Jorge *et al.*, 2005; Landers e Rathmann, 1981). Longos períodos de armazenamento também levam à degradação dos TAGs (Landers e Rathmann, 1981). Portanto, é importante saber até que ponto um óleo está adequado para o uso, uma vez que durante o cozimento, ele é absorvido pelo alimento e torna-se parte da dieta. Dessa forma, o mesmo deve apresentar boa qualidade antes, durante e após o processo de cozimento do alimento.

Ao contrário do que se imagina, os óleos vegetais são menos susceptíveis à rancidez oxidativa do que a gordura animal. Isso ocorre devido a presença de antioxidantes naturais, tais como os tocoferóis que são os mais difundidos (Moretto e Fett, 1998). Um óleo sob intensa oxidação leva à destruição dos carotenóides (vitamina A), dos ácidos graxos essenciais (C18:2 e C18:3) e dos tocoferóis (vitamina E) (Landers e Rathmann, 1981).

A principal preocupação quanto à degradação dos TAGs é quanto à perda da qualidade nutricional, uma vez que, em pesquisas, foram encontrados em óleos degradados compostos poliméricos com propriedades que promovem a arteriosclerose e o câncer (Jorge *et al.*, 2005; Naz *et al.*, 2004; Landers e Rathmann, 1981). Um óleo é considerado inadequado para o consumo e deve ser descartado quando apresentar valores superiores a 25% (m/m) de compostos polares; 1% (m/m) de AGLs; 15 meq/kg de índice de peróxido; diminuir em 16 g I<sub>2</sub>/100g do valor inicial de índice de iodo; decréscimo do ponto de fumaça de 50 °C abaixo do seu valor inicial quando fresco (Jorge *et al.*, 2005). A presença de AGL no óleo sob aquecimento diminui o ponto de fumaça, levando mau cheiro ao ambiente (Melton *et al.*, 1994). Tais propriedades aumentam com o aumento do tempo de uso do óleo.

## 2.4 Óleos e Gorduras como Combustível

Contrariamente ao que foi proposto por Rudolf Diesel, o motor de ciclo diesel atual não é capaz de funcionar adequadamente com o uso de óleos vegetais como combustível devido às mudanças de adaptação sofridas ao longo dos anos para adequação ao diesel de petróleo.

Este fato se deve às propriedades que os óleos e gorduras vegetais e animais possuem, tais como:

- Alta viscosidade (Dermibas, 2009; Demirbas, 2008; Knothe e Steidley, 2007; Geris *et al.*, 2007; Leung *et al.*, 2006; Knothe e Steidley, 2005; Ramadhas *et al.* 2005; Chang *et al.*, 1996;),
- Baixa volatilidade (Dermibas, 2009; Geris *et al.*, 2007; Leung *et al.*, 2006; Chang *et al.*, 1996),
- Alta temperatura de precipitação (Demirbas, 2008),
- Alta densidade (Demirbas, 2008).

Tais propriedades causam:

- Combustão incompleta (Demirbas, 2009; Knothe e Steidley, 2007; Geris *et al.*, 2007; Ramadhas *et al.* 2005),
- Pobre atomização (Knothe e Steidley, 2007; Ramadhas *et al.* 2005), levando à depósitos
  - De carbono no motor (Knothe e Steidley, 2007; Geris *et al.*, 2007; Cruz *et al.*, 2006; Leung *et al.*, 2006; Knothe e Steidley, 2005; Ramadhas *et al.* 2005; Lang *et al.*, 2001; Chang *et al.*, 1996),
  - No injetor (Knothe e Steidley, 2007; Geris *et al.*, 2007; Ramadhas *et al.* 2005) e no pistão (Chang *et al.*, 1996)
- Formação de gomas (Leung *et al.* 2006),
  - Que diminuem a eficiência da lubrificação dos componentes mecânicos (Knothe e Steidley, 2007),
  - Causam entupimento dos filtros de óleo (Knothe e Steidley, 2007), comprometendo o motor,
- Liberação de acroleína, substância cancerígena e tóxica formada na decomposição do glicerol (Rinaldi, *et al.* 2007; Schuchardt, *et al.*, 1998).

A alta viscosidade dos óleos e gorduras, que os impedem de ser utilizados como combustíveis, é cerca de 10 a 20 vezes maior que o óleo diesel (Lang *et al.*, 2001). Quando degradados, a viscosidade que apresentam é ainda maior devido às reações de polimerização (Kodali, 2002).

A fim de adequar os óleos e gorduras vegetais e animais ao motor diesel atual, e assim poder utilizá-los como combustíveis, eles são submetidos a uma reação de transesterificação, na qual o TAG é convertido em ésteres alquílicos de ácidos graxos (EAAGs), mistura esta denominada biodiesel. Contudo, ao contrário do que pode parecer, a transesterificação de TAGs não é um processo novo, já que esta reação já era utilizada desde 1853, pelos cientistas E. Duffy e J. Patrick (Demirbas, 2009; Nitschke e Wilson, 1965).

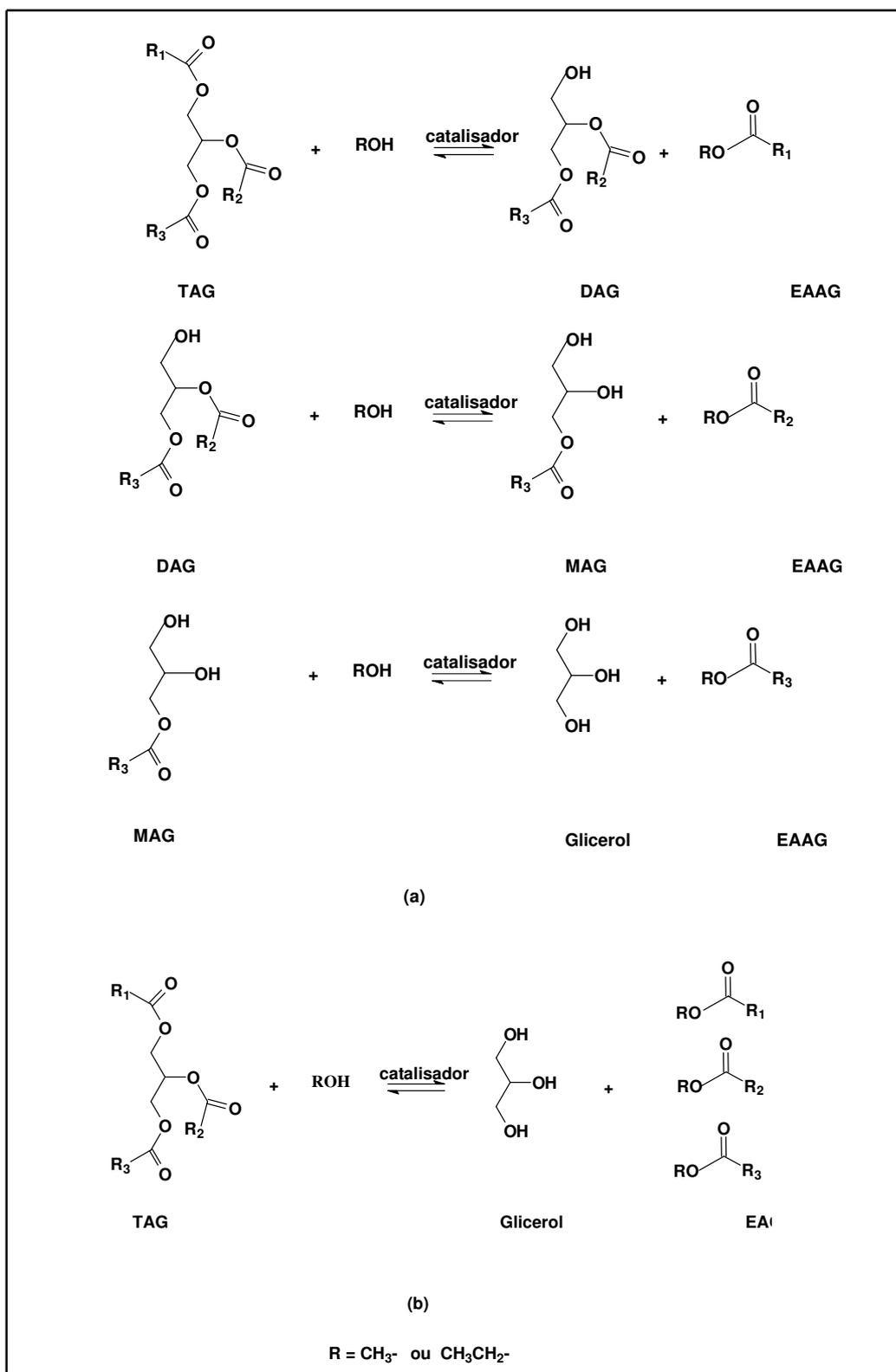
## 2.5 Biodiesel

O biodiesel possui a característica de ser proveniente de fontes renováveis tais como óleos e gorduras vegetais e animais (Ramos *et al.*, 2009; Knothe e Steidley, 2007; Leung *et al.*, 2006; Bajpai e Tyagi, 2006; Knothe e Steidley, 2005) e de resíduos industriais e domésticos (Azócar *et al.*, 2010; Sabudak e Yildiz, 2010; Ramos *et al.*, 2009; Cruz *et al.*, 2006) como óleo usado (Jain e Sharma, 2010; Knothe e Steidley, 2007; Knothe e Steidley, 2005), sebo bovino e banha suína (resíduos de frigorífico). O uso de resíduos industriais e domésticos implica numa menor contaminação das redes de esgoto e sistemas hídricos, além de poder reduzir o custo de fabricação do biodiesel (Leung *et al.*, 2006).

O biodiesel é produzido através de reação de transesterificação, que consiste na alcoólise de uma molécula de TAG na presença de catalisador (Demain, 2009; Bouaid *et al.*, 2009; Demirbas, 2008). A reação de transesterificação acontece numa sequência de três reações consecutivas e reversíveis, onde diacilglicerol (DAG) e o monoacilglicerol (MAG) são os intermediários reacionais (Bajpai e Tyagi, 2006; Ramadhas *et al.* 2005; Schuchardt, 1998). Sendo assim, são necessários 3 mol de álcool para cada mol de TAG (Ramadhas *et al.* 2005; Geris *et al.*, 2001; Schuchardt, 1998). A reação gera como principal co-produto o glicerol. A Figura 3 mostra a reação de transesterificação em suas etapas consecutivas e, também, a reação global.

Para favorecer o equilíbrio da reação de transesterificação para a formação dos EAAGs, o álcool é usado em excesso. O excesso de álcool também auxilia na separação do glicerol formado dos EAAGs (Ramos *et al.*, 2009; Schuchardt, 1998).

Um novo processo na produção de biodiesel tem sido desenvolvido pelo método não-catalítico com fluídos supercríticos (metanol ou etanol). O fluído supercrítico é eficiente na transesterificação de TAGs e AGLs, sendo o processo muito mais rápido (Demirbas, 2009).



**Figura 3.** Representação da reação de transesterificação: (a) sequencial; (b) global.

Embora a produção de biodiesel seja relativamente simples, ela não proporciona alta qualidade ao produto final. Pequenas quantidades de reagentes e co-produtos formados durante a reação de transesterificação, como água, glicerol, MAGs, DAGs, e TAGs, AGLs, catalisador, álcool residual e sabão podem estar presentes no biodiesel. No entanto, mesmo com a influência de tais contaminações, a natureza do combustível é um fator determinante de sua propriedade, que é determinada pela estrutura dos EAAGs que compõem o biodiesel. A natureza de procedência do biodiesel afeta a qualidade da ignição, o calor de combustão, a estabilidade oxidativa, viscosidade e lubrificidade (Knothe, 2005).

## 2.6 Biodiesel versus Diesel: Aspectos Ambientais

O petróleo é uma mistura complexa de substâncias cuja natureza química depende de sua origem e história geológica. Desta mistura de substâncias predominam os hidrocarbonetos; em menores quantidades estão presentes compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos (Van Hamme *et al.*, 2003). O diesel é uma mistura de alcanos (parafinas, naftênicos), hidrocarbonetos aromáticos constituídos por cadeia carbônica contendo entre 10 a 15 átomos de carbono (derivados de benzeno, xileno e tolueno) (Demain, 2009; Chang *et al.*, 1996), além de compostos olefínicos (Campos e Leontsinis, 1989) e compostos sulfurados (Altiparmak *et al.*, 2007). Como é de se esperar, a sua combustão leva à emissão de gases poluentes que se acumulam na atmosfera.

O biodiesel apresenta diversas propriedades interessantes tais como:

- É biodegradável (Sabudak e Yildiz, 2010; Ramos *et al.*, 2009; Ferrari e Souza, 2009; Bouaid *et al.*, 2009; Wadumesthrige *et al.*, 2008; Knothe e Steidley, 2007; Bajpai e Tyagi, 2006; Leung *et al.*, 2006; Knothe e Steidley, 2005; Lang *et al.*, 2001);

- É renovável (Knothe e Steidley, 2007; Lang *et al.*, 2001);
- Não é tóxico (Sabudak e Yildiz, 2010; Ramos *et al.*, 2009; Ferrari e Souza, 2009; Bouaid *et al.*, 2009; Leung *et al.*, 2006; Bajpai e Tyagi, 2006);
- Pode ser utilizado puro ou como aditivo ou em misturas com o diesel
  - Quando misturado ao diesel, a mistura emite proporcionalmente menos gases poluentes (Sabudak e Yildiz, 2010; Ramos *et al.*, 2009; Ferrari e Souza, 2009; Bouaid *et al.*, 2009; Wadumesthrige *et al.*, 2008; Knothe e Steidley, 2007; Bajpai e Tyagi, 2006; Knothe e Steidley, 2005; Holanda, 2004; Lang *et al.*, 2001), tais como monóxido de carbono, material particulado, compostos sulfurados (SO<sub>x</sub>), hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (He *et al.*, 2010; Demain, 2009; Leung *et al.*, 2006; Dunn, 2002);
  - Apresenta maior ponto de fulgor (Wadumesthrige *et al.*, 2008; Knothe e Steidley, 2007; Leung *et al.*, 2006; Knothe e Steidley, 2005);
  - O biodiesel puro não deve conter SO<sub>x</sub>, hidrocarbonetos aromáticos e metais (Altiparmak *et al.*, 2007; Lang *et al.*, 2001; Chang *et al.*, 1996; S. Stournas e Serdari, 1995);
  - O biodiesel permite o estabelecimento de um ciclo fechado de carbono, ou seja, o CO<sub>2</sub> gerado na sua queima é absorvido pela planta oleaginosa na sua fase de crescimento (Ramadhas *et al.* 2005; Holanda, 2004).

No entanto, o biodiesel pode possuir uma propriedade, de certo ponto, prejudicial ao meio ambiente: a emissão de compostos nitrogenados (NO<sub>x</sub>). Alguns estudos mostraram um aumento de 12,1 % na emissão de NO<sub>x</sub> no uso de biodiesel em relação do diesel de petróleo (He *et al.*, 2010; Puhan *et al.*, 2010; Chang *et al.*, 1996)

## 2.7 Reações de Degradação do Biodiesel: Consequência

Assim como os TAGs, os EAAGs que compõem o biodiesel são susceptíveis a sofrer reações de degradação. A quantidade de EAAGs poliinsaturados constitui um problema quanto ao armazenamento do biodiesel. Em alta concentração, são mais susceptíveis às reações de degradação, o que limita o seu tempo de estoque (Jain e Sharma, 2010; Kalayasiri *et al.*, 1996), fato que pode até inviabilizar a sua comercialização.

Mesmo quando não oxidado, o biodiesel que contém alta concentração de EAAGs poliinsaturados é problemático. Isso porque quando são aquecidos, podem sofrer reações de polimerização, que levam à formação de goma (Jain e Sharma, 2010; Lang *et al.*, 2001) que se deposita no injetor e no cilindro de combustão (Jain e Sharma, 2010; Kalayasiri *et al.*, 1996), danificando assim o motor do veículo.

## 2.8 Biodiesel versus Diesel: Propriedades Combustíveis

Os EAAGs possuem propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel (Ferrari e Souza, 2009; Monteiro *et al.*, 2008; Rinaldi *et al.*, 2007; Bajpai e Tyagi, 2006; Schuchardt, 1998), o que lhe permite ser utilizado puro ou em misturas com o diesel, sem a necessidade de adaptações no motor (Monteiro *et al.*, 2008; S. Stournas e Serdari, 1995; ANP, 2008).

O biodiesel possui uma propriedade que melhora sua combustão: a presença de átomos de oxigênio (entre 10 a 11%, em massa) (Altıparmak *et al.*, 2007; Chang *et al.*, 1996; S. Stournas e Serdari, 1995). Esta característica lhe confere uma redução na emissão de compostos sólidos e outros produtos da combustão incompleta, tais como monóxido de carbono e hidrocarbonetos (Puhan *et al.*, 2010; Altıparmak *et al.*, 2007; Chang *et al.*, 1996).

Segundo alguns autores, o uso de diesel pode trazer alguns agravantes mecânicos. Por exemplo, a utilização de combustíveis com alto teor de enxofre pode causar a corrosão do bronze, componente utilizado em bombas de combustíveis (Ambrozin e Kuri, 2009). Quanto ao biodiesel, já foi relatado que, quando utilizado puro, ele pode levar à entupimentos de filtros, formação de depósitos, entupimento do sistema de injeção do combustível, ruptura de anéis de pistões, desgaste de bombas de combustível, corrosão de partes metálicas por ação de água, de ácidos etc. (Ambrozin e Kuri, 2009). No entanto, tais autores não especificam quais as características dos biodieseis que apresentaram tal comportamento. Portanto, não é possível fazer uma generalização enquanto pesquisas mais detalhadas não forem realizadas.

## **2.9 Biodiesel: Aspectos Sociais e de Desenvolvimento**

A lei número 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. A partir desta, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) passou a ser responsável pela regulamentação e fiscalização da produção, pelo controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura diesel-biodiesel (ANP, 2008). Além do mais, tornou obrigatória a adição de 2% (v/v) de biodiesel ao diesel (B2 – o que corresponde a uma mistura de 98% de diesel e 2 % de biodiesel) em 2008 e prevê que misturas de 5 a 20% de biodiesel (B5 – B20) se tornem obrigatórias até 2013.

O programa biodiesel favorece o desenvolvimento econômico regional devido à produção e ao cultivo das matérias-primas, o que significa estímulo à agricultura familiar (Ferrari e Souza, 2009; Ramos *et al.*, 2009). Estudos mostram que a cada 1% de biodiesel, produzido pela agricultura familiar, pode gerar cerca de 45 mil empregos no campo, com uma renda anual média de R\$ 4.900,00 por emprego. Considerando que cada emprego gerado no campo gere três empregos

na indústria, seriam gerados no total cerca de 180 mil empregos no país (Holanda, 2004).

O Brasil é um país agrário. Cultiva cerca de 56 milhões de hectares e tem mais de 90 milhões de hectares disponíveis para a agricultura. Existem, ainda, 225 milhões de hectares de pastagem que poderão, devido ao avanço tecnológico, ser reduzidos em 15% nos próximos anos, sem diminuição da produção de bovinos. Apenas com a substituição de pastagens, o país terá mais de 30 milhões de hectares de terra disponíveis que poderão ser usadas na produção de matéria-prima para obtenção de biodiesel (Holanda, 2004). Essas informações descartam as notícias divulgadas há pouco tempo atrás de que a produção de oleaginosas para a produção do biodiesel iria afetar a produção de alimentos no país. Como visto, considerando apenas o avanço tecnológico, que aumenta a produtividade no campo, liberando terras para uso, há espaço suficiente para implantar um programa de biodiesel. Além disso, a substituição do diesel por biodiesel será mais um fator para consolidar a independência do país no que se refere à importação de combustíveis. O Brasil tem em média, um consumo anual de 40 bilhões de litros/ano de diesel. Se 2% de diesel for substituído por biodiesel, o país irá deixar de importar este montante, o que significa cerca de 800 milhões de litro/ano deste combustível. Isso equivale a uma diminuição de US\$ 160 milhões/ano nas importações de derivados de petróleo (Bonomi *et al.*, 2006).

O Brasil ainda apresenta mais uma vantagem em relação aos outros países no que se relaciona com biocombustíveis: a produção de etanol. A produção de biodiesel utilizando etanol na reação de transesterificação sinaliza para uma maior independência energética do país. O Brasil não produz metanol, que é muito usado na preparação de biodiesel. Este álcool é principalmente produzido de petróleo apesar de haver outras rotas sintéticas possíveis. Sem dúvida o estabelecimento de outros processos sintéticos é um possível caminho a ser estudado.

## 2.10 Propriedades do Biodiesel

Como mostrado, as propriedades do biodiesel dependem basicamente das características dos EAAGs: do comprimento da cadeia carbônica; do número de insaturações; e de fatores como as quantidades e dos tipos de contaminantes; dos sub-produtos, dos co-produtos e do excesso de reagentes e solventes (MAG, DAG e TAG, glicerol, catalisador e álcool remanescente).

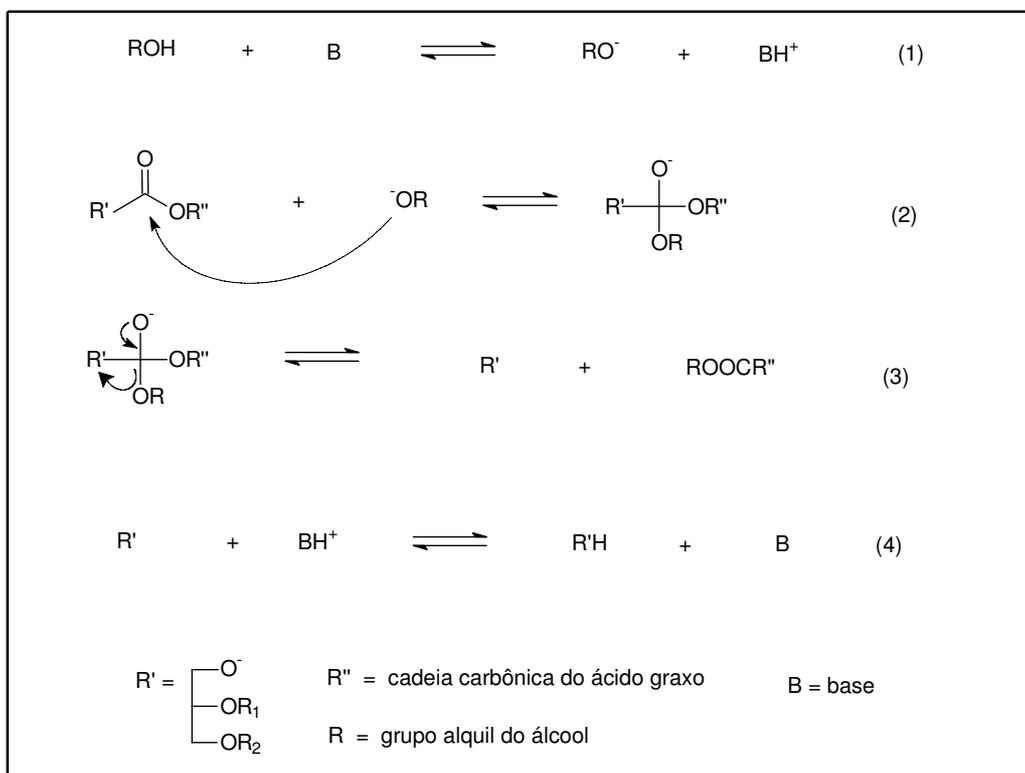
O controle de qualidade de biodieseis é realizado seguindo normas de padrões estabelecidos como, por exemplo, ASTM D6751, 2008 (ASTM = American Society for Testing and Materials) nos Estados Unidos, EN 14214, 2003a (EN= European Committee for Sandardization) na Europa e ABNT NBR, 2008 (ANP 07/08, ANBT NBR = Associação Brasileira de Normas Técnicas) no Brasil.

### 2.10.1 Catalisador

A reação de transesterificação pode ser realizada por ácidos fortes, bases fortes (Ramos *et al.*, 2009; Geris *et al.*, 2007; Holanda, 2004; Schuchardt, 1998) e enzimas (Talukder *et al.*, 2010; Azócar *et al.*, 2010; Geris *et al.*, 2007; Bajpai e Tyagi, 2006; Holanda, 2004).

A reação catalisada por base é mais favorável e rápida (Bajpai e Tyagi, 2006; Schuchardt, 1998). Entre os catalisadores básicos estão os hidróxidos de metais alcalinos (Geris *et al.*, 2007) como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio (Bajpai e Tyagi, 2006), carbonatos, alcóxidos de metais alcalinos (Geris *et al.*, 2007) tais como metóxido de sódio (Geris *et al.*, 2007; Bajpai e Tyagi, 2006), etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio (Geris *et al.*, 2007). Na literatura, os catalisadores básicos mais comumente utilizados na síntese de biodiesel são o hidróxido de potássio e o hidróxido de sódio (Sarin *et al.*, 2009;

Ramadhas *et al.*, 2005). A Figura 4 mostra o esquema reacional de uma catálise básica (Schuchardt, 1998; Eckey, 1956).

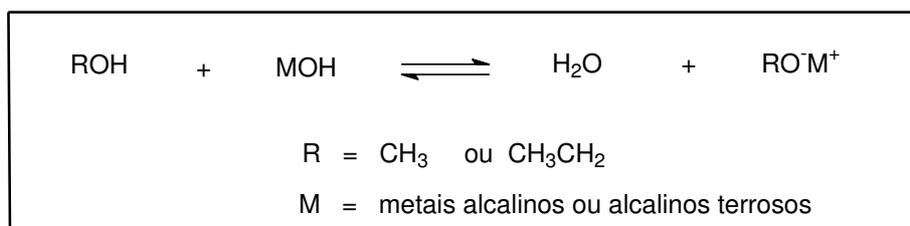


**Figura 4.** Esquema reacional de uma catálise básica (Schuchardt, 1998; Eckey, 1956).

Segundo a Figura 4, na primeira etapa, ocorre a reação da base com o álcool, produzindo alcóxido e o catalisador protonado. Então, ocorre um ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonílico do TAG, que gera um intermediário tetraédrico (segunda etapa), do qual é formado o EAAG correspondente e uma molécula de glicerol (terceira etapa). O catalisador protonado se desprotona, regenerando-se e ficando pronto para reagir com uma segunda molécula de álcool, reiniciando-se assim o ciclo.

Os catalisadores básicos de hidróxido de metais alcalinos e hidróxidos de metais alcalinos terrosos possuem uma característica que pode prejudicar a

síntese e a qualidade do biodiesel. Eles reagem com o álcool o que leva a formação de água (Figura 5), que juntamente com o catalisador e o TAG, leva a formação de sabão (Bajpai e Tyagi, 2006; Holanda, 2004).



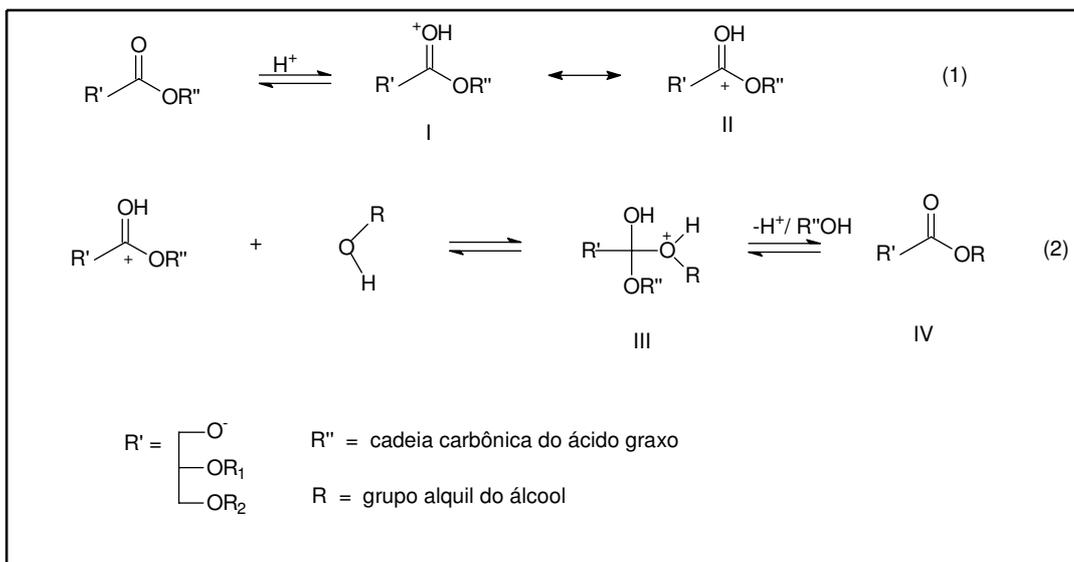
**Figura 5.** Reação entre hidróxido de metal alcalino ou hidróxido de metal alcalino terroso e álcool.

Esta reação de saponificação reduz o rendimento da reação de transesterificação devido ao consumo do catalisador, aumenta a viscosidade do biodiesel e dificulta consideravelmente a etapa de separação do glicerol, devido à formação de emulsão (Azócar *et al.*, 2010; Xin *et al.*, 2008; Geris *et al.*, 2007; Bajpai e Tyagi, 2006; Holanda, 2004).

A presença de sabão formado nessa reação provoca danos no motor devido à formação de depósitos e à corrosão (Holanda, 2004).

O processo catalítico ácido é realizado por ácido de Bronsted (Han *et al.*, 2009; Schuchardt, 1998) ou ácido de Lewis (Soriano Jr *et al.*, 2009). Neste processo, o rendimento reacional é maior, porém a reação é lenta e requer altas temperaturas (Bajpai e Tyagi, 2006; Schuchardt, 1998).

A Figura 6 mostra um esquema reacional de uma das catálise ácida (Schuchardt, 1998).



**Figura 6.** Esquema reacional de uma catálise ácida (Schuchardt, 1998).

Segundo a Figura 6, a protonação do grupo carbonílico do TAG leva à formação de um carbocátion (II) (etapa 1) que, depois de um ataque nucleofílico do álcool, produz um intermediário tetraédrico (III) que elimina o glicerol para formar um novo éster (IV), e regenera o catalisador ácido (etapa 2). Segundo a reação, ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do carbocátion (II) com água presente no meio reacional (Schuchardt, 1998), o que leva a um aumento do índice de acidez. Daí a necessidade da reação ser realizada na ausência de água.

Se a matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel contiver alta concentração de água e AGLs, é indicado realizar uma transesterificação via catálise ácida, podendo utilizar ácidos como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico (Bajpai e Tyagi, 2006), pois numa catálise básica, a formação de sabão é inevitável.

A reação de transesterificação via catálise enzimática possui maior rendimento. A reação pode ser realizada com considerável conteúdo de água e é de mais fácil purificação (Dizge *et al.*, 2009). No entanto, esta via catalítica apresenta dificuldade no reuso da enzima na reação de transesterificação.

Shimada *et al.*, 2002, mostraram que o metanol residual é o agente que inativa irreversivelmente a enzima, mesmo se imobilizada (Shiamada *et al.*, 2002). Isso implica em altos custos na produção de biodiesel. Atualmente, esta via sintética é alvo de pesquisas que viabilizem o uso de enzimas na síntese de biodiesel.

### **2.10.2 Teor de água**

Como discutido acima, a presença de água no meio reacional pode levar à formação de sabão numa catálise básica. Em altas temperaturas, a presença de água promove a hidrólise dos EAAGs, formando AGLs (Lira *et al.*, 2010; Rinaldi *et al.*, 2007). Por isso, tanto o álcool quanto a matéria-prima utilizados na síntese do biodiesel devem ser isento de água.

No combustível, a presença de grande quantidade de água pode causar problemas no motor, como impedir seu fluxo através dos filtros, provocar corrosão do tanque de armazenamento e dos componentes metálicos e, na presença de sabão, pode levar a formação de emulsão. Pode ocasionar também o crescimento microbiano (Lira *et al.*, 2010; ASTM, 1996), que leva a corrosão do tanque de combustível, e a oxidação hidrolítica (Monteiro *et al.*, 2008).

A ANP permite um máximo de 500 mg/kg (ASTM, 2007).

### **2.10.3 Teor de álcool**

Entre os álcoois que podem ser usados para a produção de biodiesel estão o metanol, o etanol, o propanol, o butanol e 1-pentanol (álcool amílico) (Demirbas, 2008; Geris *et al.*, 2007; Bajpai e Tyagi, 2006), sendo os de cadeia curta os mais preferencialmente usados devido ao maior poder nucleofílico (Bajpai e Tyagi, 2006).

Do ponto de vista de reatividade, o metanol tem maior preferência do que o etanol. Do ponto de vista ambiental e toxicológico, o metanol não é adequado por ser muito tóxico e, por ser derivado do petróleo (Monteiro *et al.*, 2008). O etanol, além de menor toxicidade, é derivado de produtos agrícolas, apresentando caráter renovável (Bouaid *et al.*, 2009).

O Brasil novamente sai em vantagem na produção de biodiesel, pois é produtor auto-suficiente de etanol, produzindo anualmente cerca de 12 bilhões de litros a partir da cana-de-açúcar, tendo uma capacidade ociosa de mais de 2 bilhões de litros por ano (Holanda, 2004).

O metanol residual no biodiesel tem a propriedade de causar corrosão dos componentes metálicos, principalmente do alumínio, e de diminuir o ponto de fulgor do biodiesel (Boog *et al.*, 2009a; Boog *et al.*, submetido; Monteiro *et al.*, 2008; Silveira *et al.*, 2008). Sendo assim, a ANP limita a 0,20% (m/m) a concentração do álcool metanol ou etanol residual no biodiesel (ABNT NBR, 2009a).

#### **2.10.4 Ponto de Fulgor**

O ponto de fulgor é a medida da tendência do combustível formar uma mistura combustível com o ar. É apenas uma de uma série de propriedades que devem ser consideradas na avaliação do risco de inflamabilidade global do combustível (ASTM, 2010; Bajpai e Tyagi, 2006). Está relacionado à quantidade de álcool residual presente no biodiesel (Boog *et al.*, 2009a; Boog *et al.*, submetido; Silveira *et al.*, 2008; Mittelbach, 1996).

Em relação ao diesel, o ponto de fulgor do biodiesel é maior, o que lhe atribui maior segurança (Bajpai e Tyagi, 2006).

Pode existir uma relação entre o ponto de fulgor e o estado de oxidação do biodiesel. Dentre os produtos de oxidação do biodiesel alguns são álcoois,

portanto, biodieseis oxidados tendem a ter ponto de fulgor diminuído em relação ao original (Sarin *et al.*, 2009b).

### 2.10.5 Viscosidade

Do ponto de vista físico-químico, a viscosidade é a resistência do líquido ao fluxo. Ela está diretamente relacionada com as características das moléculas que constituem o fluído.

Para os TAGs e os EAAGs, a viscosidade se relaciona com o grau de insaturação e com o comprimento da cadeia carbônica. Ela diminui com o aumento do índice de iodo (Jain e Sharma, 2010; ASTM, 2009a; Abramovic e Klofutar, 1998; Mittelbach, 1995), indicando dependência com a insaturação, e aumenta com o aumento da cadeia carbônica.

Segundo Abramovic e Klofutar, 1998, a maioria das ligações da cadeia carbônica do AG são simples. A configuração “zig-zag” das cadeias permite que elas interajam entre si através de interações como as do tipo van der Waals. Consequentemente há inibição do fluxo do fluído, resultando num aumento da viscosidade. A presença de dupla ligação, que leva à configuração *cis*, diminui as interações entre as cadeias resultando em aumento da capacidade ao fluxo e, portanto, diminuindo a viscosidade.

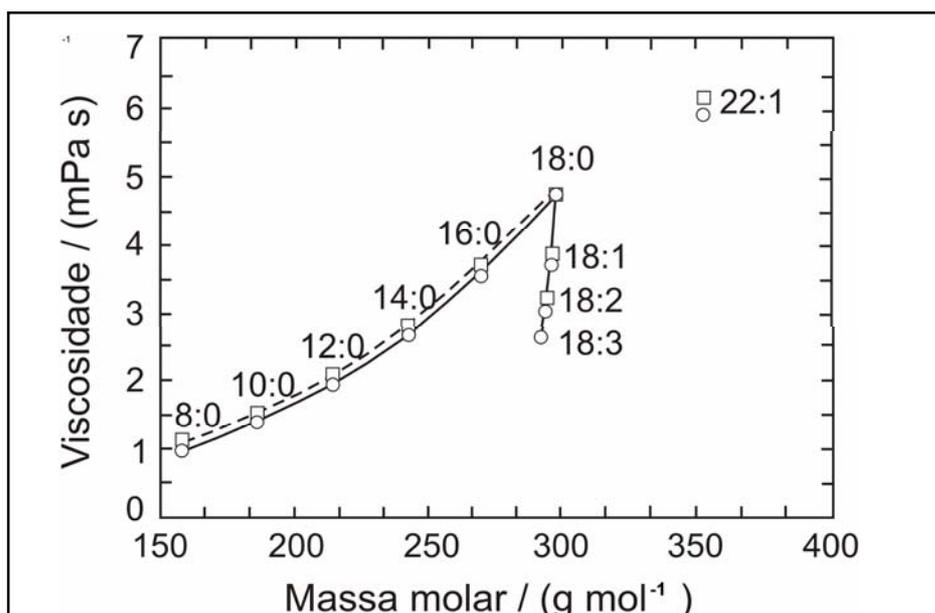
A viscosidade é a propriedade do biodiesel que mais afeta o funcionamento dos equipamentos de injeção do combustível no motor.

A viscosidade do biodiesel (de 3 a 6 mm<sup>2</sup>/s) é maior que a do diesel (1,6 a 6 mm<sup>2</sup>/s), porém, uma ordem de grandeza menor que a dos óleos e gorduras (de 20 a 45 mm<sup>2</sup>/s) (Knothe e Steidley, 2005).

Knothe e Steidley, 2007, determinaram e compararam a viscosidade cinemática de biodiesel de soja e de diesel. Nos dois casos, a viscosidade cinemática aumenta com a diminuição da temperatura. A 40 °C, a viscosidade do biodiesel e do diesel foram, respectivamente, 4,15 mm<sup>2</sup>/s e 2,90 mm<sup>2</sup>/s. A 20 °C, a

viscosidade aumentou para, respectivamente, 6,43 mm<sup>2</sup>/s e 4,55 mm<sup>2</sup>/s. E a 5 °C, a viscosidade aumentou para 10,47 mm<sup>2</sup>/s e 7,23 mm<sup>2</sup>/s, respectivamente.

Knothe e Steidley, 2005, determinaram a viscosidade de vários EAAGs, provenientes da transesterificação com diversos álcoois. Segundo os autores, a viscosidade dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) saturados aumentam com o aumento da cadeia carbônica (a viscosidade encontrada para o C10:0 foi de 1,72 mm<sup>2</sup>/s e para o C18:0, 5,85 mm<sup>2</sup>/s). No entanto, a viscosidade tende a diminuir com o aumento da insaturação na cadeia do éster, sendo que para o C18:1 foi determinada uma viscosidade na ordem de 4,51 mm<sup>2</sup>/s enquanto o C18:3, 3,14 mm<sup>2</sup>/s. Esse efeito também foi encontrado por Allen *at al.*, 1999, como mostra a Figura 7.



**Figura 7.** Dependência da viscosidade em relação ao tamanho da cadeia carbônica e da insaturação do EAAG a 40 °C (Allen *at al.*, 1999).

De acordo com a Figura 7, EAAGs poliinsaturados favorecem a diminuição da viscosidade do biodiesel. No entanto, como visto anteriormente, estes ésteres tendem a sofrer oxidação, o que aumenta ainda mais a sua viscosidade. Outra

propriedade é que, biodiesel com alta concentração de EAAGs saturados tende a sofrer cristalização a baixas temperaturas (Leung *et al.*, 2006; Costa Neto e Rossi, 2000). Esse efeito é maior em biodiesel proveniente de fonte animal (Kazancev *et al.*, 2006). Uma forma de evitar tal fato em veículos é submeter o biodiesel a aquecimento, o que pode ser realizado com a água de arrefecimento do motor ou, alternativamente, podem ser usados aditivos para evitar a cristalização (Costa Neto e Rossi, 2000).

A ANP estabelece que o biodiesel deve ter viscosidade entre 3,0 e 6,0 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> (ABNT NBR 2007).

### 2.10.6 Índice de acidez

O índice de acidez é um parâmetro utilizado no controle de qualidade de óleos e gorduras e de biodiesel e é dado por mg de KOH por grama de amostra, obtidos quando uma amostra é submetida a uma titulação com solução padronizada de hidróxido de potássio.

Este parâmetro está quase que exclusivamente relacionado com a concentração de AGLs (Bouaid *et al.*, 2009; Mahajan *et al.*, 2006; Yoshida *et al.*, 1992). A presença destes ácidos relaciona-se com o estágio de degradação do TAG em alimentos e da degradação do EAAG durante a produção do biodiesel. Estes fatos, por seu lado, estão vinculados com a qualidade da matéria-prima, com o processamento industrial e principalmente, com as condições em que o produto é conservado (Osawa e Gonçalves, 2006).

Encontram-se na literatura vários métodos utilizados para a determinação do índice de acidez de materiais graxos. Entre os mais utilizados estão: AOCS Ca 5a-40 (Free fatty acids) (AOCS, 1972); AOCS Cd 3d-63 (Acid value) (AOCS, 1973); ASTM D664 (Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration) (ASTM, 2009b); ABNT NBR 14448 (Produtos de petróleo – determinação do número de acidez pelo método de titulação

potenciométrica) (ABNT NBR, 2009b); EN 14104 (Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of acid value) (EN, 2003a). Os dois primeiros são métodos titulométricos com uso de indicador visual e os demais, potenciométricos. Todos são utilizados na determinação do índice de acidez de biodiesel.

De modo geral, os métodos que utilizam indicador visual apresentam baixa reprodutibilidade, repetibilidade e precisão, pois a determinação do ponto final da titulação depende do senso crítico do analista. Além do mais, devido às diferentes composições das amostras, que apresentam colorações alaranjadas em tons diversos, o ponto final da titulação é difícil de ser detectado.

Este problema é contornado com os métodos potenciométricos. Por isso a ASTM D 6751, 2008; EN 14214, 2003 e a ANP, 2008 os adotaram. No entanto, todos os métodos apresentam uma desvantagem: o uso de solventes orgânicos tóxicos, com exceção do AOCS Ca 5a-40 (AOCS, 1972), que utiliza álcool etílico anidro.

O método AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1973) utiliza uma mistura de tolueno e álcool isopropílico (1:1 v/v) para a dissolução da amostra e solução isopropanólica de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> como titulante. Similares a este método são os ASTM D 664 (ASTM, 2009b) e ABNT NBR 14448 (ABNT NBR, 2009b), que são idênticos entre si. A diferença destes dois últimos com o AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1973) é que o solvente para a dissolução da amostra neste caso contém 0,5 % de água. Quanto ao método EN 14214 (EN, 2003a), o solvente é composto por etanol e éter dietílico 1:1 (v/v).

A execução dos métodos AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1973), ASTM D664 (ASTM, 2009b) e ABNT NBR 14448 (ABNT NBR, 2009b) é problemática devido à toxicidade dos solventes. O tolueno, além de inflamável, é rapidamente absorvido por ingestão, inalação e pela pele. Sua contaminação pode causar severas dermatites, excitação do sistema nervoso central, depressão, irritação do aparelho respiratório, irritação dos olhos, náusea, cansaço, sonolência, parestesia, distúrbios da visão, tontura, dor de cabeça, narcose e colapso; morte por insuficiência respiratória ou fibrilação ventricular súbita. Menos tóxico, mas não

menos perigoso, a exposição ao álcool isopropílico pode causar irritação dos olhos, pele, nariz e garganta, sonolência e dor de cabeça (Merck Index, 1996). Essas características mostram os perigos que um analista corre quando é exposto a tais solventes, seja pela manipulação ou até mesmo, pelo mal armazenamento.

A titulação potenciométrica não-aquosa, além da desvantagem do uso de solventes orgânicos, apresenta um problema de ordem metodológica que é a desidratação da membrana de vidro do eletrodo. Com a finalidade de contornar tal problema, diversos autores trabalharam no desenvolvimento de métodos alternativos aos vigentes, tais como infravermelho (Li *et al.* 2008; Che Man e Setiowaty, 1999; Che Man e Moh, 1998), FIA com detecção na região do visível (Saad *et al.*, 2007; Mariotti e Mascini, 2001).

Saad *et al.*, 2007 determinaram o índice de acidez de óleo de palma. Os autores utilizaram álcool isopropílico como solvente, solução de KOH  $5,0 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e indicador fenolftaleína. Segundo os autores, o método por FIA utiliza menos reagentes e é mais rápido, além de apresentar 2,2% RSD, em comparação com 4,1% de RSD do método padrão. A mesma linha de pesquisa foi desenvolvida por Mariotti e Mascini, 2001. Os autores utilizaram álcool isopropílico como solvente e titulante KOH 0,001 mol L<sup>-1</sup> com fenolftaleína como indicador. Seus resultados foram comparados com os valores de índices de acidez obtidos com o método da AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1973). Nesta comparação, em relação ao método oficial, os autores conseguiram obter diferença média de 1,5%.

Wang *et al.*, 2008, aplicaram o método da ASTM D 664 (ASTM, 2009b) na determinação do índice de acidez de biodiesel e suas misturas com diesel. Foram preparadas misturas de biodiesel com diesel em diferentes proporções, as quais tinham índice de acidez conhecido. Segundo os autores, a precisão do método é pobre, obtendo erro de até 23%. Os autores justificam o elevado erro pela desidratação do eletrodo e consideram que o tempo de 5 minutos para recuperação do eletrodo, como recomenda a norma, é insuficiente, e sugerem um maior tempo, de 10 minutos.

Como já visto anteriormente AGLs, são produtos de degradação. Sendo assim, vários fatores externos, impurezas e formas de armazenamento interferem

em sua qualidade. Como foi mostrado por Dunn, 2002, em seu trabalho, o índice de acidez aumenta com a temperatura, passando de 0,16 mg KOH/g de amostra, a 50 °C para 4,0 mg KOH/g de amostra, após esta ser submetida à 150 °C, durante 6 horas.

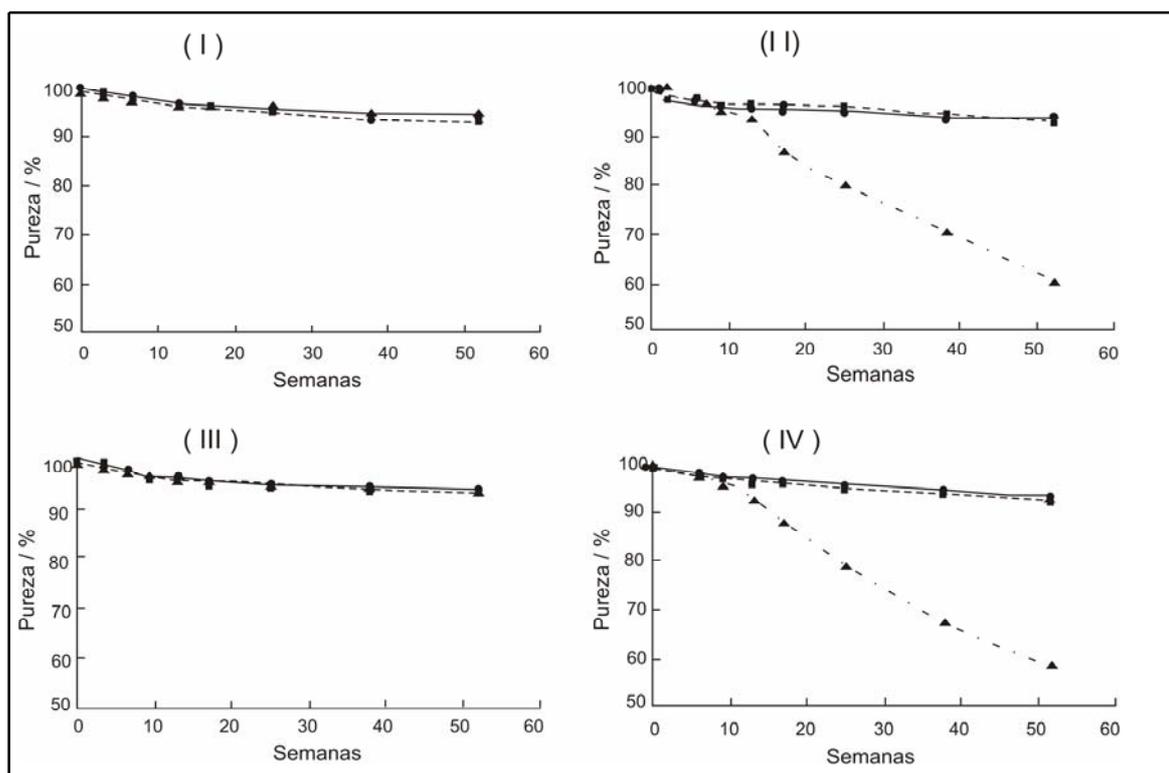
Bouaid *et al.* 2009 estudaram a estabilidade de biodiesel etílico de *Brassica carinata* (mostarda da Etiópia) durante 12 meses. Em intervalos regulares, amostras foram analisadas quanto ao índice de peróxido, ao índice de acidez, à viscosidade e ao índice de iodo. Segundo esses autores, o índice de acidez aumentou com o aumento do índice de peróxido, porque primeiro os ésteres se oxidam para formar peróxido, passando à aldeídos e chegando à ácidos. Os ácidos também podem ser formados quando traços de água causam a hidrólise dos EAAGs em álcool e AGLs. De acordo com os resultados dos autores, o índice de acidez obtido no início do estudo foi de 0,12 mg KOH/g, e no final, após 12 meses atingiu a marca de 0,26 mg KOH/g.

O índice de peróxido é a quantidade de peróxidos (expressa em mili-equivalentes de oxigênio ativo por kg de gordura) que ocasionam a oxidação do iodeto de potássio. Ele fornece informações sobre o grau de oxidação de um óleo ou gordura. Resumidamente a amostra é tratada com iodeto de potássio e titulada com solução de tiosulfato de sódio ( $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ ) usando amido como indicador. É um método de titulação indireta, onde o iodeto é oxidado a iodo pelos peróxidos liberados como produtos da reação de degradação (Moretto e Fett, 1998).

Lang *et al.*, 2001, determinaram através do método da AOCS Te 2a-64, o índice de acidez dos biodieseis de canola e girassol, os quais foram iguais a  $0,163 \pm 0,015$  e 0,179 (desvio não indicado), respectivamente. Este foi apenas um exemplo de trabalho em que não foi apresentado desvio padrão das medidas realizadas.

Leung *et al.*, 2006, investigaram as características de degradabilidade de biodiesel sob diferentes situações de estocagem. Para isso, foram utilizados dois testes: teste de pureza e índice de acidez. O teste de pureza foi realizado por cromatografia gasosa onde a quantidade de EAAGs foi considerada como referência do índice de pureza. O índice de acidez foi feito por titulação com

indicador visual, constituída por solução de hidróxido de sódio padronizada  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , fenolftaleína como indicador e mistura de dietil éter e etanol (1:2, v/v) para dissolução das amostras. A Figura 8 mostra a degradação do biodiesel sob diferentes temperaturas e condições de estocagem.



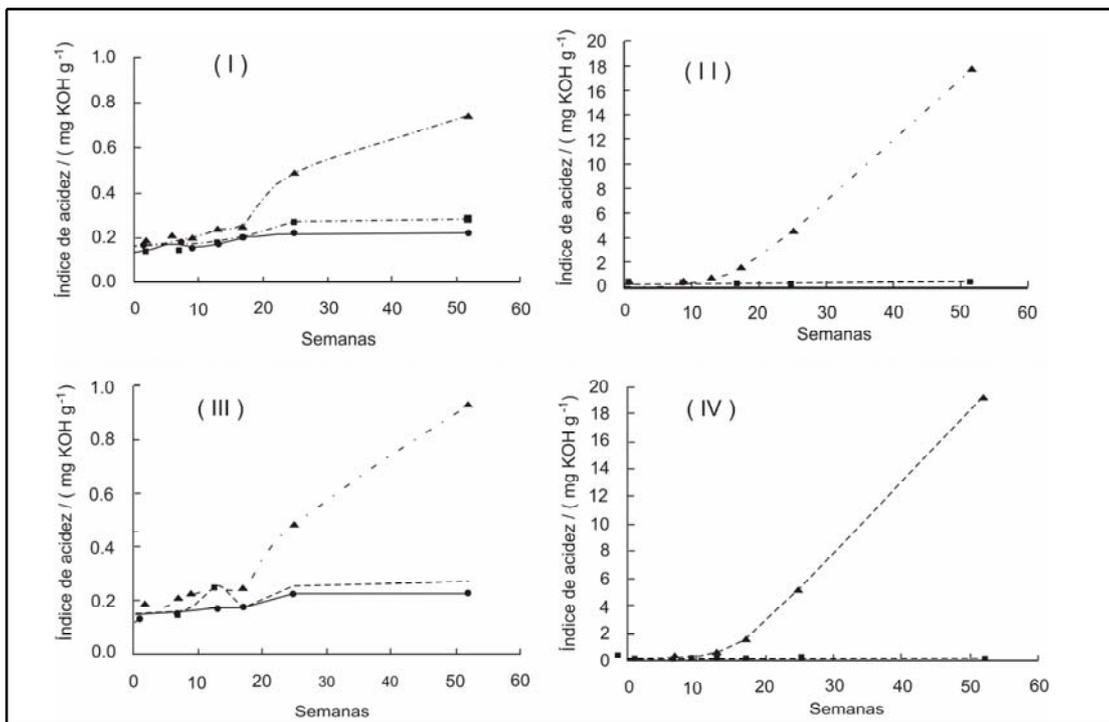
**Figura 8.** Pureza do biodiesel sob diferentes temperaturas estudadas por Leung et al., 2006: (i) selada anidra, (ii) sob exposição do ar, (iii) selada e na presença de água; (iv) sob exposição do ar e na presença de água. (◆) 0 °C; (■) 20 °C; (▲) 40 °C.

De acordo com a Figura 8, não há diferença significativa na degradação, denotada pela diminuição da pureza, entre a amostra selada anidra (condição i) e a selada e na presença de água (condição iii). A degradação aumenta com o aumento da temperatura de estocagem, estando as amostras expostas ao ar, como se observa para as amostras expostas apenas ao ar (condição ii) e expostas

ao ar e na presença de água (condição iv), que apresentam comportamento semelhante.

As amostras estocadas entre 0 e 20 °C sofreram menor degradação do que aquelas estocadas a 40 °C. No entanto, a degradação é menor em amostras estocadas em frascos selados (nas condições i e iii e na presença ou não de água) em relação às estocadas expostas ao ar (condições ii e iv). Dessa forma, a temperatura e o ar atmosférico (oxigênio) associados, desempenham importante papel na degradação do biodiesel.

A Figura 9 mostra o comportamento do índice de acidez das amostras de biodiesel estudadas por *Leung et al., 2006*.



**Figura 9.** Índice de acidez de biodiesel degradados sob diferentes temperaturas estudados por *Leung et al., 2006*: (i) selada, (ii) sob exposição do ar, (iii) selada e na presença de água; (iv) sob exposição do ar e na presença de água. (◆) 0 °C; (■) 20 °C; (▲) 40 °C.

A Figura 9 mostra os valores do índice de acidez do biodiesel sob as diferentes condições de estocagem. Aquelas amostras estocadas em baixa temperatura possuem menor índice de acidez, enquanto aquelas estocadas sob temperatura elevada possuem maior índice de acidez, indicando maior degradação.

Em todos os casos estudados, a maior taxa de aumento do índice de acidez foi detectada sob altas temperaturas de estocagem. Os resultados mostram que quando o biodiesel degrada, o índice de acidez aumenta. Sendo assim, o índice de acidez mostra ser uma alternativa rápida e de baixo custo na determinação da qualidade de biodiesel em relação ao seu estado de degradação.

É indicado que a matéria-prima utilizada para a síntese de biodiesel não deve ter índice de acidez superior a 1 mg KOH/g, pois índice de acidez acima deste valor leva a reações de saponificação quando utilizada catálise básica na reação de transesterificação. Estes valores de índice de acidez são frequentemente encontrados em resíduos de óleos usados (Azócar *et al.*, 2010; Jena *et al.*, 2010).

Biodiesel com elevada concentração de AGLs pode levar à formação de depósitos no motor, principalmente no injetor do veículo (Mahajan *et al.*, 2006; Dunn, 2002) e promover a corrosão durante a estocagem (Wang *et al.*, 2008), por isso, devem ter sua quantidade controlada. A ANP estabelece um máximo de 0,5 mg KOH/g de amostra. Para óleos e gorduras, a ANVISA estabelece no máximo 0,3 g de ácido oléico/100g de óleo refinado (ANVISA, 2009).

### **2.10.6.1 Titulação**

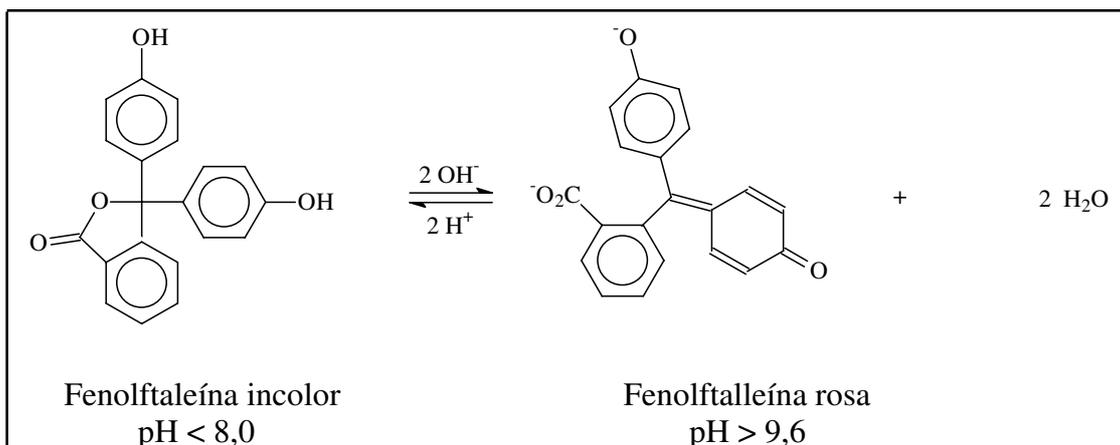
Titulação (Greenhow, 1977) é um procedimento analítico no qual um reagente (titulante) é adicionado numa amostra (titulado) até que a reação entre os dois se complete.

O ponto de equivalência (Christian, 1994) é atingido quando a reação ocorre estequiometricamente, apresentando-se teoricamente completa. O ponto final da reação é o ponto em que se observa experimentalmente que a reação se completou. A forma de se determinar o ponto final da reação deve ser o mais próximo possível do ponto de equivalência, podendo ser detectado visualmente ou por medidas instrumentais, sendo a concentração da amostra é calculada com base na quantidade de titulante consumida até o ponto final da titulação.

### **2.10.6.2 Indicador**

Na forma visual (Christian, 1986), o ponto final da titulação é detectado pela variação de coloração do indicador, que é resultante de uma reação entre o indicador e o titulante. Em uma reação ácido/base, o indicador é um ácido ou uma base fraca, sendo que a cor da forma protonada é diferente da cor da forma não protonada. A escolha do indicador deve estar de acordo com o pH no ponto de equivalência a fim de minimizar erro na detecção do ponto final. No método da AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1973), o indicador utilizado é a fenolftaleína.

A fenolftaleína é um dos indicadores mais utilizados, normalmente usado por sua transição incolor-rosa em pH entre 8,0 e 9,6. A Figura 10 mostra as estruturas protonada e não protonada da fenolftaleína (Harris, 1999).



**Figura 10.** Estruturas protonada e não protonada da fenolftaleína

O uso de métodos que utilizam indicador visual para a determinação do ponto final da titulação não é adequado quando a amostra apresenta coloração, pois esta dificulta a visualização da viragem do indicador.

### 2.10.6.3 Eletrodos

A titulação potenciométrica (Christian, 1994), baseia-se na variação brusca de potencial, determinada por um eletrodo, nas proximidades do ponto de equivalência, o que possibilita a detecção do ponto final da titulação. Quanto maior a variação de potencial, mais exata é a determinação.

Numa titulação ácido-base, os eletrodos de vidros são os mais utilizados, tanto em meio aquoso quanto não aquoso.

Porém, em meio não-aquoso, os eletrodos de vidro apresentam comportamento inadequado, devido à redução no tempo de vida dos mesmos ocasionada pela desidratação da membrana de vidro, o que leva à redução de resposta ao íon hidrogênio (Greenhow e Al-Mudarris, 1975).

Para que o eletrodo de vidro apresente um bom funcionamento em meio não aquoso, é necessário que haja água na superfície externa. Mas, após longo

período imerso em solvente orgânico, ocorre desidratação da membrana de vidro, levando à diminuição da sensibilidade do eletrodo durante a medida, ocasionando lentidão em sua resposta e erro na detecção do ponto final. A imersão do eletrodo em água pode recuperar a rapidez de sua resposta. A desidratação pode ser responsável pela flutuação de potencial observada em solução não aquosa (Kalberg, 1973).

Fritz (1973) sugeriu que o eletrodo de vidro seja mantido em água quando não estiver em uso, para evitar a desidratação de sua membrana aquosa. Alguns autores preferem manter o eletrodo no solvente orgânico que está sendo usado (Grrenhow, e Al-Mudarris, 1975), porém, neste caso, o eletrodo pode demorar a atingir o equilíbrio, além de haver uma redução em sua sensibilidade.

### **2.10.7 Índice de Iodo**

Segundo alguns autores (Ramos *et al.*, 2009; Bouaid *et al.*, 2009), o índice de iodo é a medida do total de insaturação contida na cadeia carbônica do éster.

No entanto, essa informação é equivocada, uma vez que o índice de iodo não reflete o número total de insaturações, quando determinado em óleos e gorduras contendo sistemas conjugados, mas um valor empírico que confere uma comparação com total verdadeiro de insaturação (ASTM, 1985).

Todos os óleos e gorduras e, conseqüentemente, todos os biodieseis deles derivados possuem uma concentração considerável de compostos insaturados conjugados. O total de insaturação de sistemas conjugados pode ser determinado seguindo o método ASTM D 1541 (ASTM, 1986).

A principal desvantagem do índice de iodo é que não distingue as diferenças estruturais dos TAGs e EAAGs, tais como a natureza da cadeia, a posição das insaturações na cadeia e sua quantidade (Bouaid *et al.*, 2009; Knothe 2002).

Como os óleos e gorduras diferem na composição de AG, o índice de iodo é um parâmetro que pode ser utilizado para diferenciá-los (Kyriakidis e Katsiloulis, 2000; Mittelbach, 1995; Barbour, 1934). Do ponto de vista nutricional, óleos que possuem maior índice de iodo são mais saudáveis para o consumo devido a maior concentração de TAGs contendo insaturações.

Encontram-se na literatura diversos métodos para a determinação do índice de iodo de compostos graxos. Dentre tantos, destaca-se o método de Wijs (AOCS Cd 1-25 - Iodine Value of Fats and Oils – Wijs Method 1998) (AOCS, 1998), que foi adotado pela EN e ABNT NBR (EN 14111 - Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value, 2003) (EN, 2003b) para a determinação do índice de iodo de biodiesel. Este método também é muito utilizado na análise de óleos e gorduras.

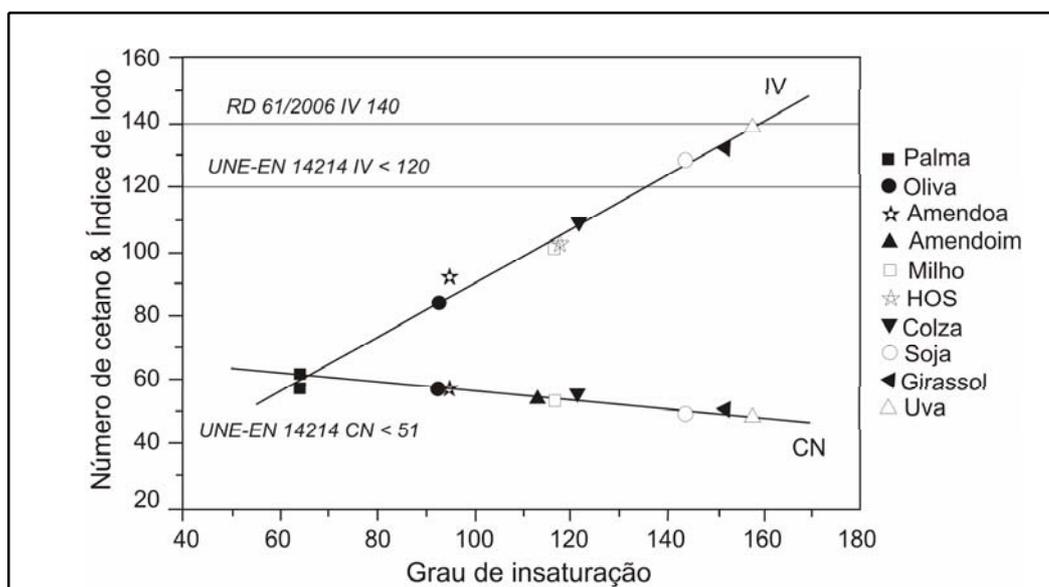
O principal inconveniente deste método é quanto ao uso do reagente de Wijs que é composto por tricloreto de iodo em ácido acético glacial, o que lhe confere alta toxicidade. Mais uma desvantagem do método é com relação ao tempo da análise. Basicamente, a amostra é dissolvida em tetracloreto de carbono. Esta solução é misturada ao reagente de Wijs, no escuro, durante 1 hora para permitir que a reação se processe. Em seguida, o excesso de cloreto de iodo é convertido em iodo, o qual é titulado com solução padronizada de tiosulfato de sódio. Esse procedimento todo leva em torno de 1 hora e meia para ser realizada.

Como descrito, o método utiliza solvente e reagente tóxicos. O tetracloreto de carbono é tão perigoso que seu comércio é proibido em alguns países, além de apresentar alto custo.

Encontram-se na literatura alguns métodos desenvolvidos para contornar tais problemas, com técnicas como voltametria (Kolthoff e Jordan, 1953), amperometria (Duke e Maselli, 1952) e refratometria (Murthy e Bhat, 1976), por exemplo.

Ramos *et al.*, 2009, mostrou uma correlação entre o índice de iodo e o grau de insaturação (GI) de diversos biodieseis. Como o índice de iodo é uma estimativa da quantidade de insaturação presente no biodiesel, quanto maior o GI,

maior é o índice de iodo. Os autores ainda correlacionaram o número de cetano com o GI, que será discutido no próximo item. Esta relação pode ser observada na Figura 11.



**Figura 11.** Número de cetano e índice de iodo versus o grau de insaturação de biodiesel de diferentes origens (nota: HSO – high oleic acid soybeans).

Naz *et al.*, 2004, estudaram a estabilidade oxidativa dos óleos de oliva, milho e soja sob diferentes condições. Amostras destes óleos foram expostas ao ar, ao ar e à luz e submetidos à fritura de alimentos. Diversos parâmetros foram analisados, entre eles o índice de iodo depois de 1; 5; 10; 15; 20; 25 e 30 dias de exposição. Os valores dos índices de iodo de todos os óleos expostos ao ar e ao ar e à luz não tiveram mudanças significativas, enquanto que os que foram submetidos à fritura tiveram significativa redução neste parâmetro. Nesse trabalho, pode-se observar que a presença de agentes antioxidantes dificultou o processo oxidativo dos óleos. No entanto, quando submetidos a aquecimento, o que destruiu os antioxidantes, o processo de oxidação aconteceu.

O índice de iodo é um parâmetro dependente da massa da amostra analisada. Essa dependência foi mostrada por Knothe, 2002, que determinou o

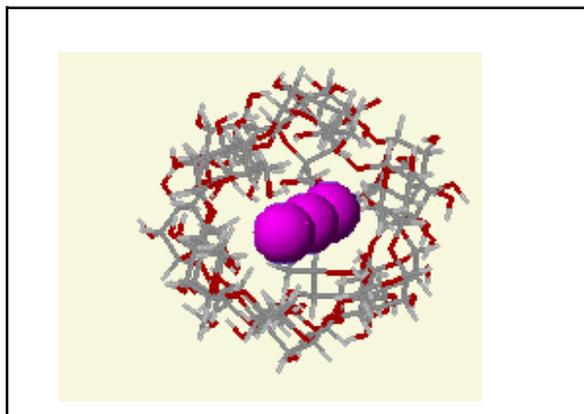
índice de iodo de biodiesel de soja preparado por diferentes álcoois, tais como metanol, etanol, propanol e butanol. O índice de iodo do biodiesel metílico foi de 133,6 g I<sub>2</sub>/100 g de amostra, do etílico, 127,5 g I<sub>2</sub>/100 g de amostra, do propílico, 122,0 g I<sub>2</sub>/100 g de amostra, e do butílico, 116,9 g I<sub>2</sub>/100 g de amostra. Sendo assim, novas revisões quanto à quantidade permitida de índice de iodo devem ser refeitas nas normas vigentes, uma vez que a tendência é a ampliação de biodiesel etílico.

No trabalho de Bouaid *et al.*, 2009, sobre a estabilidade de biodiesel etílico de *Brassica carinata* (mostarda da Etiópia) durante 12 meses, o índice de iodo das amostras de biodiesel diminuiu de 122,4 a 104,6 g I<sub>2</sub>/100 g de amostra.

O biodiesel deve ter índice de iodo limitado, pois o aquecimento, no motor, do combustível contendo alta concentração de EAAGs poliinsaturados resulta em reações de polimerização, que levam à formação de depósitos no seu interior e à deterioração do óleo lubrificante (Ramos *et al.*, 2009; Knothe 2002; Mittelbach, 1995). A ANP assume o valor de 120 g I<sub>2</sub>/g de amostra como máxima embora este não seja limite estabelecido em norma.

### 2.10.7.1 Titulação Redox

Em iodometria, o amido é utilizado como indicador para a detecção do ponto final da titulação. A escolha do amido é devida à formação de um complexo azul intenso entre o iodo e o amido. A fração ativa do amido é a amilose, um polímero do açúcar  $\alpha$ -D-glicose. Este polímero consiste em uma hélice em espiral na qual pequenas moléculas podem se encaixar. Na presença de I<sub>3</sub><sup>-</sup>, as moléculas do iodo formam cadeias dentro desta hélice. A cor azul escura do amido-iodo surge da absorção visível pela ligação da cadeia de I<sub>3</sub><sup>-</sup>, dentro da hélice (Harris, 1999). A estrutura do complexo amido-iodo é mostrada na Figura 12.



**Figura 12.** Estrutura do complexo amido-iodo

Como o uso de todo indicador, este inclui erros na determinação do ponto final da titulação. Com relação ao uso do amido, o momento de sua adição é uma fonte de erro. O amido forma um precipitado insolúvel na presença de  $I_2$ , o que leva à perda de iodo a ser titulado. Por isso, a adição do amido deve acontecer quando a solução titulante apresentar a coloração amarela palha, o que mostra que o meio contém apenas íons  $I^-$ . Outra fonte de erro no uso do amido é que, devido ao amido ser facilmente biodegradável, a sua hidrólise leva à formação de glicose, que é um agente redutor. Uma solução hidrolisada de amido pode ser uma fonte de erros em uma titulação redox (Harris, 1999).

### 2.10.8 Número de Cetano

O número de cetano é usado como um parâmetro de qualidade de diesel. Equivale à octanagem, parâmetro este utilizado para indicar o poder de detonação de combustíveis utilizados em motores de ciclo Otto, como a gasolina. Ele está relacionado com o tempo de retardo da ignição e com a qualidade da combustão (Bajpai e Tyagi, 2006). É baseado em dois compostos: o hexadecano, que contém número de cetano igual a 100, e no hexadecano-heptametilnonano, que possui

número de cetano igual a 15. Assim, o número de cetano mostra que compostos que apresentam cadeia linear saturada possuem alto número de cetano em comparação com aqueles que possuem cadeia ramificada ou aromática de mesma massa molecular e mesmo número de átomos de carbono (Demirbas, 2009). Dessa forma, quanto maior o número de cetano, melhores são as propriedades de ignição do combustível (Ramos *et al.*, 2009; Demirbas, 2009; Costa Neto e Rossi, 2000).

O biodiesel possui maior número de cetano que o diesel (Demirbas, 2009; Chang *et al.*, 1996). O diesel possui em sua constituição compostos aromáticos e compostos ramificados, o que lhe confere o menor número de cetano (Wadumesthrige *et al.*, 2008). Biodiesel de origem animal possui número de cetano maior do que os de origem vegetal devido à maior concentração de EAAGs saturados (Ramos *et al.*, 2009). A presença de insaturações na cadeia do EAAG tende a diminuir o número de cetano do biodiesel. A localização da dupla ligação também é um fator que interfere no número de cetano do biodiesel. Szybist *et al.*, 2005, alterou a composição de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) de biodiesel de soja, variando a concentração de C18:1 de 23 a 76%, enquanto diminuía a concentração de C18:2 de 52,1 para 6,7%. Com esta variação nas concentrações destes EMAGs, o número de cetano sofreu uma alteração de 48,2 para 50,4.

Chang *et al.*, 1996, num estudo das propriedades e de emissão de misturas de biodiesel de soja com diesel mostraram que a adição de biodiesel em diesel promove o aumento do número de cetano da mistura.

De acordo com a Figura 11, os biodieseis de óleos soja, de girassol e de uva estão no limite inferior das especificações estabelecidas pela EN 14214, que estabelece o valor mínimo de 51 para o número de cetano. Baixos números de cetano tem sido associado com EAAGs poliinsaturados como os C18:2 e C18:3 (Puhan *et al.*, 2010; Ramos *et al.*, 2009; Knothe *et al.*, 2003).

A ANP sugere apenas anotar o número de cetano. Uma possível justificativa para esta indicação da norma está relacionada com a pouca variação do número de cetano de biodiesel que fica entre 51 e 59.

### **2.10.9 Glicerina livre e Glicerina Total**

No caso de a reação de transesterificação não ser completa e se o processo de purificação não for eficiente, glicerol, MAG, DAG e TAGs aparecem como contaminantes do biodiesel.

Os métodos analíticos mais comumente utilizados na determinação e quantificação dessas substâncias são cromatografia gasosa e com uso de enzimas (Plank e Lobeer, 1995).

A glicerina livre corresponde à sua concentração encontrada no biodiesel, enquanto que glicerina total compreende a soma do glicerol livre e de suas formas ligadas, como MAG, DAG e TAG. A ANP limita a quantidade de glicerina livre em 0,02% m/m, e a total, em 0,25% m/m.

A presença de glicerina no biodiesel tem a propriedade de aumentar a sua viscosidade (Bajpai e Tyagi, 2006). Ela causa danos diversos no veículo, uma vez que o glicerol pode causar entupimento do injetor, formar polímeros no motor e colaboram na emissão de gases poluentes e substâncias tóxicas como a acroleína (Plank e Lobeer, 1995; Mittelbach, 1995).

### **2.10.10 Estabilidade Oxidativa**

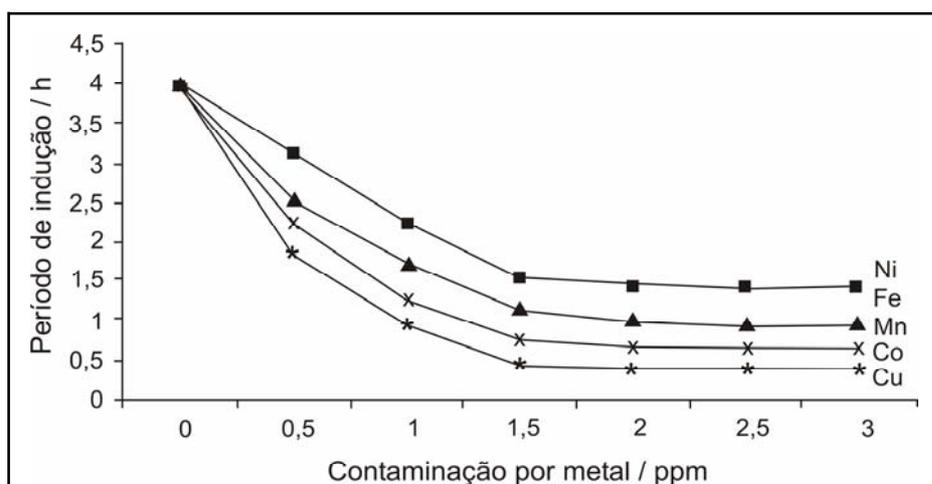
A estabilidade oxidativa expressa a susceptibilidade à oxidação do biodiesel sob exposição ao ar (Ramos *et al.*, 2009). Segundo a norma EN 14112, esta propriedade é determinada pelo método Rancimat, que mede o tempo em que o biodiesel inicia a degradação a 110°C sob um fluxo de oxigênio. O procedimento adotado no método Rancimat consiste em acelerar as reações de degradação do biodiesel quando este é exposto ao ar e à temperatura elevada, de modo a permitir a obtenção de resultados em tempos menores de reação. Deste teste, é

estabelecido um tempo mínimo, o qual classifica o biodiesel como adequado ou não. A ANP determina um tempo mínimo de 6 horas (EN 2003c).

Como esperado, o GI interfere na estabilidade oxidativa do biodiesel: quanto maior, menor a estabilidade oxidativa. Desta correlação, uma outra pode ser estabelecida, esta com o índice de iodo. Ou seja, quanto maior o índice de iodo, menor a estabilidade oxidativa.

O tema estabilidade oxidativa é um fator que chama a atenção de estudiosos, uma vez que a estabilidade do biodiesel é um fator que dará credibilidade ao mercado consumidor quanto ao seu consumo. Xin *et al.*, 2008, determinaram, entre outros parâmetros a composição de EMAGs dos biodieseis de girassol, canola e palma, os quais tiveram um percentual de EMAGs poliinsaturados de, respectivamente, 89,1%, 85,5% e 54,0% (m/m). Os autores também determinaram a estabilidade oxidativa a 110 °C, e obtiveram, respectivamente, 0,9; 6,5 e 14,7 h. De acordo com os resultados, a estabilidade oxidativa é maior para o biodiesel com menor quantidade de EAAGs poliinsaturados. O biodiesel de girassol, que possui maior quantidade de insaturações, possui o menor período de indução, ao contrário do biodiesel de palma, que possui maior estabilidade oxidativa.

A estabilidade oxidativa de biodiesel de *Jatropha* foi verificada por Sarin *et al.*, 2009a, com relação à presença de metais. Neste estudo, o biodiesel foi contaminado com diversos metais de transição, tais como ferro, níquel, manganês, cobalto e cobre. A Figura 13 mostra o comportamento do tempo de indução, realizado pelo método Rancimat, quanto à concentração individual destes metais no biodiesel.



**Figura 13.** Comportamento do tempo de indução quanto à concentração individual de metais de transição no biodiesel.

Como se pode observar, a presença de metais no biodiesel resulta na aceleração das reações de oxidação. O cobre é o metal que apresenta o maior efeito catalítico. Além do mais, para todos os metais, os valores do tempo de indução tornaram-se constantes a partir de uma certa concentração, o que prova que a influência dos metais é catalítica.

## 2.11 Química Verde

Nos últimos anos, as questões ambientais ganharam destaque nas discussões nacional e internacional no que se refere à redução da emissão de gases poluentes e na preservação das reservas naturais. Entre as mais preocupantes fontes de poluição estão os combustíveis fósseis, responsáveis, em grande parte, pelo efeito estufa e outros problemas ambientais. Como consequência, houve uma crescente pressão sobre as indústrias químicas, tanto pela sociedade civil, como pelas autoridades governamentais, no sentido de

aprimorar o desenvolvimento de processos, que sejam cada vez menos prejudiciais ao meio ambiente (Tundo *et al.*, 2000).

Nesse sentido, a química verde tem como objetivo a utilização de técnicas químicas e metodologias que reduzam ou eliminem o uso solventes, reagentes e que gerem a menor quantidade possível de produtos e de sub-produtos nocivos à saúde humana ou ao meio ambiente (Lenardão *et al.*, 2003; Tundo *et al.*, 2000).

A química verde está baseada em 12 princípios que precisam ser seguidos quando se pretende implementá-la em uma indústria ou instituição na área da química (Anastas e Warner, 1998; Lenardão *et al.*, 2003):

- 1. Prevenção.** É mais barato evitar a formação de resíduos tóxicos do que tratá-los depois que são produzidos;
- 2. Eficiência Atômica.** As metodologias sintéticas devem ser desenvolvidas de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final;
- 3. Síntese Segura.** Deve-se desenvolver metodologias sintéticas que utilizam e geram substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente;
- 4. Desenvolvimento de Produtos Seguros.** Deve-se buscar o desenvolvimento de produtos que após realizarem a função desejada, não causem danos ao ambiente;
- 5. Uso de Solventes e Auxiliares Seguros.** A utilização de substâncias auxiliares como solventes, agentes de purificação e secantes precisa ser evitada ao máximo; quando inevitável, a sua utilização estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas;
- 6. Busca pela Eficiência de Energia.** Os impactos ambientais e econômicos causados pela geração da energia utilizada em um processo químico precisam ser considerados. É necessário o desenvolvimento de processos que ocorram à temperatura e pressão ambientes;

**7. Uso de Fontes de matéria-prima Renováveis.** O uso de biomassa como matéria-prima deve ser priorizado no desenvolvimento de novas tecnologias e processos;

**8. Evitar a Formação de Derivados.** Processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, proteção/desproteção, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos e/ou químicos devem ser evitados;

**9. Catálise.** O uso de catalisadores (tão seletivos quanto possível) deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos;

**10. Produtos Degradáveis.** Os produtos químicos precisam ser projetados para a biocompatibilidade. Após sua utilização não deve permanecer no ambiente, degradando-se em produtos inócuos;

**11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição.** O monitoramento e controle em tempo real, dentro do processo, deverão ser viabilizados. A possibilidade de formação de substâncias tóxicas deverá ser detectada antes de sua geração;

**12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes.** A escolha das substâncias, bem como sua utilização em um processo químico, devem procurar a minimização do risco de acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões.

Como abordado, o biodiesel atende certas exigências da química verde no que se refere à poluição do meio ambiente e na geração de resíduos na sua síntese. É um produto que substitui os derivados de petróleo, emite menor quantidade de gases poluentes, é biodegradável e originado de fontes naturais. Seus sub-produtos e co-produtos são biodegradáveis, além de terem aplicação industrial, que é o caso da glicerina.

Porém, com relação aos métodos aplicados no controle de qualidade, adotados pelas normas vigentes, vários deles apresentam desvantagens quanto ao uso de solventes e reagentes altamente tóxicos, quanto aos procedimentos analíticos e quanto ao meio ambiente. Esta situação cria problemas relacionados

com o manuseio por parte dos analistas e da sua integridade, com a estocagem e descarte dos resíduos gerados além de aumentar os custos operacionais.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de métodos mais adequados para a análise de biodiesel e, conseqüentemente, de óleos e gorduras, que sejam de menor custo e menos tóxicos, atendendo os princípios da química verde.

O desenvolvimento de métodos alternativos mais baratos e de menor toxicidade, aos atualmente em uso, possibilitará que pequenos e médios produtores possam atender aos quesitos analíticos do biodiesel.



**CAPÍTULO 3:**  
**PARTE EXPERIMENTAL**



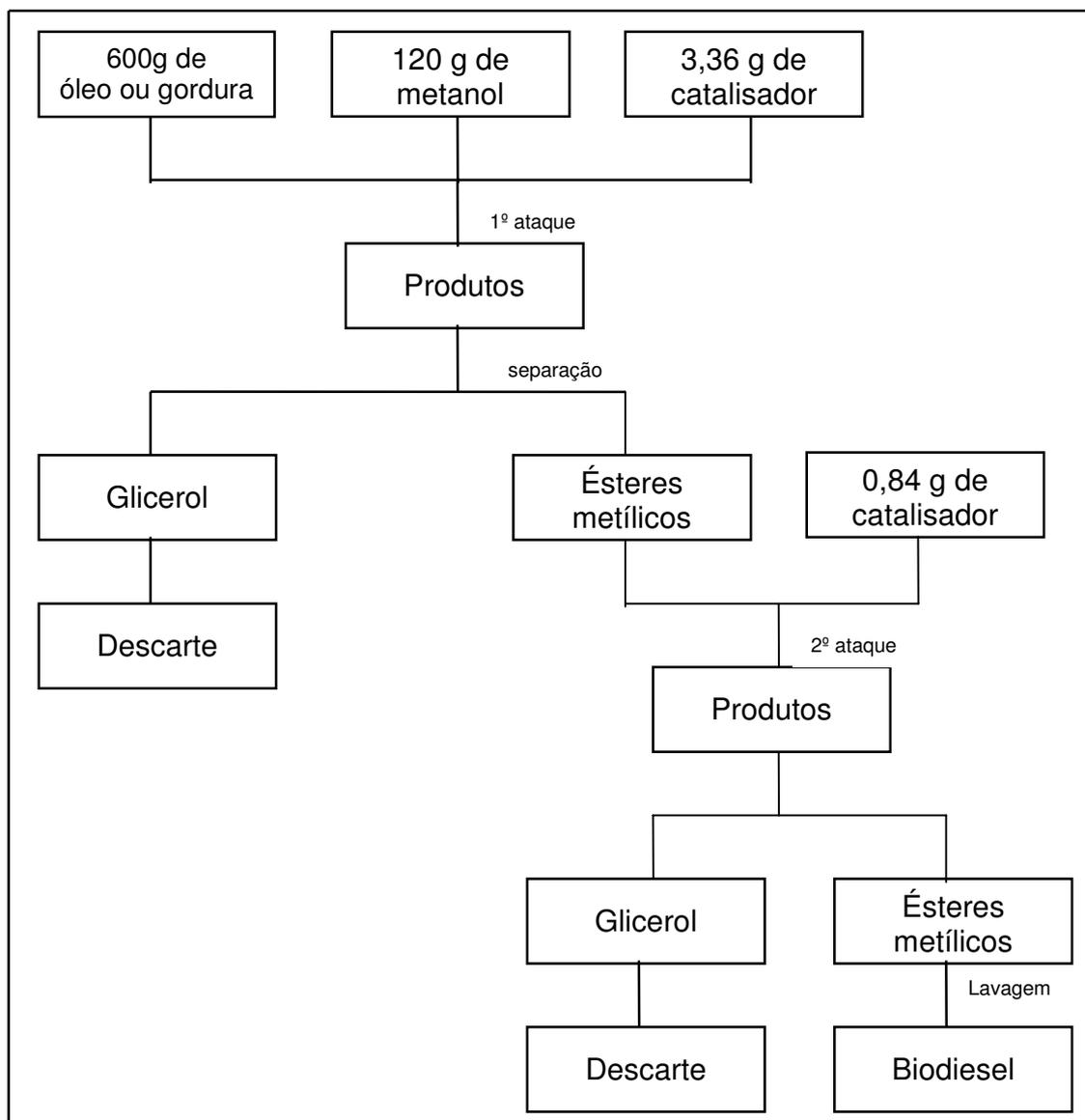
### 3.1 Síntese do biodiesel

Biodieseis de origem vegetal e animal foram sintetizados em laboratório de modo que pudéssemos ter uma variedade de amostras a fim de estudarmos produtos de diferentes fontes primárias.

A síntese do biodiesel foi realizada com dois procedimentos de transesterificação em seqüência. O primeiro ataque foi feito utilizando 600 g de amostra, 120 g de metanol (20% m/m da amostra) e 3,36 g de catalisador metóxido de sódio (que corresponde a 80% de 0,7% da amostra). A mistura foi levada a refluxo durante 1 hora à temperatura de 60°C. Ao término da reação, a solução foi colocada em funil de separação de 2 L para decantação e separação do glicerol. O sobrenadante foi levado para a segunda reação, onde foi utilizado mais 0,84 g do catalisador (20% m/m restantes de 0,7% da amostra). A mistura foi colocada em refluxo durante 1 hora à temperatura de 60 °C. Em seguida, a solução foi novamente transferida para o funil de separação de 2 L para separação do glicerol. A fase superior foi submetida a uma etapa de lavagem, com cinco porções de 100 mL de água destilada para remoção das impurezas, tais como glicerol, metanol, catalisador e outras substâncias formadas durante a reação de transesterificação. A síntese do biodiesel é representada esquematicamente no fluxograma da Figura 14.

A adoção de dois estágios na síntese do biodiesel, com a remoção do glicerol formado na primeira reação de transesterificação, para depois ser levado à segunda reação teve como objetivo facilitar a segunda reação de transesterificação a fim de converter completamente os TAGs, DAGs e MAGs em EMAGs.

O catalisador deve ser utilizado na quantidade correta, evitando excesso. Durante a etapa de lavagem, o ideal é não agitar com muito vigor. Isto resulta na formação de emulsão, que dificulta muito a separação das fases, requerendo o uso de centrifugação (Holanda, 2004). Vale lembrar que o excesso de catalisador pode levar à formação de sabão, fato que contribui significativamente para a formação de emulsão.



**Figura 14.** Fluxograma da síntese do biodiesel.

### 3.2 Preparação das amostras

Antes das determinações analíticas, as amostras de óleos e de gorduras e de biodiesel foram submetidas à secagem. Porções de 200g das amostras foram aquecidas a 50°C em chapa de aquecimento, com agitação em agitador

magnético, com 20 g (10% da massa da amostra) de sulfato de sódio anidro. Em seguida, a amostra foi filtrada a quente em papel filtro e armazenada em um béquer vedado com plástico filme até o início das análises.

### 3.3 Índice de Acidez

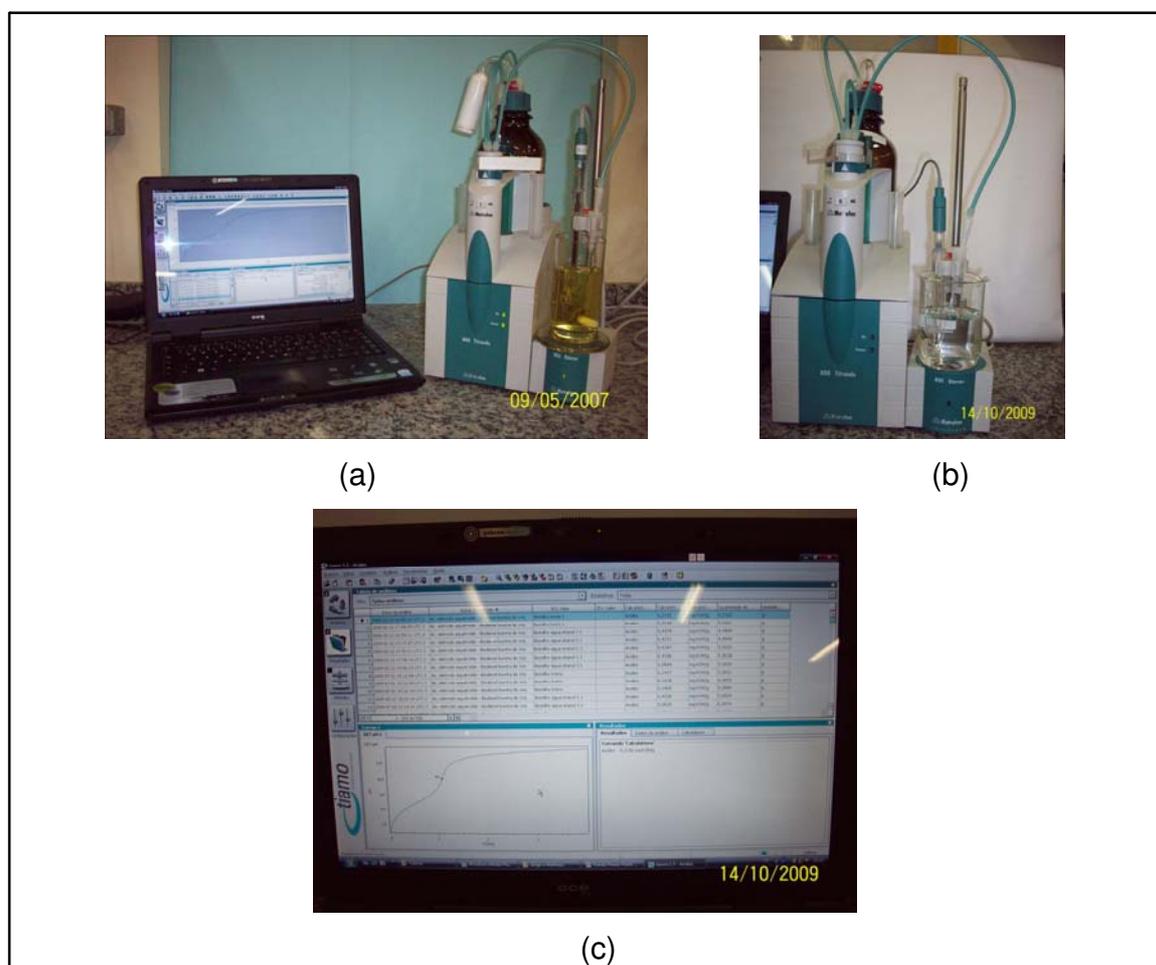
Para a determinação do índice de acidez das amostras de óleo, gordura e biodiesel, foram seguidos quatro métodos: ABNT NBR 14448 e AOCS Cd 3d-63, além dos dois desenvolvidos neste trabalho: método titulométrico com indicador visual (MIV) e método potenciométrico (MPT).

#### 3.3.1 Instrumentos

Foram utilizados um pHmetro modelo 691 Metrohm e um titulador Titrand 808 Metrohm com eletrodo Solvotrode Metrohm (com eletrólito constituído por solução de  $\text{LiCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$  em etanol) e eletrodo Ecotrode Plus Metrohm (com eletrólito constituído por solução aquosa de  $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ ). Os eletrodos foram calibrados com soluções tampão de pH  $7,00 \pm 0,05$  (tampão fosfato) a  $25^\circ\text{C}$  e pH  $4,00 \pm 0,05$  (tampão acetato) a  $25^\circ\text{C}$  antes das determinações analíticas. As curvas potenciométricas determinadas manualmente foram construídas utilizando o programa Origin 7.0 e as curvas potenciométricas realizadas pelo titulador automático foram geradas utilizando o programa TIAMO da Metrohm. O método da bisettriz foi utilizado para a determinação do ponto final da titulação nas curvas potenciométricas manuais; para as curvas geradas no programa TIAMO da Metrohm foi utilizado o método da primeira derivada, realizada pelo próprio programa.

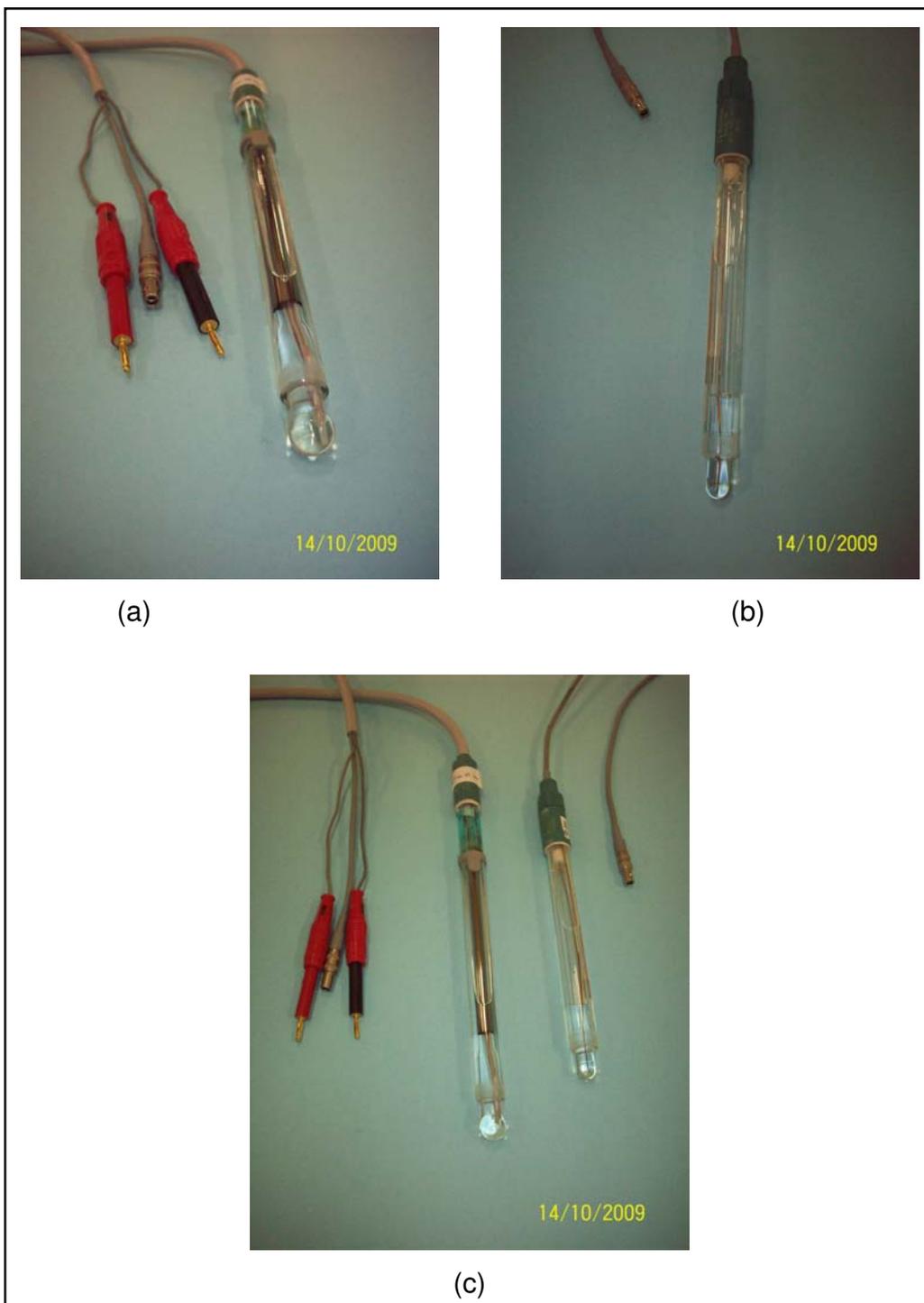
Um banho ultra-sônico foi utilizado para degasar solventes e as amostras de óleo e de biodiesel. Para as determinações manuais foram utilizadas duas buretas digitais, uma Biohit Digitall Burette e outra Brand Digital Burette III, ambas de 50 mL de capacidade.

A Figura 15 mostra a fotografia do titulador Titrand 808 Metrohm, interfaciado com computador, onde pode ser vista a tela com o programa TIAMO.



**Figura 15.** Titulador Titrand 808 Metrohm, com o programa TIAMO: (a) esquema de titulação; (b) titulador Titrand 808 Metrohm; (c) programa TIAMO

A Figura 16 mostra a fotografia dos eletrodos Solvotrode ( $\text{LiCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e Ecotrode Plus ( $\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ).



**Figura 16.** Eletrodos: (a) Solvotrode ( $\text{LiCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ); (b) Ecotrode Plus ( $\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ); e (c) comparação dos eletrodos

A Figura 17 mostra o esquema de titulação manual onde foram utilizadas as buretas Biohit e Brand Digital.



**Figura 17.** Esquema de titulação manual.

### 3.3.2 Método da ABNT NBR 14448

Segundo este método, a amostra é dissolvida em um mistura de tolueno e álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de água (0,5%). A titulação é potenciométrica com solução padronizada de hidróxido de potássio em álcool isopropílico.

Os reagentes utilizados foram:

- Álcool isopropílico p.a. (Synth)
- Tolueno p.a. (Synth)

- Solução padronizada de hidróxido de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em álcool isopropílico

A mistura de solventes foi preparada com  $5,0 \pm 0,2 \text{ mL}$  de água destilada adicionada em  $495 \pm 5 \text{ mL}$  de álcool isopropílico completando com tolueno para  $1000 \text{ mL}$  num balão volumétrico.

Em um béquer pesou-se a amostra de acordo com o recomendado pela norma (conforme a Tabela 1), que determina a massa da amostra conforme o índice de acidez previsto e adicionou-se  $125 \text{ mL}$  da mistura de solventes. A solução foi titulada adicionando sistematicamente pequenos volumes da solução padronizada de  $\text{KOH mol L}^{-1}$ . Após cada adição o potencial, em mV, era medido. O solvente usado na titulação também foi titulado da mesma forma de modo a descontar a sua acidez daquela total encontrada para cada amostra.

**Tabela 1.** Quantidade da alíquota utilizada para execução do método da ABNT NBR 14448.

<b>Índice de Acidez / (mg KOH / g)</b>	<b>Massa da alíquota / (g)</b>	<b>Precisão da determinação / (g)</b>
0,05 a 0,9	$20 \pm 2$	0,10
1,0 a 4,9	$5,0 \pm 0,5$	0,02
5 a 19	$1,0 \pm 0,1$	0,005
20 a 99	$0,25 \pm 0,02$	0,001
100 a 260	$0,10 \pm 0,01$	0,0005

Após cada titulação, o eletrodo foi enxaguado na sequência, com a mistura de solventes, álcool isopropílico, tolueno e água destilada. Em seguida, o eletrodo foi imerso em água destilada durante 5 minutos e enxaguado com álcool isopropílico e mistura de solventes antes da titulação seguinte.

### 3.3.3 Método da AOCS Cd 3d-63

Segundo o método, uma quantidade específica da amostra é dissolvida numa mistura de tolueno e álcool isopropílico (1:1 v/v). Coloca-se algumas gotas de fenolftaleína e titula-se com solução padronizada de hidróxido de potássio 0,1 mol L<sup>-1</sup> em álcool isopropílico. Para a execução do método foram utilizados os seguintes reagentes:

- Álcool isopropílico p.a. (Synth)
- Tolueno p.a. (Synth)
- Solução padronizada de hidróxido de potássio 0,1 mol L<sup>-1</sup> em álcool isopropílico
- Solução alcoólica de fenolftaleína 1% (m/v)

O solvente usado para a dissolução das alíquotas de amostras foi preparado com a mistura de 500 mL álcool isopropílico e 500 mL de tolueno.

Pesou-se a quantidade de amostra, conforme a Tabela 2, em um erlenmayer de 250 mL. Adicionou-se 125 mL de solvente de titulação e o indicador fenolftaleína. A solução foi titulada com a solução padronizada de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> em álcool isopropílico até a obtenção de uma coloração rósea. O solvente foi titulado da mesma forma de modo a poder descontar a sua acidez daquelas obtidas para as amostras.

**Tabela 2.** Quantidade da alíquota utilizada para execução do método da AOCS Cd 3d-63.

<b>Índice de Acidez / (mg KOH/g)</b>	<b>Massa da alíquota (±10%) / (g)</b>	<b>Precisão da determinação / (g)</b>
0-1	20	0,05
1-4	10	0,02
4-15	2,5	0,01
15-75	0,5	0,001
75 ou mais	0,1	0,0002

### **3.3.4 Método Titulométrico com Indicador Visual (MIV) - Proposto Neste Trabalho**

Utilizando os mesmos princípios do método da AOCS Cd 3d-63, este método titulométrico alternativo foi desenvolvido com a finalidade de diminuir a toxicidade dos solventes utilizados no método oficial. Os reagentes utilizados foram:

- Álcool etílico p.a. (Synth)
- Água destilada
- Solução padronizada aquosa de NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup>
- Solução alcoólica de fenolftaleína 1% (m/v)

Preparou-se o solvente de titulação com 500 mL de água destilada e 500 mL de álcool etílico PA. Pesaram-se cerca de 20,00 g de amostra em um frasco de titulação. Adicionou-se 75 mL de etanol 50% e cinco gotas de fenolftaleína. Titulou-se com a solução padronizada aquosa de NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup> até apresentar a coloração rosa. Este mesmo procedimento foi realizado para o branco a fim de descontar a sua acidez daquelas obtidas para as amostras.

### 3.3.5 Método Potenciométrico (MPT) - Proposto Neste Trabalho

Em relação ao método ABNT NBR 14448, este foi desenvolvido com o objetivo de diminuir a toxicidade dos solventes utilizados no método oficial além de tornar mais confiáveis as medidas de potencial usando eletrodo de vidro em meio aquoso.

Foram utilizados os seguintes solventes e reagentes:

- Álcool etílico p.a. (Synth)
- Água destilada
- Solução padronizada aquosa de NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup>

Foram pesados cerca de 20,0 g de amostra em um frasco de titulação e adicionados 75 mL de álcool etílico 50%.

A solução foi agitada com o auxílio de um agitador magnético durante 1 minuto e, a seguir foi titulada com a adição sequencial de pequenos volumes da solução padronizada aquosa de NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup>. Os potenciais foram medidos como pH. O solvente foi titulado da mesma forma de modo a poder descontar a sua acidez daquelas obtidas para os biodieseis.

### 3.3.6 Cálculo do índice de acidez

Para os quatro métodos descritos, o cálculo do índice de acidez é feito usando a seguinte equação:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(A - B) \times C \times 56,1}{M} \text{ mg KOH/g} \quad \text{Equação 1}$$

onde

A é o volume, em mililitros, de solução titulante usados para titular uma amostra;

B é o volume de titulante para a titulação do branco, em mililitros;

C é a concentração da solução titulante, em mol por litro;

M é a massa da amostra, em gramas.

### **3.4 Índice de Iodo**

As determinações do índice de iodo de óleos, gorduras e de biodiesel foram realizadas em duas etapas. Na primeira etapa, foi desenvolvido um método alternativo, o Modificado de Friedmann *et al.*, 1924. O índice de iodo de várias amostras de óleos, biodieseis sintetizados em nosso laboratório e mais biodieseis obtidos de plantas industriais situadas no Mato Grosso foram determinados e comparados com os resultados do método oficial EN 14111.

Na segunda etapa, foram desenvolvidos dois métodos potenciométricos para a determinação do índice de iodo de biodiesel, a partir dos métodos EN 14111 e Modificado de Friedmann *et al.*, 1924, denominados respectivamente, Wijs Potenciométrico e Modificado de Friedmann Potenciométrico.

#### **3.4.1 Primeira Etapa – método Modificado de Friedmann *et al.*, 1924**

##### **3.4.1.1 Instrumentos**

Foram utilizadas duas buretas digitais, uma da Biohit e outra da Brand Digital, ambas de 50 mL de capacidade e agitador magnético.

### 3.4.1.2 Método EN 14111

O método EN 14111 é similar ao método da AOCS Cd 1-25, e são destinados para a medida do índice de iodo de óleos e gorduras. Foi adotado pela ANP para a determinação do índice de iodo de biodieseis. Para a sua execução são necessários os seguintes reagentes:

- Clorofórmio p.a. (Synth)
- Solução de Wijs (ICI 0,1 mol L<sup>-1</sup> em ácido acético glacial) (Carlo Erba)
- Solução de iodeto de potássio 10% (m/v)
- Solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>
- Solução de amido 1% (m/v)

Conforme indica a norma, pesou-se entre 0,13 e 0,15 g da amostra em um frasco adequado, transferindo a alíquota para um erlenmayer de 250 mL. Em seguida, a amostra foi dissolvida em 20 mL de clorofórmio e 25 mL de solução de Wijs. A solução foi colocada em repouso, juntamente com uma prova em branco, no escuro durante 1 hora. Após o tempo de reação, adicionou-se 20 mL da solução de iodeto de potássio 10 % e 150 mL de água destilada. Agitou-se com agitador magnético durante 30 segundos.

A solução foi titulada com solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> até apresentar coloração amarela clara, quando então foram adicionados 3 mL de solução de amido 1% (m/v) formando a cor azul característica. Continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul.

### 3.4.1.3 Método Modificado de Friedmann *et al.*, 1924

O método de Friedmann foi desenvolvido para a determinação do índice de iodo de óleos e gorduras no ano de 1924. Desde então, este método foi esquecido no tempo, sendo substituído por outros, tendo predominado o de Wijs.

Foram utilizados os seguintes reagentes para a execução do método Modificado de Friedmann *et al.* 1924:

- Álcool etílico p.a. (Synth)
- Solução de iodo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em meio etanólico
- Solução padronizada de tiosulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- Solução de amido 1% m/v
- Água destilada e gelada (temperatura entre 5 e  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Foram pesadas entre 0,1 e 0,15 g de amostra em vidraria adequada. Transferiu-se para um erlenmeyer de 500 mL. A amostra foi dissolvida em 15 mL de álcool etílico e agitada fortemente com agitador magnético durante 2 minutos. Para as amostras de óleo e gordura, a agitação foi acompanhada com aquecimento a  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  em chapa de aquecimento, também durante 2 minutos.

Após a solubilização da amostra, o frasco foi retirado da chapa de aquecimento, adicionou-se 20,00 mL de solução etanólica de iodo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Agitou-se, com agitador magnético durante 5 minutos com agitação moderada. A seguir, adicionou-se 200 mL de água destilada e gelada e tampou-se o frasco de titulação com uma rolha de borracha. A solução teve a agitação reduzida para lenta, onde permaneceu durante mais 5 minutos.

Em seguida, a solução foi titulada com solução padronizada de tiosulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até adquirir cor levemente amarela, quando foram adicionados 3 mL de solução de amido, momento em que apareceu a cor azul característica. Deu-se continuidade a titulação até o desaparecimento da cor azul. O ponto final da titulação da solução contendo amostra é uma coloração branca

com aparência leitosa. Todas as titulações de amostra foram acompanhadas por uma prova de branco.

### **3.4.2 Segunda Etapa – método Modificado de Friedmann e Wijs Potenciométricos**

#### **3.4.2.1 Instrumentos**

As determinações potenciométricas foram realizadas utilizando o titulador automático Titrand 808, Metrohm e eletrodo de platina Pt Titrode, Metrohm, com buretas de 20 mL de capacidade. As curvas potenciométricas foram plotadas utilizando o programa TIAMO da Metrohm.

#### **3.4.2.2 Método de Wijs Potenciométrico**

O procedimento do método foi realizado conforme o método EN 14111, descrito na seção 3.4.1.2. Após a adição dos 150 mL de água destilada, a solução foi agitada com barra magnética e levada para a titulação potenciométrica.

#### **3.4.2.3 Método Modificado de Friedmann Potenciométrico**

O procedimento deste método foi realizado conforme descrito no método Modificado de Friedmann (seção 3.4.1.3). Após a adição de 200 mL de água

destilada e gelada e da reação de 5 minutos, com frasco de titulação tampado com rolha de borracha, a solução foi levada para titulação potenciométrica.

### 3.4.3 Cálculo do índice de iodo

O índice de iodo para os quatro métodos descritos acima é dado pela Equação 2

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(B - A) \times C \times 12,69}{M} \quad (\text{g/100 g de amostra}) \quad \text{Equação 2}$$

onde

B é o volume, em mililitros, de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gasto na titulação da prova em branco;

A é o volume, em mililitros, de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gasto na titulação da amostra;

C é a concentração, em  $\text{mol L}^{-1}$ , da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

M é a massa, em gramas, da amostra.

## 3.5 Composição dos óleos vegetais e da gordura animal

Amostras de biodiesel de banha suína, de soja, de canola, de girassol e de milho foram submetidas à quantificação dos EMAGs pelo Instituto de Pesquisa Tecnológicas (IPT) – USP.

As determinações foram realizadas via cromatografia gasosa, cromatógrafo (Trace GC 2000), da marca Thermo Quest, modelo Trace GC 2000, acoplado à espectrômetro de massa (CGMS – QP2010), marca Shimadzu, modelo GCMS-2010. O anexo A contém cópia do relatório destas análises.

### 3.6 Número de Cetano

Amostras de biodiesel de banha suína, biodiesel de soja, biodiesel de canola, biodiesel de girassol e biodiesel de milho foram submetidas à determinação do número de cetano, análise feita no IPT – USP.

As determinações dos números de cetanos das amostras foram realizadas conforme a norma ASTM d 613 – *Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil*, utilizando-se um motor Waukesha modelo CFR-5.

Os combustíveis de referência (*reference fuels*) RF1 e RF2, utilizados nesses ensaios, foram preparados a partir dos combustíveis de referência U-15 (cetano 18,7) e T-22 (cetano 74,8), recomendados pela ASTM, nas seguintes proporções:

RF1 → 44% em volume de U-15 e 56% em volume de T-22 (cetano 50,1);

RF2 → 36% em volume de U-15 e 64% em volume de T-22 (cetano 54,6);

RF3 → 27% em volume de U-15 e 73% em volume de T-22 (cetano 59,6).

O anexo A contém uma cópia do relatório destas análises.

### 3.7 Análise Estatística

Foram efetuadas comparações dos métodos desenvolvidos de índice de acidez e índice de iodo com os respectivos métodos oficiais e, também, entre os métodos desenvolvidos, utilizando-se os testes estatísticos *t* pareado de Student e o *F* de Snedecor.

O teste *t* de Student é empregado para comparar os valores médios obtidos por dois métodos diferentes (Harris, 1999; Eckschager, 1972).

A proximidade mútua entre os dois métodos pode ser testada por intermédio do critério expressado pela Equação 3 seguinte (Eckschager, 1972):

$$t = \frac{x_a - x_b}{\sqrt{\frac{(n_a + n_b)(n_a S_a^2 + n_b S_b^2)}{n_a n_b (n_a + n_b - 2)}}$$

Equação 3

onde:

$t$  é o valor calculado de Student, resultante da comparação das médias aritméticas oriundas dos métodos diferentes, obtidos para as mesmas amostras;

$x_a$  e  $x_b$  são as médias aritméticas dos resultados dos dois métodos;

$n_a$  e  $n_b$  representam o número de determinações paralelas e efetuadas em cada método, visando a obtenção do valor médio;

$S_a$  e  $S_b$  são os desvios padrão dos métodos A e B;

$(n_a + n_b - 2)$  representa o grau de liberdade

O valor calculado de  $t$  é comparado com o valor crítico tabelado para o mesmo número de graus de liberdade  $v = (n_a + n_b - 2)$  e para o mesmo grau de confiança. Se os valores de  $t$  calculado são menores que o  $t$  tabelado, pode-se dizer que há concordância entre os resultados obtidos com o método analítico proposto e aqueles do método de referência.

O teste  $F$  de Snedecor é indicado para verificar se há uma diferença significativa entre os dois métodos baseados no que diz respeito à precisão.  $F$  é definido em termos das variações dos dois métodos, onde a variância é o quadrado do desvio-padrão (Eckschager, 1972). O  $F$  é calculado pela Equação 4:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Equação 4

onde  $S_1^2 > S_2^2$ . Se o valor de  $F$  calculado pela Equação 4 exceder um valor de  $F$  tabelado ao nível de confiança selecionado, então há uma diferença significativa entre as variâncias dos dois métodos e, portanto, entre as suas precisões.

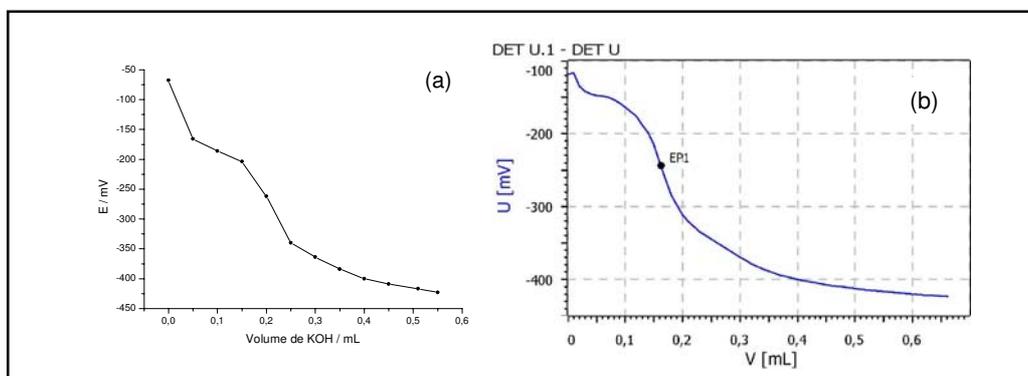
**CAPÍTULO 4:**  
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**



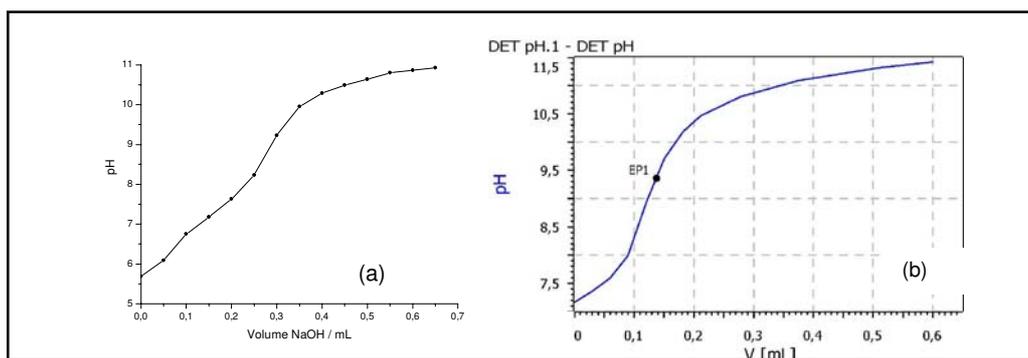
## 4.1 Índice de Acidez

A fim de verificar a estabilidade das soluções titulantes, KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> em álcool isopropílico e NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup> em água, foi feita a padronização das duas com posteriores aferições realizadas periodicamente durante 20 dias. As duas soluções foram estocadas em frascos de polietileno fechados. Ambas (KOH, RSD = 2,2%) e (NaOH, RSD = 1,5%) se mostraram estáveis durante este período de tempo.

Os índices de acidez dos solventes foram determinados utilizando o método ABNT NBR 14448 e, também, o método potenciométrico (MPT) proposto neste trabalho. As Figuras 18 e 19 mostram as curvas de titulação potenciométrica para ambos solventes, respectivamente, determinadas em titulação manual (à esquerda na figura) e utilizando o titulador Titrand 808 Metrohm (à direita na figura). A Tabela 3 mostra os valores dos índices de acidez dos solventes do método ABNT NBR 14448 e o MPT proposto neste trabalho.



**Figura 18.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método da ABNT NBR 14888 para o solvente de forma: (a) manual; (b) com o titulador Titrand 808 Metrohm.



**Figura 19.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método potenciométrico (MPT) proposto neste trabalho para o solvente de forma: (a) manual; (b) com o titulador Titrand 808 Metrohm.

**Tabela 3.** Quantidade de base, (em miligramas de KOH), necessária para titular 100 mL de solvente utilizado nos métodos da ABNT NBR 14448 e o MPT.

	MTP <sup>a</sup>	ABNT NBR 14448 <sup>a</sup>
Solvente	Água:etanol	Tolueno:isopropanol:água
Titulante		
KOH <sup>b</sup>	0,307 ± 0,031	0,655 ± 0,030
NaOH <sup>c</sup>	0,315 ± 0,005	0,667 ± 0,025
$t_{calc}$ <sup>d</sup>	0,51	0,61
$F_{calc}$ <sup>e</sup>	38,4	1,4

<sup>a</sup> Eletrodo Solvotrode preenchido com solução de LiCl 3,0 mol L<sup>-1</sup> em etanol em ambos métodos. Titulador Titrand 808 Metrohm.

<sup>b</sup>KOH: 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

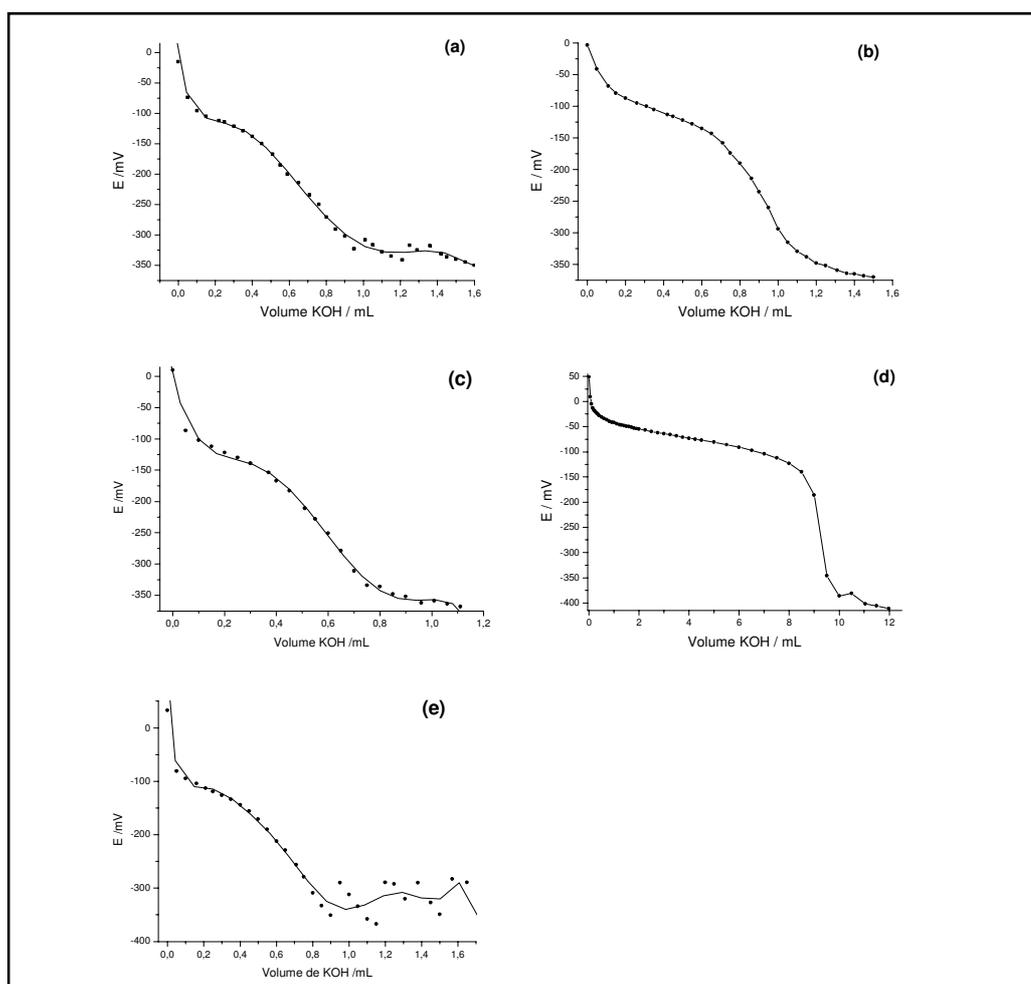
<sup>c</sup>NaOH : 0,02 mol L<sup>-1</sup>.

<sup>d</sup> $t$  de Student tabelado = 2,31 ( $n_1=n_2= 5$ ;  $\alpha=0,05$ ).

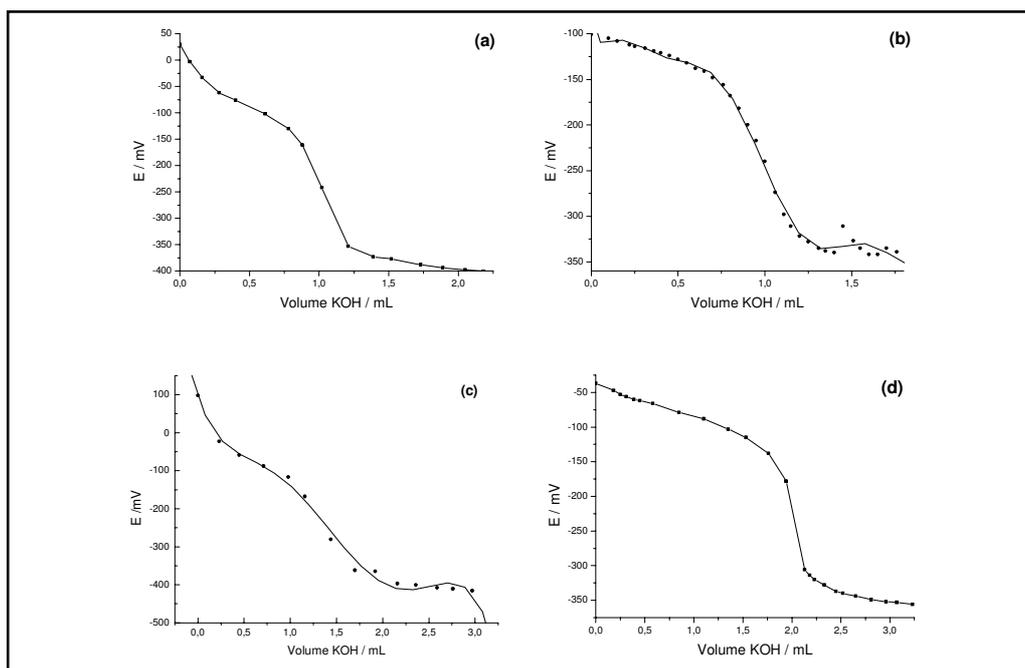
<sup>e</sup> $F$  tabelado = 6,39 ( $n_1=n_2= 5$ ;  $\alpha=0,05$ ).

Verifica-se que os valores obtidos são estatisticamente coincidentes e que a precisão é melhor quando solução de NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup> aquosa é utilizada como titulante, com o solvente água/etanol (1:1 v/v) para a amostra. Portanto, pode-se dizer que solução de hidróxido de sódio aquosa pode substituir solução de hidróxido de potássio em álcool isopropílico como titulante.

A Figura 20 mostra as curvas potenciométricas obtidas pelo método da ABNT NBR 14448 realizadas manualmente para os óleos refinados de soja, canola, girassol, linhaça e milho. A Figura 21 mostra as curvas potenciométricas obtidas pelo mesmo método, realizadas manualmente, para os biodieseis de milho, banha suína, mamona e soja.



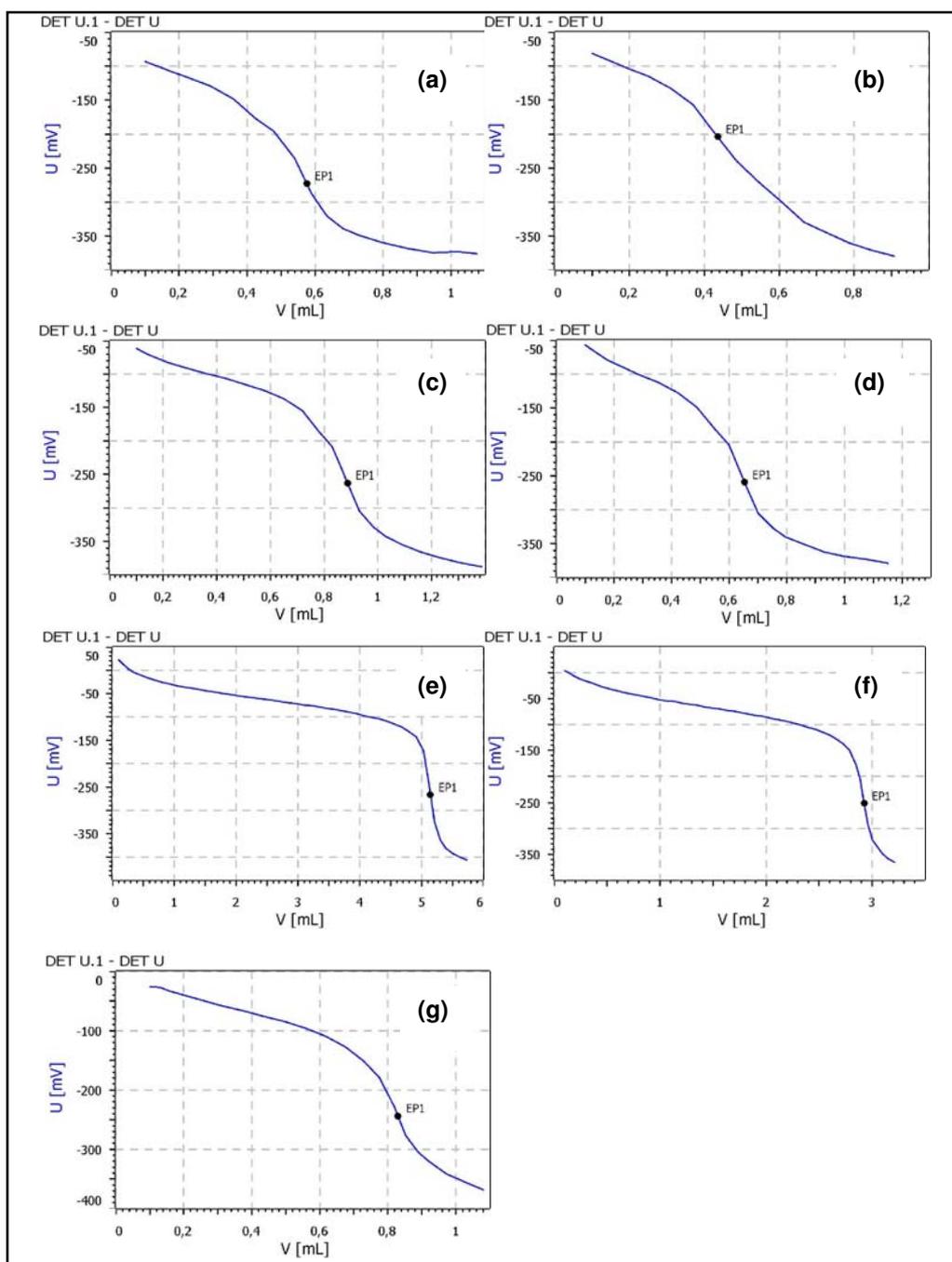
**Figura 20.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método da ABNT NBR 14448 de forma manual para os óleos refinados de: (a) soja, (b) canola, (c) girassol, (d) linhaça e (e) milho.



**Figura 21.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método da ABNT NBR 14448 de forma manual para os biodieseis de (a) soja, (b) milho, (c) banha suína e (d) mamona.

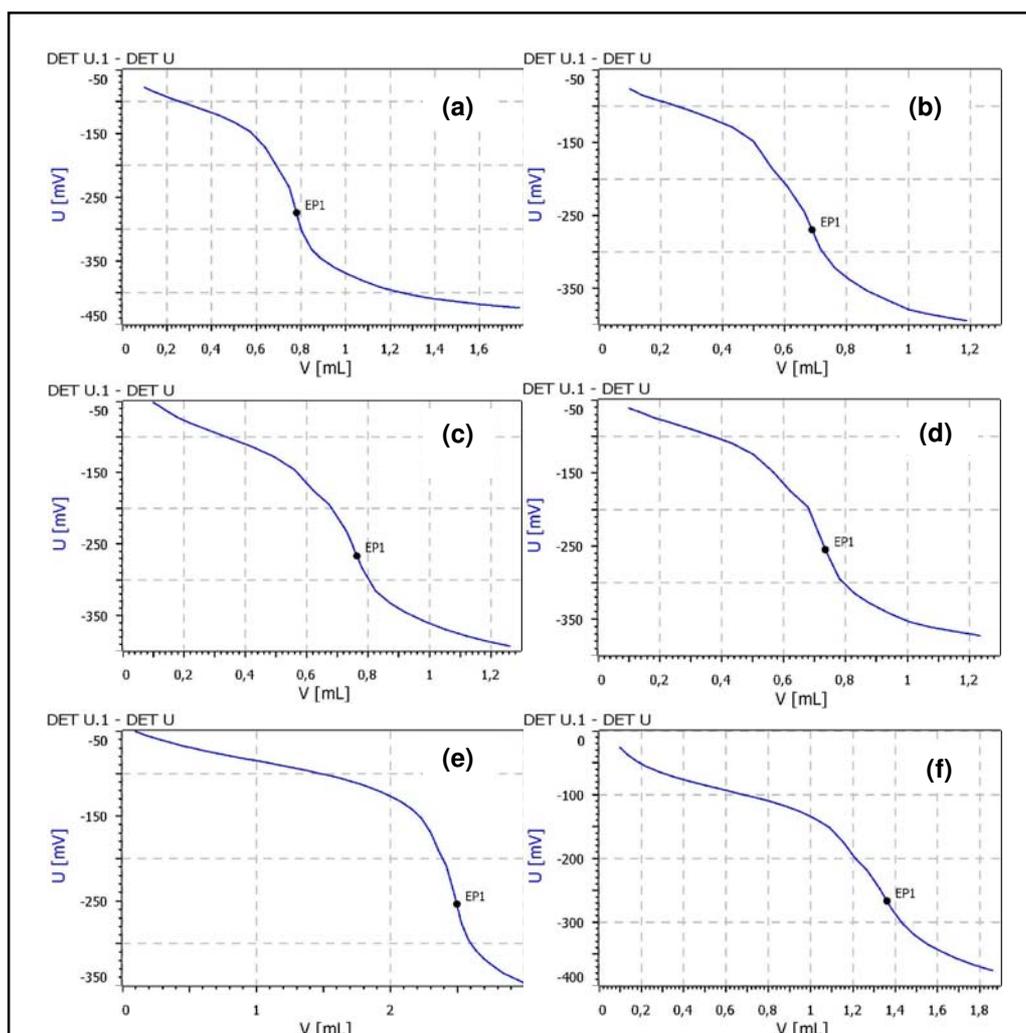
De acordo com as Figuras 20 e 21, algumas curvas de óleos e de biodiesel não apresentaram formato regular, como nos casos dos óleos de soja, de girassol, de linhaça, de milho e no de biodiesel de milho. Este comportamento irregular implica em dificuldade na determinação do ponto de final da titulação. Curvas não regulares são resultantes da instabilidade do eletrodo de vidro. Segundo Karlberg (1973) este comportamento é devido à desidratação da membrana do eletrodo. Como consequência, a análise tornou-se mais lenta devido ao maior tempo de resposta do eletrodo.

A Figura 22 mostra as curvas potenciométricas obtidas pelo método ABNT NBR 14448 utilizando o titulador automático Titrando 808, Metrohm para os óleos de soja, milho, canola, girassol, linhaça e mamona e para gordura suína.



**Figura 22.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método ABNT NBR 14448 utilizando o titulador Titrando 808, Metrohm para os óleos de: (a) soja, (b) milho, (c) canola, (d) girassol, (e) linhaça, (f) mamona e (g) banha suína.

A Figura 23 mostra as curvas potenciométricas obtidas pelo mesmo método, utilizando o titulador automático para os biodieseis de soja, milho, canola, girassol, mamona e banha suína.

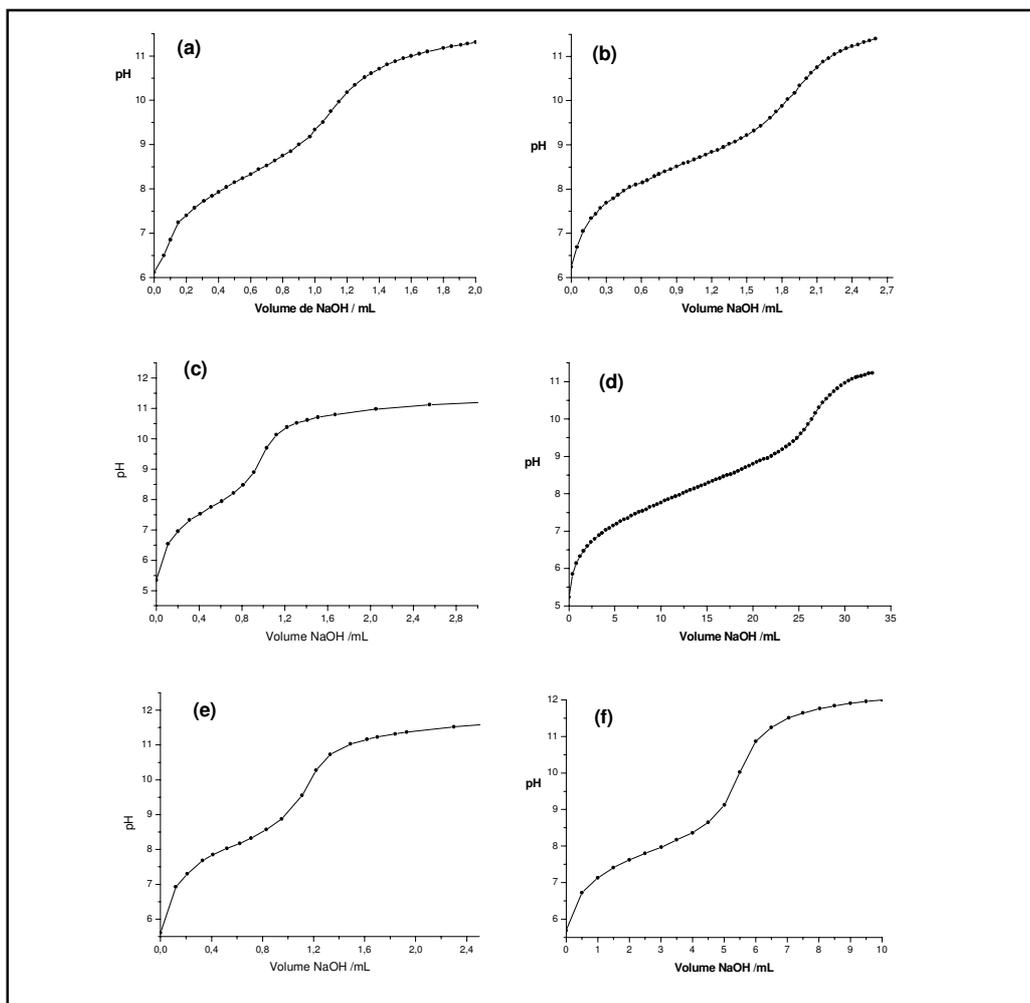


**Figura 23.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método ABNT NBR 14448 utilizando o titulador automático para os biodieseis de: (a) soja, (b) milho, (c) canola, (d) girassol, (e) mamona e (f) banha suína.

O uso do titulador automático possibilitou análises mais rápidas, o que conseqüentemente, minimiza o efeito da desidratação do eletrodo ao longo da titulação, por diminuir o tempo de permanência do mesmo no solvente orgânico.

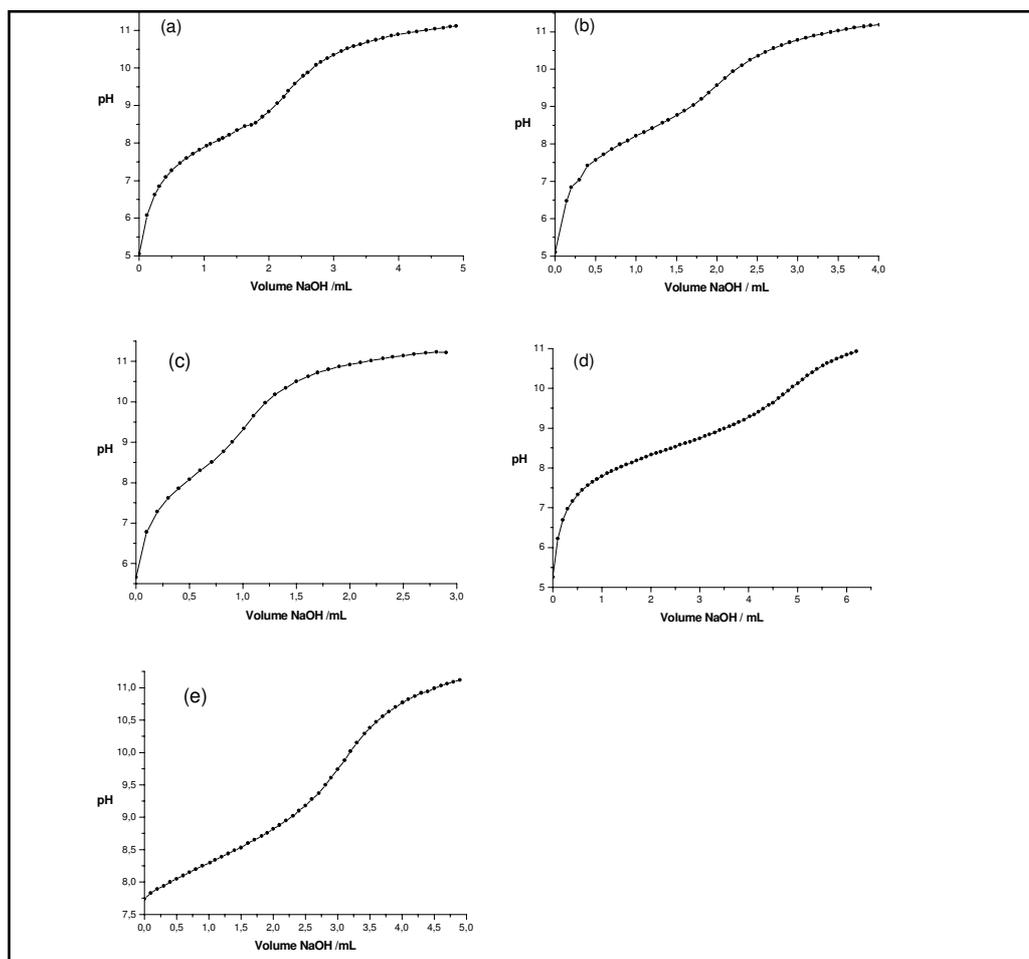
De modo geral, a execução do método da ABNT NBR 14448 é difícil devido ao uso de solventes tóxicos. Foi necessário o uso de sistema de exaustão muito eficiente e ambiente ventilado. Episódios de dores de cabeça no analista foram frequentes mesmo com o uso de equipamentos de proteção individual (EPIs). Outro inconveniente do método é com relação aos resíduos de solvente, os quais não podem ser eliminados no meio ambiente sem tratamento prévio. Neste trabalho, os resíduos foram armazenados em galões de 5 litros de capacidade, antes de serem encaminhados para tratamento, que consiste em incineração ou destilação pelo Instituto de Química da Unicamp.

A Figura 24 mostra as curvas potenciométricas obtidas pelo método MTP desenvolvido neste trabalho, realizadas manualmente para os óleos refinados de soja, canola, girassol, linhaça e milho e banha suína.



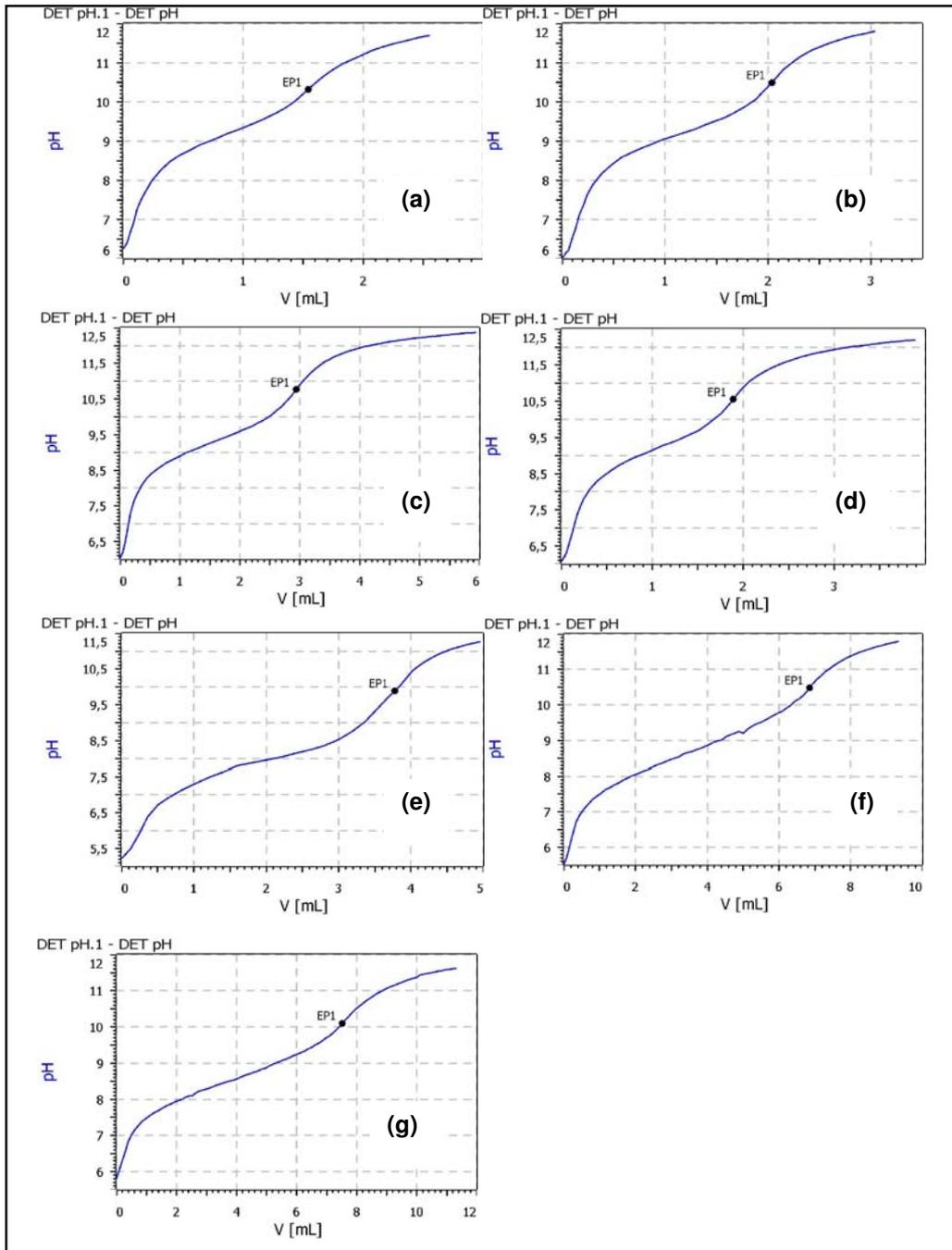
**Figura 24.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método MTP desenvolvido neste trabalho, realizadas ponto a ponto para os óleos refinados: (a) soja, (b) canola, (c) girassol, (d) linhaça, (e) milho e (f) banha suína.

A Figura 25 mostra as curvas potenciométricas obtidas pelo método MTP, realizadas manualmente, para os biodieseis de soja, canola, girassol, banha suína e milho.



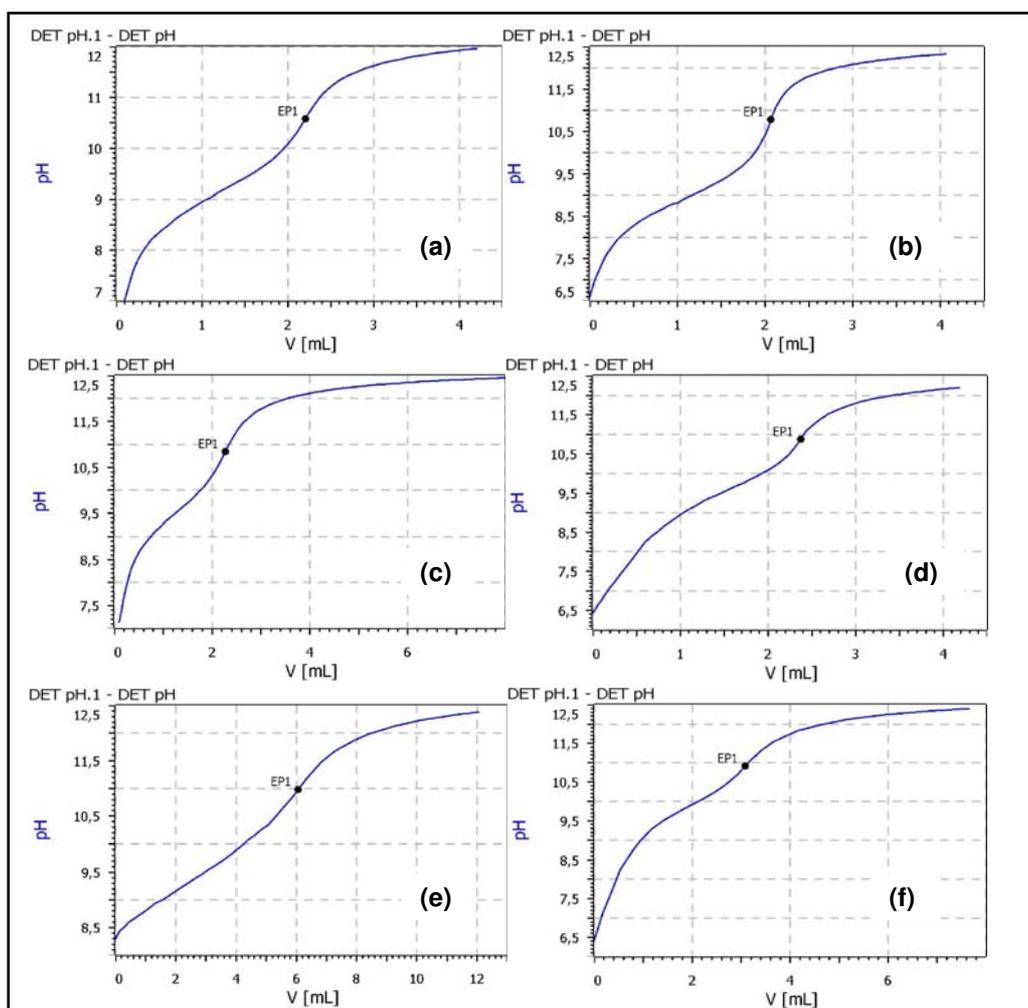
**Figura 25.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método MTP, realizadas manualmente, para os biodieseis de: (a) soja, (b) canola, (c) girassol, (d) banha suína, (e) milho.

De modo geral, as curvas potenciométricas, tanto para os óleos e gorduras quanto para os biodieseis apresentaram-se regulares durante a titulação, evidenciando menor desidratação da membrana do eletrodo de vidro. A Figura 26 mostra as curvas potenciométricas obtidas pelo método MTP utilizando o titulador automático 808 Titrand, Metrohm, para os óleos de soja, milho, canola, girassol, linhaça, mamona e banha suína.



**Figura 26.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método MTP utilizando o titulador automático 808 Titrandu, para os óleos: (a) soja, (b) milho, (c) canola, (d) girassol, (e) linhaça, (f) mamona e (g) banha suína.

A Figura 27 mostra as curvas potenciométricas obtidas pelo método MTP utilizando o titulador automático 808 Titrand, Metrohm, para os biodieseis de soja, milho, canola, girassol, mamona e banha suína.



**Figura 27.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método MTP utilizando o titulador automático 808 Titrand, Metrohm, para os biodieseis: (a) soja, (b) milho, (c) canola, (d) girassol, (e) mamona e (f) banha suína.

As curvas potenciométricas obtidas pelo método MTP apresentam inclinação menor devido à menor concentração do titulante. No entanto, este efeito

não dificultou a determinação do ponto de equivalência. A execução deste método é mais rápida e mais fácil do que o oficial, podendo ser realizada em bancada, devido à baixa toxicidade dos solventes utilizados.

A Tabela 4 mostra uma comparação dos resultados de índice de acidez obtidos pelos métodos da ABNT NBR 14888 (ABNT), da AOCS Cd 3d-63 (AOCS), e os alternativos método titulométrico com indicador visual (MIV) e método potenciométrico (MPT) para os óleos e gorduras.

**Tabela 4.** Resultados de índice de acidez obtidos pelos métodos da ABNT NBR 14888 (ABNT), da AOCS Cd 3d-63 (AOCS), e os alternativos método titulométrico com indicador visual (MIV) e método potenciométrico (MPT) para os óleos e gorduras (n=5).

	ABNT	RSD %	MPT	RSD %	AOCS	RSD %	MIV	RSD %
<b>Canola A*</b>	0,137±0,005	3,6	0,140±0,005	3,6	0,155±0,008	5,2	0,146±0,011	7,5
<b>Girassol A*</b>	0,083±0,005	6,0	0,080±0,004	5,0	0,092±0,005	5,4	0,077±0,003	3,9
<b>Linhaça A*</b>	1,655±0,041	2,5	1,611±0,028	1,7	1,689±0,048	2,8	1,738±0,031	1,8
<b>Milho A*</b>	0,084±0,013	15,5	0,085±0,005	5,9	0,119±0,010	8,4	0,089±0,010	11,2
<b>Soja A*</b>	0,077±0,008	10,4	0,084±0,002	2,4	0,073±0,005	6,8	0,079±0,002	2,5
<b>Banha Suína**</b>	0,434±0,008	1,8	0,420±0,007	1,7	0,470±0,034	7,2	0,427±0,015	3,5
<b>Canola B**</b>	0,142±0,004	2,8	0,152±0,002	1,3	0,152±0,009	5,9	0,156±0,005	3,2
<b>Girassol B**</b>	0,100±0,008	8,0	0,095±0,002	2,1	0,104±0,009	8,7	0,102±0,007	6,9
<b>Linhaça B**</b>	5,520±0,281	5,1	5,473±0,053	1,0	5,679±0,215	3,8	5,611±0,192	3,4
<b>Mamona**</b>	0,758±0,003	0,4	0,739±0,012	1,6	0,815±0,018	2,2	0,743±0,018	2,4
<b>Milho B**</b>	0,099±0,005	5,1	0,108±0,003	2,8	0,113±0,004	3,5	0,091±0,008	8,8
<b>Soja B**</b>	0,084±0,003	3,6	0,082±0,003	3,7	0,083±0,004	4,8	0,079±0,002	2,5
<b>RSD % médio</b>		<b>5,4</b>		<b>2,7</b>		<b>5,4</b>		<b>4,8</b>

\* Determinação potenciométrica realizada manualmente.

\*\* Determinação potenciométrica realizada automaticamente.

Esses resultados foram tratados estatisticamente aplicando os testes *t* de Student e *F* de Snedecor. A Tabela 5 mostra os resultados do teste *F* obtidos ao comparar os quatro métodos entre si, dois a dois.

**Tabela 5.** Comparação dos resultados dos quatro métodos analisados usando o teste *F* para os óleos e gorduras determinados manual e automaticamente (n=5).

	<b>Valor Calculado de <i>F</i><sup>a</sup></b>					
	<b>ABNT vs MPT</b>	<b>ABNT vs AOCS</b>	<b>ABNT vs MIV</b>	<b>MPT vs AOCS</b>	<b>MPT vs MIV</b>	<b>AOCS vs MIV</b>
<b>Canola A*</b>	1,0	2,6	4,9	2,6	4,9	1,9
<b>Girassol A*</b>	1,6	1,0	2,8	1,6	1,8	2,8
<b>Linhaça A*</b>	2,1	1,4	1,7	2,9	1,2	2,4
<b>Milho A*</b>	6,8	1,7	1,7	4,0	4,0	1,0
<b>Soja A*</b>	16,0	2,6	16,0	6,3	1,0	6,3
<b>Banha Suína**</b>	1,3	18,1	3,5	23,6	4,6	5,1
<b>Canola B**</b>	4,0	5,1	1,6	20,3	6,3	3,2
<b>Girassol B**</b>	16,0	1,3	1,3	20,3	12,3	1,7
<b>Linhaça B**</b>	28,1	1,7	2,1	16,5	13,1	1,3
<b>Mamona **</b>	16,0	36,0	36,0	2,3	2,3	1,0
<b>Milho B**</b>	2,8	1,6	2,6	1,8	7,1	4,0
<b>Soja B**</b>	1,0	1,8	2,3	1,8	2,3	4,0
<b>F calculado médio</b>	<b>8,1</b>	<b>6,2</b>	<b>6,4</b>	<b>8,7</b>	<b>5,1</b>	<b>2,9</b>

<sup>a</sup>*F* tabelado = 6,39 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,05$ ); *F* tabelado = 16 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,01$ ).

\* Determinação potenciométrica realizada manualmente.

\*\* Determinação potenciométrica realizada automaticamente.

De acordo com os valores de *F* calculado descritos na Tabela 5, observa-se que em alguns casos há diferenças significativas a um nível de 95% de confiança, como na comparação entre o método ABNT NBR 14448 e o método MPT, para os

óleos de soja A, milho A, girassol B, linhaça B e mamona. No entanto, observando o valor médio de  $F$  calculado (8,1) verifica-se concordância para o nível de confiança de 99%.

Algumas diferenças também foram observadas na comparação entre os métodos ABNT NBR e AOCS Cd 3d-63, para a banha suína e para o óleo de mamona. No entanto, se for levado em conta o valor de  $F$  calculado médio (6,2), observa-se que estes dois métodos apresentam a mesma precisão ao nível de 95% de confiança.

Entre os métodos ABNT NBR 14448 e MIV foram observadas apenas duas diferenças significativas: para os óleos de soja A e mamona. O valor de  $F$  calculado médio (6,4) indica a mesma precisão para os dois métodos ao nível de 95% de confiança.

Na comparação entre os métodos MPT e AOCS Cd 3d-63 foram observadas várias diferenças significativas ao nível de 95% de confiança. Como pode ser observada, estas diferenças aconteceram para a banha suína, óleo de canola B, óleo de girassol B e óleo de linhaça B. Contudo, o  $F$  calculado médio mostra a mesma precisão dos métodos ao nível de 99% de confiança.

A comparação entre os métodos MPT e MIV indica diferenças significativas ao nível de 95% de confiança para os óleos de girassol B, linhaça B e milho B. No entanto, o valor de  $F$  calculado médio (5,1) mostra mesma precisão para os métodos ao nível de 95% de confiança.

Entre os métodos AOCS Cd 3d-63 e MIV não se observa diferenças significativas ao nível de 95% de confiança.

Pode-se argumentar que as discordâncias indicadas pelo teste  $F$  de Snedecor ocorrem devido à melhor precisão dos métodos MIV e MTP propostos neste trabalho em relação aos oficiais ABNT NBR 14448 e AOCS Cd 3d-63. No caso da comparação entre MPT e MIV verificam-se pequenas diferenças na precisão em três casos, para nível de confiança de 95%, e total concordância em nível de confiança de 99%. Pode-se atribuir as três discordâncias à 95% de nível de confiança à melhor precisão do método MPT, já que é difícil detectar a viragem do indicador no procedimento MIV.

Tanto o método oficial da AOCS Cd 3d-63 quanto o método MIV apresentam a tendência de ter baixa precisão devido à dificuldade na visualização do momento da viragem do indicador. Este efeito é maior quanto mais colorida for a amostra, levando à erros sistemáticos.

O uso do titulador permitiu titulações mais rápidas, e como consequência, mais precisas devido à menor exposição da amostra a ser titulada ao ar. Uma exposição prolongada da amostra ao ar promove a absorção de dióxido de carbono, que leva a um aumento do índice de acidez da amostra. Dessa forma, a variação no tempo da titulação conduz à flutuação dos resultados obtidos, levando à resultados menos precisos.

Aos resultados dos índices de acidez determinados pelos quatro métodos analisados aplicou-se o teste *t* de Student para avaliar a concordância entre dois conjuntos de medidas. Os resultados deste teste estão descritos na Tabela 6.

De acordo com a Tabela 6, a comparação entre os métodos potenciométricos ABNT NBR 14448 e MPT apresentaram algumas diferenças significativas, como as observadas para os óleos de banha suína, canola B, mamona e milho B. No entanto, como também observado, o valor de *t* calculado médio (1,8) mostra que não há diferença significativa entre as médias dos métodos analisados ao nível de 95% de confiança.

Entre os métodos ABNT NBR 14448 e AOCS Cd 3d-63 foram observadas diferenças significativas para os óleos de milho A, canola A, girassol A, mamona e milho B. Apesar do grande número de diferenças, o valor de *t* calculado médio de 2,4 mostra semelhança entre as médias ao nível de 99% de confiança entre estes métodos. Este maior nível de confiança mostra, de modo geral, que o método AOCS Cd 3d-63 apresentou maiores valores de índice de acidez em relação ao método da ABNT NBR 14448. Este efeito mostra uma provável existência de erro sistemático para o método AOCS Cd 3d-63.

Na comparação entre os métodos ABNT NBR 14448 e MIV foram observadas diferenças nas comparações para os óleos de linhaça A, canola B e soja B. O valor de *t* calculado médio de 1,7 mostra que há tendência para concordância geral entre os resultados obtidos em nível de confiança de 95%.

**Tabela 6.** Comparação dos resultados dos quatro métodos analisados usando o teste *t* de Student para os óleos e gorduras determinados manual e automaticamente (n=5).

Valor Calculado de $t^b$						
	ABNT vs MPT	ABNT vs AOCS	ABNT vs MIV	MPT vs AOCS	MPT vs MIV	AOCS vs MIV
<b>Canola A*</b>	0,8	3,8	1,5	3,2	1,0	1,3
<b>Girassol A*</b>	0,9	2,5	2,1	3,7	1,2	5,1
<b>Linhaça A*</b>	1,8	1,1	3,2	2,8	6,1	1,7
<b>Milho A*</b>	0,1	4,3	0,6	6,1	0,7	4,2
<b>Soja A*</b>	1,7	0,8	0,5	4,1	3,5	2,2
<b>Banha Suína**</b>	2,6	2,1	0,8	2,9	0,8	2,3
<b>Canola B**</b>	4,5	2,0	4,4	0,0	1,5	0,8
<b>Girassol B**</b>	1,2	0,7	0,4	2,0	1,9	0,4
<b>Linhaça B**</b>	0,3	0,9	0,5	1,9	1,4	0,5
<b>Mamona **</b>	3,1	6,2	1,6	7,0	0,4	5,7
<b>Milho B**</b>	3,1	4,4	1,7	2,0	4,0	4,9
<b>Soja B**</b>	0,9	0,4	2,8	0,4	1,7	1,8
<b><i>t</i> calculado médio</b>	1,8	2,4	1,7	3,0	2,0	2,6

<sup>b</sup>*t* tabelado = 2,3 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,05$ ); *t* tabelado = 3,36 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,01$ ).

\* Determinação potenciométrica realizada manualmente.

\*\* Determinação potenciométrica realizada automaticamente.

Novamente a possível existência de erros sistemáticos é observada na comparação entre os métodos MPT e AOCS Cd 3d-63, pois observam-se diferenças significativas ao nível de 95% de confiança para os óleos de soja A, milho A, canola A, girassol A, linhaça A, banha suína e mamona. Esse efeito pode ser observado através do valor de *t* calculado médio (3,0), um pouco maior do que o tabelado. No entanto, tal valor de *t* é aceito ao nível de 99 % de confiança.

Na comparação entre os métodos MPT e MIV, desenvolvidos neste trabalho, foram observadas diferenças significativas na comparação entre os óleos de soja A, linhaça A e milho B. Porém, não foi observada diferença ao nível de 95% através do valor de *t* calculado médio.

Os métodos que utilizam indicador visual para a determinação do ponto final da titulação AOCS Cd 3d-63 e MIV apresentaram diferenças para os óleos de soja A, milho A, girassol A, mamona A e milho B. Essas diferenças contribuíram para um valor de *t* calculado médio de 2,6, que mostra semelhança ao nível de 99% de confiança.

A Tabela 7 mostra uma comparação dos resultados de índice de acidez obtidos pelos métodos da ABNT NBR 14888 (ABNT), da AOCS Cd 3d-63 (AOCS), e os alternativos titulométricos com indicador visual (MIV) e método potenciométrico (MPT) para os biodieseis.

**Tabela 7.** Resultados de índice de acidez, obtidos pelos métodos da ABNT NBR 14888 (ABNT), da AOCS Cd 3d-63 (AOCS), e os alternativos titulométricos com indicador visual (MIV) método potenciométrico (MPT) para os biodieseis (n=5).

	<b>ABNT</b>	<b>RSD %</b>	<b>MPT</b>	<b>RSD %</b>	<b>AOCS</b>	<b>RSD %</b>	<b>MIV</b>	<b>RSD %</b>
<b>Banha Suína A*</b>	0,358±0,005	1,4	0,357±0,013	3,6	0,398±0,024	6,0	0,374±0,019	5,1
<b>Mamona A*</b>	0,498±0,021	4,2	0,484±0,013	2,7	0,524±0,025	4,8	0,487±0,009	1,8
<b>Milho A*</b>	0,154±0,014	9,1	0,157±0,008	5,1	0,167±0,010	6,0	0,169±0,004	2,4
<b>Soja A*</b>	0,257±0,008	3,1	0,248±0,012	4,8	0,270±0,011	4,1	0,254±0,010	3,9
<b>Banha Suína B**</b>	0,196±0,006	3,1	0,190±0,002	1,1	0,223±0,005	2,2	0,205±0,003	1,5
<b>Canola **</b>	0,133±0,004	3,0	0,132±0,002	1,5	0,135±0,006	4,4	0,139±0,006	4,3
<b>Girassol B**</b>	0,125±0,004	3,2	0,136±0,002	1,5	0,146±0,002	1,4	0,139±0,004	2,9
<b>Mamona B**</b>	0,370±0,015	4,1	0,384±0,005	1,3	0,367±0,007	1,9	0,412±0,007	1,7
<b>Milho B**</b>	0,116±0,002	1,7	0,115±0,002	1,7	0,130±0,003	2,3	0,129±0,004	3,1
<b>Soja B**</b>	0,135±0,005	3,7	0,130±0,001	0,8	0,134±0,006	4,5	0,132±0,002	1,5
<b>RSD % médio</b>		<b>3,7</b>		<b>2,4</b>		<b>3,8</b>		<b>2,8</b>

\* Determinação potenciométrica realizada manualmente.

\*\* Determinação potenciométrica realizada automaticamente.

Esses resultados foram tratados estatisticamente aplicando os testes *t* de Student e *F* de Snedecor. A Tabela 8 mostra os resultados do teste *F* aplicado na comparação entre os quatro métodos dois a dois.

**Tabela 8.** Comparação dos resultados dos quatro métodos analisados usando o teste *F* para os biodieseis determinados manual e automaticamente (n=5).

Valor Calculado de $F^a$						
	ABNT vs MPT	ABNT vs AOCS	ABNT vs MIV	MPT vs AOCS	MPT vs MIV	AOCS vs MIV
<b>Banha Suína A*</b>	6,8	23,0	14,4	3,4	2,1	1,6
<b>Mamona A*</b>	2,6	1,4	5,4	3,7	2,1	7,7
<b>Milho A*</b>	3,1	2,0	12,3	1,6	4,0	6,3
<b>Soja A*</b>	2,3	1,9	1,6	1,2	1,4	1,2
<b>Banha Suína B**</b>	9,0	1,4	4,0	6,3	2,3	2,8
<b>Canola **</b>	4,0	2,3	2,3	9,0	9,0	1,0
<b>Girassol B**</b>	4,0	4,0	1,0	1,0	4,0	4,0
<b>Mamona B**</b>	9,0	4,6	4,6	2,0	2,0	1,0
<b>Milho B**</b>	1,0	2,3	4,0	2,3	4,0	1,8
<b>Soja B**</b>	25,0	1,4	6,3	36,0	4,0	9,0
<b>F calculado médio</b>	<b>6,7</b>	<b>4,4</b>	<b>5,6</b>	<b>6,7</b>	<b>3,5</b>	<b>3,6</b>

<sup>a</sup>*F* tabelado = 6,39 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,05$ ); *F* tabelado = 16 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,01$ ).

A comparação entre os métodos ABNT NBR 14448 e MPT apresentaram diferenças significativas para os biodieseis de banha suína A, soja B, banha suína B e mamona B. Tais diferenças levaram a um valor de *F* calculado médio de 6,7. Este valor mostra que há concordância geral na precisão entre os métodos analisados ao nível de 99% de confiança. Este resultado mostra uma melhor precisão do método MPT em relação ao oficial ABNT NBR 14448.

Entre os métodos ABNT NBR 14448 e AOCS Cd 3d-63 foi observada apenas uma diferença significativa, para o biodiesel de banha suína A ao nível de 99 % de confiança. No entanto, o valor de  $F$  calculado médio de 4,4 mostra que, de modo geral, não há diferença estatística ao nível de 95% de confiança entre os métodos.

Para a comparação entre os métodos ABNT NBR 14448 e MIV foram observadas diferenças, ao nível de 95% de confiança, para os biodieseis de banha suína A e milho A. Esses resultados levaram ao valor de  $F$  calculado médio (5,6), mostrando que os métodos são semelhantes em termos de precisão neste nível de confiança.

As diferenças encontradas para os biodieseis de soja B e canola na comparação entre os métodos MPT e AOCS Cd 3d-63 levou a um valor de  $F$  calculado médio de 6,7, valor que mostra que a precisão entre os métodos são muito próximas ao nível de 95% de confiança.

Na comparação entre os métodos MPT e MIV verifica-se apenas uma diferença estatística ao nível de 95% de confiança, para o biodiesel de canola. No entanto, o valor de  $F$  calculado médio de 3,5 mostra que a precisão entre os métodos são semelhantes neste nível de confiança. Este mesmo resultado foi observado na comparação entre os métodos AOCS Cd 3d-63 e MIV, que apresentou diferença apenas para os biodieseis de mamona A e soja B.

A Tabela 9 mostra os resultados do teste  $t$  de Student para os índices de acidez dos biodieseis analisados pelos quatro métodos descritos.

**Tabela 9.** Comparação dos resultados dos quatro métodos analisados usando o teste *t* de Student para os óleos e gorduras determinados manual e automaticamente (n=5).

	Valor Calculado de <i>t</i> <sup>b</sup>					
	ABNT vs MPT	ABNT vs AOCS	ABNT vs MIV	MPT vs AOCS	MPT vs MIV	AOCS vs MIV
<b>Banha Suína A*</b>	0,1	3,3	1,6	3,0	1,5	1,6
<b>Mamona A*</b>	1,1	1,6	1,0	2,8	0,4	2,8
<b>Milho A*</b>	0,4	1,5	2,1	1,6	2,7	0,4
<b>Soja A*</b>	1,2	1,9	0,5	2,7	0,8	2,2
<b>Banha Suína B**</b>	1,9	6,9	2,7	12,3	8,3	6,2
<b>Canola **</b>	0,4	0,6	1,7	0,9	2,2	0,9
<b>Girassol B**</b>	4,9	9,4	4,9	7,1	1,3	3,1
<b>Mamona B**</b>	1,8	0,4	5,1	4,0	6,5	9,1
<b>Milho B**</b>	0,7	7,8	5,8	8,3	6,3	0,4
<b>Soja B**</b>	2,0	0,3	1,1	1,3	1,8	0,6
<b><i>t</i> calculado médio</b>	<b>1,5</b>	<b>3,4</b>	<b>2,7</b>	<b>4,4</b>	<b>3,2</b>	<b>2,7</b>

<sup>b</sup>*t* tabelado = 2,3 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,05$ ); *t* tabelado = 3,36 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,01$ ).

Segundo a Tabela 9, ocorreu diferença estatística, ao nível de 99% de confiança, entre os métodos ABNT NBR 14448 e MPT para o biodiesel de girassol B. No entanto o valor de *t* calculado médio (1,5) mostra tendência a não haver diferença entre os resultados dos métodos analisados ao nível de 95% de confiança.

Na comparação entre os métodos oficiais ABNT NBR 14888 e AOCS Cd 3d-63 observa-se diferenças significativas, ao nível de 95% de confiança, para o biodiesel de banha suína A, e ao nível de confiança de 99%, para os biodieseis de milho B, girassol B e banha suína B. Este resultados mostram a possível existência de erro sistemático no método da AOCS Cd 3d-63 por apresentar

maiores índices de acidez devido à coloração da amostra. Esta tendência pode ser vista através do valor médio de  $t$  calculado, 3,4.

Esta tendência de maiores índices de acidez também pode ser observada na comparação entre os métodos ABNT NBR 14888 e MIV, que apresentou diferenças significativas, ao nível de 95% para o biodiesel de banha suína B, e ao nível de 99%, para os biodieseis de milho B, girassol B e mamona B, que através do  $t$  calculado médio obteve um valor igual a 2,7, mostrando que os métodos apresentam pequena diferença significativa ao nível de 95% de confiança, porém sendo concordantes em nível de 99%.

Resultado igual é visto na comparação entre os métodos MPT e AOCS Cd 3d-63, que além dos biodieseis de banha suína B, milho B, girassol B e mamona B (todos ao nível de 99% de significância), apresentou diferenças estatísticas, ao nível de 95%, para os biodieseis de banha suína A, mamona A e soja A. O valor de  $t$  calculado médio foi de 4,4, mostrando pequena diferença significativa ao nível de 99% de confiança.

Entre os métodos MPT e MIV também houve diferenças significativas ao nível de 95% para o biodiesel de milho A e ao nível de 99% de confiança para os biodieseis de milho B, banha suína B e mamona B. Incluindo estas diferenças, o valor de  $t$  calculado médio foi de 3,2, o que novamente mostra uma possível existência de erros sistemáticos devido a coloração de algumas amostras.

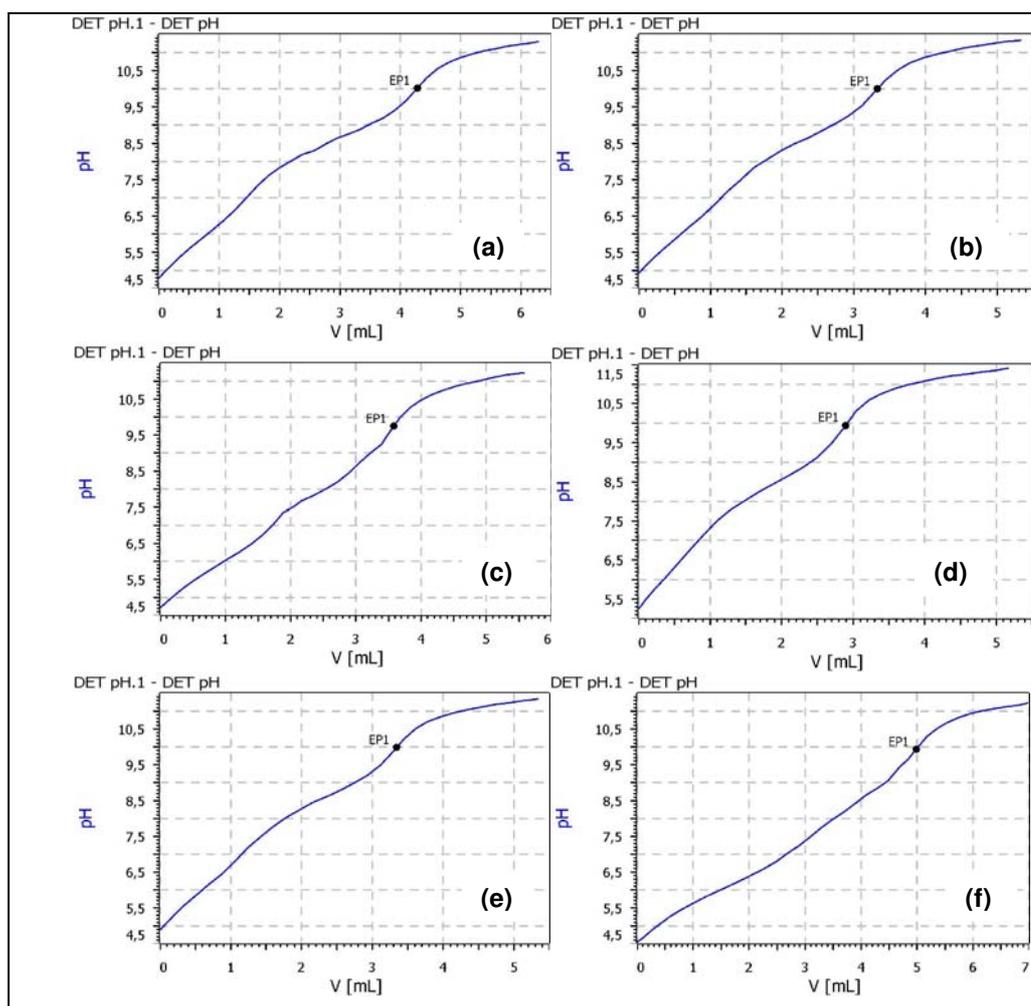
Diferenças significativas também foram observadas na comparação entre os métodos titulométricos AOCS Cd 3d-63 e MIV para os biodieseis de mamona A e girassol B (ao nível de 95% de confiança) e para os biodieseis de banha suína B e mamona B (ao nível de 99% de confiança), que conferiu um valor de  $t$  calculado médio de 2,7 que indica tendência à concordância em nível de 99%.

Para os métodos que utilizam indicador visual para a detecção do ponto final da titulação, a cor amarela das amostras resulta em uma cor derivada, a qual não é a rósea característica da fenolftaleína, mas o alaranjado, fato que dificulta a determinação do ponto final da titulação pelo analista, levando à erros sistemáticos. Por isso, estes métodos geralmente apresentam valores de índice de acidez maior que os métodos potenciométricos.

Osawa e Gonçalves, 2006, numa avaliação do método da AOCS Ca 5a-40, na determinação do índice de acidez de vários óleos vegetais, que utiliza indicador fenolftaleína para a detecção do ponto final da titulação, obtiveram coeficiente de variação entre 0,3 a 105,8%, indicando falta de repetibilidade na titulação com indicador.

Com o objetivo de comparação com o eletrodo Solvotrode, Metrohm, testou-se o eletrodo de vidro Ecotrode Plus Metrohm, com eletrólito interno constituído por KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>, aplicando-o no método MPT desenvolvido neste trabalho, para a determinação do índice de acidez de biodiesel. A Figura 28 mostra as curvas potenciométricas obtidas com o eletrodo Ecotrode Plus Metrohm aplicado ao método MPT para os biodieseis de soja, milho, canola, girassol, mamona e banha suína.

Os resultados dos índices de acidez dos biodieseis de soja, milho, canola, girassol, mamona e banha suína determinados com o eletrodo Ecotrode Plus Metrohm (KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>), através do método MPT, foram comparados com os resultados dos índices de acidez obtidos pelo método da ABNT NBR 14448 utilizando o eletrodo Solvotrode (LiCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>). Esses dados foram tratados estatisticamente usando o teste pareado *t* de Student e o *F* de Snedecor. Os resultados são mostrados na Tabela 10.



**Figura 28.** Curvas potenciométricas obtidas com o eletrodo Ecotrode Plus Metrohm ( $KCl\ 3,0\ mol\ L^{-1}$ ) com o método MPT para os biodieseis de: (a) soja; (b) milho; (c) canola; (d) girassol; (e) mamona; (f) banha suína.

**Tabela 10.** Resultados dos índices de acidez dos biodieseis analisados com o uso do eletrodo Ecotrode Plus Metrohm (KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) através do método MPT e comparados com os resultados dos índices de acidez obtidos pelo método da ABNT NBR 14448 utilizando o eletrodo Solvotrode (LiCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>); análise estatística através do teste pareado *t* de Student e do *F* de Snedecor (n=5).

	ABNT	RSD %	KCl	RSD %	<i>F</i> <sub>calc</sub> <sup>a</sup>	<i>t</i> <sub>calc</sub> <sup>b</sup>
<b>Banha Suína</b>	0,287±0,010	3,5	0,275±0,006	2,2	2,8	2,1
<b>Canola</b>	0,158±0,004	2,5	0,153±0,002	1,3	4,0	2,2
<b>Girassol</b>	0,177±0,008	4,5	0,176±0,004	2,3	4,0	0,2
<b>Mamona</b>	0,370±0,005	1,4	0,383±0,003	0,8	4,8	2,2
<b>Milho</b>	0,163±0,004	2,5	0,159±0,001	0,6	16,0	1,9
<b>Soja</b>	0,237±0,007	3,0	0,235±0,002	0,9	12,3	0,6
<b>RSD % médio</b>		<b>2,9</b>		<b>1,4</b>	<b>7,3</b>	<b>1,5</b>

<sup>a</sup>*F* tabelado = 6,39 (n<sub>1</sub> = n<sub>2</sub> = 5; α = 0,05); *F* tabelado = 16 (n<sub>1</sub> = n<sub>2</sub> = 5; α = 0,01).

<sup>b</sup>*t* tabelado = 2,3 (n<sub>1</sub> = n<sub>2</sub> = 5; α = 0,05); *t* tabelado = 3,36 (n<sub>1</sub> = n<sub>2</sub> = 5; α = 0,01).

De acordo com a Tabela 10, os resultados dos índices de acidez determinados utilizando o eletrodo Ecotrode Plus Metrohm (KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) são coerentes com os resultados dos índices de acidez obtidos pelo método da ABNT NBR 14448 utilizando o eletrodo Solvotrode (LiCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>). Através do teste estatístico *F* de Snedecor, não foram observadas diferenças estatísticas ao nível de 95% de confiança, com exceção para os biodieseis de soja e milho, os quais são estatisticamente semelhantes ao nível de 99% de confiança. No entanto, o valor de *F* calculado médio foi de 7,3.

Para o teste estatístico *t* de Student, não foram encontradas diferenças estatísticas ao nível de 95%.

Além dos riscos que o uso dos solventes indicados no método ABNT NBR 14448 apresentam, é importante levar em conta o custo dos mesmos além do das bases. A Tabela 11 mostra o custo aproximado dos solventes e reagentes

utilizados nos diversos métodos aplicados neste trabalho de índice de acidez, cotados em fevereiro de 2010 numa empresa nacional.

**Tabela 11.** Valores de cada reagente e solvente utilizado na determinação do índice de acidez utilizados neste trabalho.

Reagente / Solvente	Valor (R\$)
Álcool Isopropílico (1 L)	19,70
Tolueno (1 L)	17,00
Álcool Etilico 99,5% (1 L)	11,20
Hidróxido de Potássio Lentilhas PA (1 kg)	36,20
Hidróxido de Sódio Micro Pérolas PA (1 kg)	19,80

Com relação aos métodos da ABNT NBR 14448 e da AOCS Cd 3d-63, o valor de 1 L da mistura de solventes álcool isopropílico e tolueno (1:1 v/v) será em torno de R\$ 18,40 e 1L de solução de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> terá um valor em torno de R\$ 19,90. Considerando que uma empresa realize a determinação do índice de acidez em triplicata acompanhada de uma prova em branco, o custo de uma análise seria em torno de R\$ 9,20 no que concerne ao custo dos solventes.

Com relação aos métodos titulométricos tanto com indicador visual como com potenciométrico, propostos neste trabalho, o custo de 1 L de solvente será em torno de R\$ 5,60 e 1 L de solução de NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup> terá um valor próximo a R\$ 0,03. Novamente considerando que uma empresa realize a determinação do índice de acidez em triplicata acompanhada de uma prova em branco, o custo de uma análise, em termos de solventes, seria em torno de R\$ 1,70. Isso corresponde a aproximadamente 18,3%, ou seja, uma redução de aproximadamente 82% dos custos despendidos com solventes pelo método da ABNT NBR 14448 para a determinação do índice de acidez de óleos e gorduras e biodiesel.

Além do mais, deve-se levar em consideração a quantidade de resíduos gerados e seu tratamento. Em relação aos métodos ABNT NBR 14448 e da AOCS Cd 3d-63, se levar em conta o exemplo citado anteriormente, ou seja, a quantidade de resíduos gerados na análise de uma amostra em triplicata e acompanhada de uma prova de branco, irá gerar em torno de 500 mL de resíduo. E mais, a empresa ainda terá um gasto adicional para o tratamento deste resíduo, uma vez que necessita de cuidado quanto ao armazenamento e quanto à incineração. No que se refere aos métodos titulométricos, seja com indicador visual seja o método potenciométrico, propostos neste trabalho, serão gerados em torno de 300 mL de resíduo de caráter pouco poluente. Isso corresponde a uma redução de 40% no volume de resíduo gerado, isto sem levar em conta o tipo de resíduo.

Vale ressaltar que a ANP e a ANVISA limitam o índice de acidez de biodiesel e de óleos e gorduras em 0,5 mg KOH por grama de amostra e 0,3 g de ácido oléico por 100g de óleo refinado. Isso mostra que, de acordo com as recomendações, não há necessidade de uma análise muito exata. Portanto, todos os métodos aqui estudados são adequados para a determinação do índice de acidez deste tipo de amostra.

A escolha de um determinado método deve levar em conta os recursos existentes no laboratório e o interesse específico na análise. No entanto, de acordo com os resultados de índice de acidez obtidos pelos métodos MPT e TIV, desenvolvidos neste trabalho, é possível obter resultados de alta qualidade em relação aos métodos oficiais adotados, tanto para a análise de óleos e gorduras quanto de biodiesel. Estes métodos alternativos além de possibilitarem melhores resultados em termos de precisão, apresentam as vantagens de serem menos tóxicos e de menor custo.

## 4.2 Índice de Iodo

Devido ao alto custo, à pouca disponibilidade e à toxicidade do tetracloreto de carbono, foram testados hexano e clorofórmio como substitutos na determinação do índice de iodo das amostras de óleos e biodieseis, segundo o método EN 14111. A Tabela 12 mostra os resultados obtidos na determinação do índice de iodo dos biodieseis de soja, de milho e de banha suína utilizando os solventes tetracloreto de carbono, hexano e clorofórmio.

**Tabela 12.** Índice de iodo (g de iodo por 100 g de amostra) dos biodieseis analisados usando o método EN 14111 com diferentes solventes: tetracloreto de carbono, clorofórmio e hexano.

	<b>CCl<sub>4</sub></b>	<b>RSD%</b>	<b>CCl<sub>3</sub>H</b>	<b>RSD%</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub></b>	<b>RSD%</b>
<b>Soja</b>	129,8±0,6	0,5	129,6±0,6	0,5	130,1±0,7	0,6
<b>Milho</b>	114,1±0,5	0,4	113,5±1,0	0,9	114,5±1,0	0,9
<b>Banha Suína</b>	58,6±0,5	0,9	57,8±0,5	0,9	58,2±0,6	1,0
<b>RSD % médio</b>		<b>0,6</b>		<b>0,8</b>		<b>0,8</b>

Observa-se coerência entre os resultados de índice de iodo dos três biodieseis analisados com os diferentes solventes. Esses resultados foram comparados através dos testes estatísticos *F* de Snedecor (Tabela 13) e *t* de Student pareado (Tabela 14).

**Tabela 13.** Comparação dos resultados dos três solventes analisados usando o teste  $F$  para os biodieseis de soja, de milho e de banha suína ( $n=5$ ).

	Valor Calculado de $F^a$		
	$CCl_4$ vs $CCl_3H$	$CCl_4$ vs $C_6H_{12}$	$CCl_3H$ vs $C_6H_{12}$
<b>Soja</b>	1,0	1,4	1,4
<b>Milho</b>	4,0	4,0	1,0
<b>Banha Suína</b>	1,0	1,4	1,4
<b><math>F_{\text{calculado}} \text{ médio}</math></b>	<b>2,0</b>	<b>2,3</b>	<b>1,3</b>

<sup>a</sup> $F$  tabelado = 6,39 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,05$ );  $F$  tabelado = 16 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,01$ ).

Observa-se, de acordo com os resultados da Tabela 13, ao nível de 95% de confiança, que os três solventes conduzem à precisões semelhantes.

**Tabela 14.** Comparação dos resultados dos três solventes analisados usando o teste  $t$  de Student pareado para os biodieseis de soja, de milho e de banha suína ( $n=5$ ).

	Valor Calculado de $t^b$		
	$CCl_4$ vs $CCl_3H$	$CCl_4$ vs $C_6H_{12}$	$CCl_3H$ vs $C_6H_{12}$
<b>Soja</b>	0,5	0,7	1,1
<b>Milho</b>	1,1	0,7	1,4
<b>Banha Suína</b>	2,3	1,0	1,0
<b><math>t_{\text{calculado}} \text{ médio}</math></b>	<b>1,3</b>	<b>0,8</b>	<b>1,2</b>

<sup>b</sup> $t$  tabelado = 2,3 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,05$ );  $t$  tabelado = 3,36 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,01$ ).

Segundo os resultados médios de  $t$  calculado observados na Tabela 14, não houve diferenças significativas, ao nível de 95% de confiança, entre os

solventes utilizados. Portanto, devido à pouca disponibilidade do  $\text{CCl}_4$ , à sua toxicidade e ao fato dele ser proibido em alguns países, utilizou-se neste trabalho o  $\text{CCl}_3\text{H}$  que, apesar de também apresentar alguns problemas é mais amigável quanto ao uso.

#### 4.2.1 Primeira Etapa – método Modificado de Friedmann *et al.*, 1924

Diversos biodiesel de vários óleos vegetais e de gordura animal, incluindo misturas, foram analisados utilizando o método de EN 14111 e o método modificado de Friedmann *et al.*, 1924. A Tabela 15 mostra os resultados dos índices de iodo dos óleos de soja, milho, girassol, canola e linhaça. Mostra também os testes estatísticos *t* de Student e *F* de Snedecor.

**Tabela 15.** Índice de iodo dos óleos vegetais soja, milho, girassol, canola e linhaça obtidos pelo método EN 14111 e o Modificado de Friedmann *et al.*, 1924.

	EN 14111	RSD %	Modificado de Friedmann	RSD %	$F_{\text{calc}}^a$	$t_{\text{calc}}^b$
<b>Soja</b>	132,4 ± 2,1	1,5	133,8 ± 3,6	2,7	2,94	0,20
<b>Milho</b>	113,5 ± 2,3	2,1	112,3 ± 2,3	1,8	1,36	0,36
<b>Girassol</b>	130,0 ± 1,2	0,9	130,6 ± 1,4	1,1	1,42	0,48
<b>Canola</b>	114,8 ± 1,8	1,6	114,0 ± 2,1	1,8	0,79	0,59
<b>Linhaça</b>	185,0 ± 0,9	0,5	182,7 ± 4,0	2,2	19,75	1,13
<b>RSD % médio</b>		<b>1,3</b>		<b>1,9</b>	<b>5,24</b>	<b>0,56</b>

<sup>a</sup> $F$  tabelado = 6,39 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,05$ );  $F$  tabelado = 16 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,01$ ).

<sup>b</sup> $t$  tabelado = 2,3 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,05$ );  $t$  tabelado = 3,36 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,01$ ).

Segundo os resultados mostrados na Tabela 15, embora tenha tido uma pequena diferença estatística no  $F$  calculado para o óleo de linhaça, através dos valores de  $t$  calculado médio e  $F$  calculado médio observa-se plena concordância entre os dois métodos, num nível de confiança de 95%.

A Tabela 16 mostra os resultados dos índices de iodo dos biodieseis de óleos de soja, milho, girassol, banha suína, mistura de biodiesel de soja e algodão, mistura de biodiesel de gordura suína e soja, e de mais seis amostras de biodiesel de algodão, denominadas algodão A, algodão B, algodão C, algodão D, algodão E e algodão F. A Tabela 16 mostra também os testes estatísticos  $t$  de Student e  $F$  de Snedecor referentes à estas amostras tituladas com o método EM 14111 e com o aqui proposto.

De acordo com a Tabela 16, houve pequenas diferenças no teste  $F$  de Snedecor na comparação entre os biodieseis de soja e algodão A. No entanto, não se observa diferenças em termos de precisão entre os métodos levando-se em consideração o valor  $F$  calculado médio ao nível de 95% de confiança.

Observa-se pelos resultados estatísticos  $t$  de Student, em nível de confiança de 95%, apresentados na Tabela 16, total concordância entre os resultados obtidos com os dois métodos.

Uma presumível crítica do método proposto é com respeito a possível perda de iodo por volatilização, que pode ocorrer durante a sua execução, em função das temperaturas utilizadas. No entanto, como pode ser observado pelas Tabelas 15 e 16, não há diferença significativa entre os dois métodos que possa justificar tal problema. Isso indica que a água gelada adicionada para efetuar a titulação é suficiente para evitar este problema, o que simplifica muito o procedimento.

**Tabela 16.** Índice de iodo dos biodieseis de soja, milho, girassol, banha suína, mistura de biodiesel de soja e algodão, mistura de biodiesel de gordura suína e soja, algodão A, algodão B, algodão C, algodão D, algodão E e algodão F.

	<b>EN 14111</b>	<b>RSD %</b>	<b>Modificado de Friedmann</b>	<b>RSD %</b>	<b><math>F_{calc}^a</math></b>	<b><math>t_{calc}^b</math></b>
<b>Soja</b>	129,6 ± 0,5	0,4	128,5 ± 1,6	1,2	9,03	0,89
<b>Milho</b>	113,5 ± 1,0	0,9	112,2 ± 1,6	1,5	2,54	0,89
<b>Girassol</b>	128,2 ± 1,9	1,5	128,3 ± 2,4	1,9	1,65	0,01
<b>Banha Suína</b>	57,1 ± 1,8	3,1	54,9 ± 1,7	3,1	1,09	1,02
<b>Algodão A</b>	108,5 ± 0,8	0,8	108,4 ± 2,2	2,1	7,64	0,03
<b>Soja + Algodão 1</b>	123,5 ± 1,3	1,1	124,4 ± 1,0	0,8	1,60	0,83
<b>Gordura + Soja</b>	86,2 ± 2,5	2,9	88,4 ± 1,6	1,8	2,30	0,66
<b>Soja + Algodão 2</b>	110,5 ± 2,0	1,8	112,2 ± 3,1	2,8	2,43	0,33
<b>Algodão B</b>	109,6 ± 1,7	1,6	106,5 ± 1,9	1,8	1,17	0,92
<b>RSD % médio</b>		<b>1,6</b>		<b>1,9</b>	<b>3,27</b>	<b>0,62</b>
<b>Algodão C</b>			109,3 ± 1,6	1,5		
<b>Algodão D</b>			110,7 ± 2,3	2,1		
<b>Algodão E</b>			110,3 ± 1,8	1,6		
<b>Algodão F</b>			111,0 ± 3,3	3,0		
<b>RSD % médio</b>		<b>1,6</b>		<b>1,9</b>		

<sup>a</sup> $F$  tabelado = 6,39 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,05$ );  $F$  tabelado = 16 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,01$ ).

<sup>b</sup> $t$  tabelado = 2,3 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,05$ );  $t$  tabelado = 3,36 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,01$ ).

Observando os resultados da Tabela 16 para os biodieseis sintetizados a partir de apenas um óleo ou gordura e, também, daqueles que são misturas, pode-se verificar que, para estes últimos, como esperado, os valores de índice de iodo são intermediários àqueles obtidos para os biodieseis originários de apenas uma matéria prima. Veja-se, por exemplo, o biodiesel preparado a partir de gordura suína e de óleo de soja em planta industrial. Usando os valores de índice de iodo obtidos para cada biodiesel individual e calculando uma média aritmética para

uma mistura meio a meio é obtido um resultado muito coerente ( $93,5 \pm 2,5$ ) com o valor experimental apresentado pela mistura industrial ( $86,2 \pm 2,5$ ).

Os resultados da Tabela 16 claramente mostram que o índice de iodo não apenas informa sobre a quantidade de dupla ligação, mas, que pode também ser usado como um parâmetro para diferenciação entre biodieseis de origem vegetal, animal e misturas.

Segundo a ANP, os biodieseis de soja, girassol e mistura de soja e algodão 1 estariam fora da especificação, pois o valor limite indicado é  $120 \text{ g I}_2/100\text{g}$ . Isso mostra a importância de se avaliar qual o valor real a ser permitido para o índice de iodo de biodiesel, uma vez que o óleo de soja não poderia, segundo a norma atual, ser usado para a produção de biodiesel. Isso corresponderia a uma grande perda para o Brasil, uma vez que o mesmo se destaca no cenário mundial na produção desta oleaginosa.

Barbour, 1934, comparou diversos métodos para a determinação do índice de iodo de óleos e gorduras, entre eles, o método de Wijs e de Friedmann.

É interessante citar que o autor, já naquela época, usou clorofórmio no lugar de tetracloreto de carbono para a execução do método de Wijs. A Tabela 17 mostra os resultados obtidos por Barbour em 1934.

**Tabela 17.** Comparação do índice de iodo de vários óleos vegetais obtidos por Barbour, 1934.

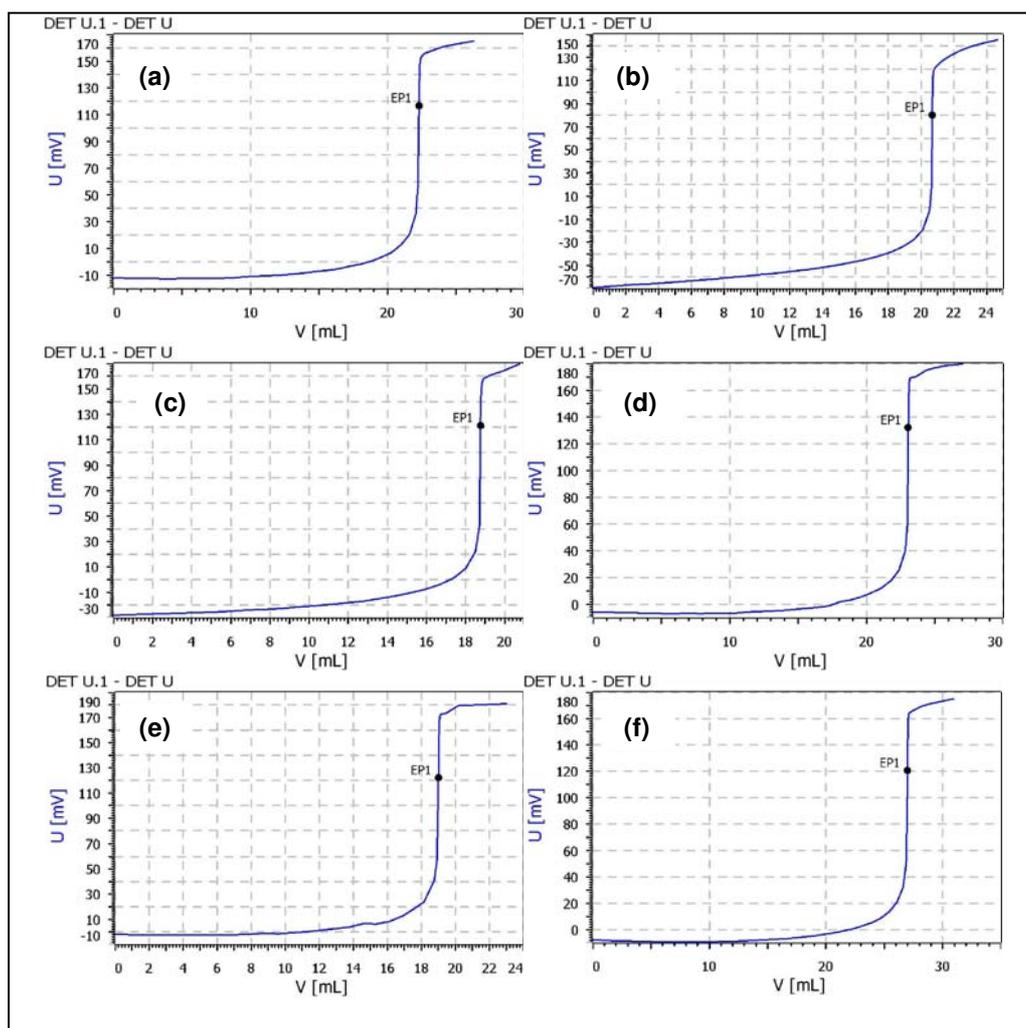
<b>Óleo</b>	<b>Wijs</b>	<b>Friedmann</b>
<b>Algodão</b>	103,8	102,9
<b>Amendoim</b>	96,5	97,1
<b>Gordura de porco</b>	61,7	61,7
<b>Banha hidrogenada</b>	63,3	63,7

Barbour, 1934, não aplicou testes estatísticos para comparar os métodos, mas segundo a Tabela 17, pode-se observar a excelente concordância entre os métodos.

#### **4.2.2 Segunda Etapa - métodos Modificado de Friedmann e Wijs Potenciométricos**

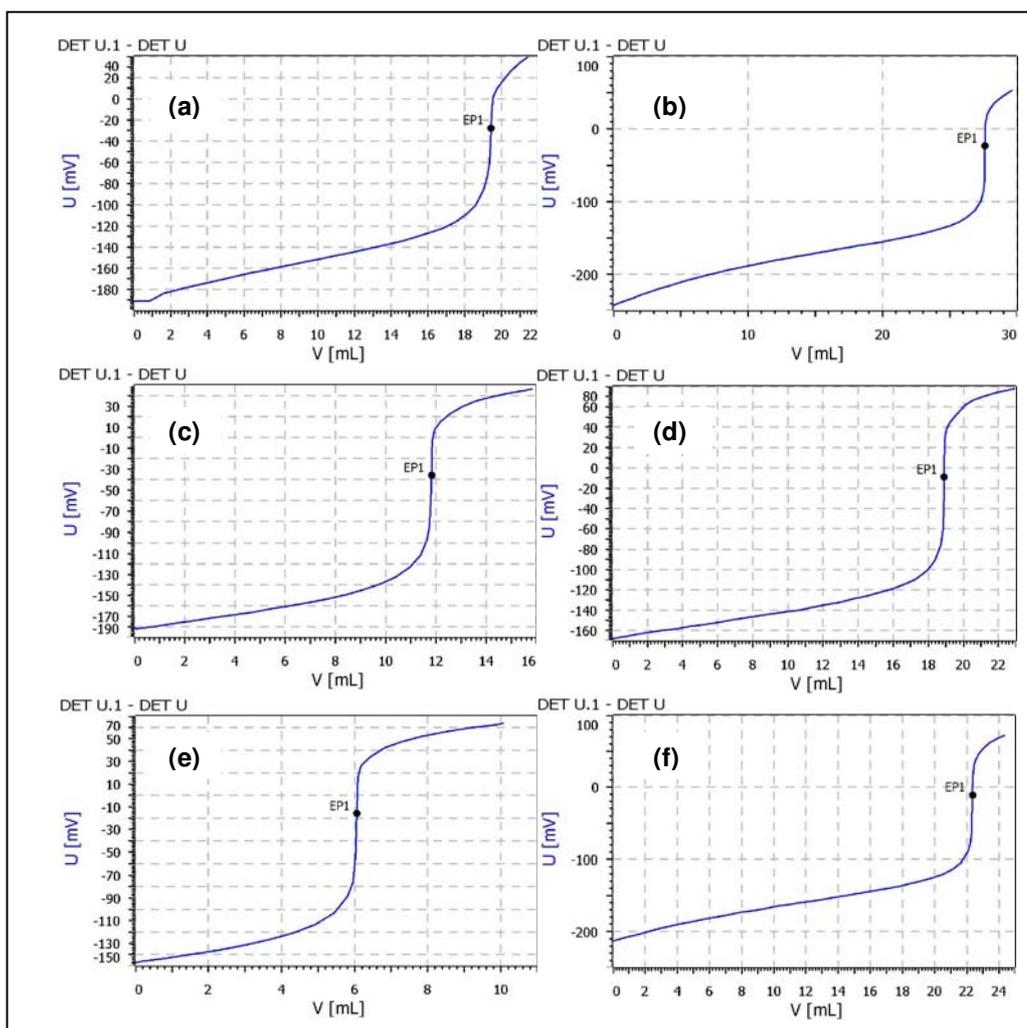
Diversas amostras de biodiesel sintetizadas em nosso laboratório tiveram seu índice de iodo determinados pelos métodos Wijs Potenciométrico e Modificado de Friedmann Potenciométrico.

A Figura 29 mostra as curvas potenciométricas obtidas para os biodieseis de milho, soja, girassol, canola, banha suína e mamona através do método Wijs potenciométrico.



**Figura 29.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método Wijs potenciométrico para os biodieseis de : (a) milho, (b) soja; (c) banha suína; (d) canola; (e) girassol e (f) mamona.

A Figura 30 mostra as curvas potenciométricas obtidas pelo método Modificado de Friedmann Potenciométrico.



**Figura 30.** Curvas potenciométricas obtidas pelo método Modificado de Friedmann Potenciométrico para os biodieseis de: (a) milho, (b) soja; (c) banha suína; (d) canola; (e) girassol e (f) mamona.

A Tabela 18 mostra os resultados do índice de iodo dos biodieseis analisados através dos quatro métodos: EN 14111; Wijs Potenciométrico, Modificado de Friedmann e Modificado de Friedmann Potenciométrico.

**Tabela 18.** Índice de iodo (g de iodo por 100 g de amostra) de biodiesel analisado usando o método EN 14111; Wijs Potenciométrico, Modificado de Friedmann *et al.*, 1924 e Modificado de Friedmann Potenciométrico. O número de determinações foi de 5. Nível de confiança  $(1 - \alpha) = 0,95$ .

	EN 14111	RSD %	Modificado Friedmann	RSD %	Wijs POT	RSD %	Friedmann POT	RSD %
<b>Milho</b>	128,0±1,2	0,9	127,0±1,9	1,5	129,3±0,9	0,7	128,3±2,3	1,8
<b>Soja</b>	129,4±0,5	0,4	128,5±1,6	1,2	128,9±0,7	0,5	127,8±1,0	0,8
<b>Banha</b>	74,1±2,3	3,1	74,3±2,5	3,3	76,0±2,5	3,3	74,0±2,9	3,9
<b>Canola</b>	113,9±1,3	1,2	114,5±3,1	2,7	114,7±1,2	1,0	114,0±2,2	1,9
<b>Girassol</b>	134,3±2,0	1,5	135,3±2,5	1,9	137,9±1,2	0,9	135,6±2,2	1,5
<b>Mamona</b>	87,1±1,5	1,7	87,5±2,7	3,1	88,0±2,3	2,6	87,3±2,2	2,5
<b>RSD% médio</b>		<b>1,5</b>		<b>2,3</b>		<b>1,5</b>		<b>2,1</b>

De acordo com os valores de índice de iodo da Tabela 18, novamente os biodieseis de milho, soja e girassol estão além do máximo estabelecido pela ANP.

Esses resultados de índice de iodo foram tratados estatisticamente com os testes *t* de Student e *F* de Snedecor. A Tabela 19 mostra os resultados do teste *F* de Snedecor.

**Tabela 19.** Resultados do teste estatístico  $F$  de Snedecor. O número de determinações  $n=5$ . Nível de confiança  $(1 - \alpha) = 0,95$ .

Valor Calculado de $F^a$						
	EN vs Fried	EN vs Wijs POT	EN vs Fried POT	Fried vs Wijs POT	Fried vs Fried POT	Wijs POT vs Fried POT
<b>Milho</b>	2,59	1,63	3,90	4,23	1,51	6,36
<b>Soja</b>	10,2	1,81	3,77	5,03	2,42	2,08
<b>Banha Suína</b>	1,15	1,20	1,63	1,04	1,41	1,35
<b>Canola</b>	5,54	1,31	2,66	6,67	2,08	3,50
<b>Girassol</b>	1,66	2,70	1,11	4,48	1,49	3,00
<b>Mamona</b>	3,36	2,42	2,22	1,38	1,51	1,09
<b><math>F</math> calculado médio</b>	<b>3,90</b>	<b>1,85</b>	<b>2,55</b>	<b>3,91</b>	<b>1,74</b>	<b>2,90</b>

<sup>a</sup> $F$  tabelado = 6,39 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,05$ );  $F$  tabelado = 16 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,01$ ).

Através da Tabela 19, observa-se que os métodos correlacionam-se entre si, em termos de precisão, ao nível de 95% de confiança, com pequenas discordâncias na comparação entre os métodos EN 14111 e Modificado de Friedmann, para o biodiesel de soja e na comparação entre os métodos Modificado de Friedmann e Wijs Potenciométrico, para o biodiesel de canola. No entanto, através dos  $F$  calculado médio, observa-se que estas mínimas diferenças podem ser consideradas como de pouca importância, uma vez que os valores médios estão dentro do nível aceitável de 95% de confiança.

A Tabela 20 mostra os resultados das comparações estatísticas através do teste  $t$  de Student pareado.

**Tabela 20.** Resultados do teste estatístico  $t$  de Student. O número de determinações  $n= 5$ . Nível de confiança  $(1- \alpha) = 0,95$ .

Valor Calculado de $t^b$						
	EN vs Fried	EN vs Wijs POT	EN vs Fried POT	Fried vs Wijs POT	Fried vs Fried POT	Wijs POT vs Fried POT
<b>Milho</b>	0,84	1,85	0,30	2,21	0,89	0,79
<b>Soja</b>	1,05	1,22	2,86	0,40	0,75	1,69
<b>Banha Suína</b>	0,12	1,08	0,09	0,93	0,19	1,04
<b>Canola</b>	0,39	0,94	0,11	0,10	0,27	0,56
<b>Girassol</b>	0,57	3,09	0,86	1,86	0,19	1,92
<b>Mamona</b>	0,23	0,61	0,09	0,27	0,14	0,45
<b><math>t</math> calculado médio</b>	<b>0,53</b>	<b>1,46</b>	<b>0,70</b>	<b>0,96</b>	<b>0,41</b>	<b>1,08</b>

<sup>b</sup> $t$  tabelado = 2,3 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,05$ );  $t$  tabelado = 3,36 ( $n_1 = n_2 = 5$ ;  $\alpha = 0,01$ ).

De acordo com a Tabela 20, observa-se que os quatro métodos correlacionam-se muito bem ao nível de 95% de confiança. Observa-se pequenas diferenças na comparação entre os métodos EN 14111 e Wijs Potenciométrico, para o biodiesel de girassol e, também, na comparação entre os métodos EN 14111 e Modificado de Friedmann Potenciométrico, para o biodiesel de soja. Mais uma vez verifica-se que estas pequenas diferenças não afetaram os valores de  $t$  calculado médio onde se observa total concordância entre os diversos métodos. Os valores de  $t$  calculado médio foram menores que os valores de  $t$  crítico em todos os casos, o que mostra que não há diferença entre os métodos propostos e o método oficial da EN 14111.

De modo geral, os inconvenientes dos métodos EN 14111 e Wijs Potenciométrico se relacionam aos riscos do uso de tricloreto de iodo (Kyriakidis e Katsiloulis, 2000), o alto custo e à dificuldade de aquisição dos reagentes, uma vez que são todos fiscalizados pela Polícia Federal. Também o elevado tempo de análise, devido à amostra ficar em contato com a solução de Wijs durante uma hora no escuro para que a reação se processe é uma desvantagem do método.

Além do mais, a solução de Wijs é preparada usando ácido acético glacial, o que implica em precauções adicionais que devem ser tomadas. Ácido acético concentrado é bastante corrosivo e deve ser cuidadosamente manuseado uma vez que pode causar queimaduras na pele, danos permanentes nos olhos e irritações nas mucosas.

Com relação aos métodos Modificado de Friedmann e Modificado de Friedmann Potenciométrico, é utilizado solvente de baixa toxicidade como o álcool etílico que é diluído com água. O iodo em meio etanólico merece pouco mais de cuidado, mas o seu risco à saúde é relativamente baixo. Estes métodos ainda apresentam a vantagem de serem mais rápidos de serem executados do que o oficial.

Com relação ao custo das análises, a Tabela 21 mostra a lista de reagentes e solventes utilizados na execução dos quatro métodos descritos para a determinação do índice de iodo com o seu valor aproximado cotados em fevereiro de 2010 numa empresa nacional.

**Tabela 21.** Custo de cada reagente e de cada solvente utilizado na determinação do índice de iodo neste trabalho.

Reagente / Solvente	Valor (R\$)
Clorofórmio (1 L)	20,00
Reagente de Wijs (1 L)	260,00
Iodeto de potássio (1 kg)	200,00
Iodo ressublimado (100 g) PA	24,50
Álcool etílico 99,5% (1 L)	11,20

Considerando que uma empresa utilize o método de EN 14111 para a determinação do índice de iodo, e que esta análise seja realizada em triplicata e com uma prova em branco; desconsiderando-se o custo do amido e da solução

titulante de tiosulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; levando em consideração apenas as despesas com os reagentes e com os solventes; a análise de uma amostra teria um custo em torno de R\$ 28,00.

Com relação ao método Modificado de Friedmann *et al.*, 1924, aqui proposto, o custo de 1 L de solução de iodo etanólica  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  custará em torno de R\$ 31,00, valor que corresponde a 12 % do valor da solução de Wijs, ou seja, uma redução de mais de 80% no custo do reagente. Vale ressaltar ainda que 1 L da solução de Wijs permite 40 titulações enquanto que a solução de iodo etanólica  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  permite 50 titulações, o que significa rendimento 20% maior. Novamente considerando que uma empresa realize a determinação do índice de iodo em triplicata acompanhada de uma prova em branco, o custo de uma análise, em termos de solventes e reagentes, desconsiderando a solução de tiosulfato de sódio, seria em torno de R\$ 2,50. Isso equivale dizer que a determinação do índice de iodo pelo método Modificado de Friedmann corresponde a uma redução de aproximadamente 90 % do custo do método EN 14111.

Novamente, de acordo com os resultados obtidos pelos métodos Modificado de Friedmann *et al.*, 1924 (com indicador visual e potenciométrico), é possível obter resultados confiáveis em relação ao método oficial adotado na análise de óleos e gorduras e de biodiesel, através de métodos que apresentam baixa toxicidade e baixo custo. O uso de iodo merece um pouco mais de cuidado com seu uso, pois algumas pessoas apresentam sensibilidade a esta substância.

Em relação ao uso do titulador automático para a determinação do índice de acidez e do índice de iodo de óleos e gorduras e de biodiesel, vale lembrar que este permite análises mais rápidas, embora os resultados oferecidos sejam equivalentes aos dos procedimentos manuais.

### 4.3 Composição Química em Ésteres e Número de Cetano

Amostras de biodiesel de banha suína, de soja, de canola, de girassol e de milho foram analisadas pelo IPT quanto a quantificação química em ésteres. A Tabela 22 mostra a composição de cada biodiesel analisado, conforme mostra o anexo A.

**Tabela 22.** Composição química em ésteres dos biodieseis de banha suína, soja, canola, girassol e milho.

Composição	Biodiesel				
	Banha Suína	Soja	Canola	Girassol	Milho
<b>Miristato de metila (14:0)</b>	1,10 ± 0,01	ND*	ND*	ND*	ND*
<b>Palmitato de metila (16:0)</b>	19,9 ± 0,1	10,0 ± 0,1	4,2 ± 0,1	5,5 ± 0,1	11,3 ± 0,1
<b>Palmitoleato de metila (16:1)</b>	1,9 ± 0,1	ND*	0,20 ± 0,02	ND*	0,16 ± 0,01
<b>Estearato de metila (18:0)</b>	9,8 ± 0,2	2,8 ± 0,1	2,00 ± 0,03	3,2 ± 0,1	1,90 ± 0,03
<b>Oleato de metila (18:1)</b>	36,1 ± 0,5	23,1 ± 0,6	57,9 ± 0,9	24,3 ± 0,3	31,5 ± 0,1
<b>Linoleato de metila (18:2)</b>	13,2 ± 0,2	49,3 ± 0,9	17,8 ± 0,3	58,8 ± 0,8	43,2 ± 0,2
<b>Linolenato de metila (18:3)</b>	0,50 ± 0,02	5,2 ± 0,1	5,7 ± 0,1	0,40 ± 0,05	0,80 ± 0,1
<b>Eicosanoato de metila (20:0)</b>	0,20 ± 0,07	0,30 ± 0,02	0,55 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,50 ± 0,07
<b>Eicosenoato de metila (20:1)</b>	0,70 ± 0,05	ND*	0,90 ± 0,02	ND*	0,30 ± 0,08

\*ND – Não detectado.

Como se observa na Tabela 22, os biodieseis variam consideravelmente quanto à composição de EMAGs no que se refere ao comprimento da cadeia carbônica e ao número de duplas ligações e suas posições. Desta composição é possível se obter informações importantes quanto às propriedades físico-químicas

do biodiesel, tais como o índice de iodo, uma estimativa da estabilidade oxidativa, o índice de cetano e o ponto de entupimento (Demirbas, 2008).

Com relação ao índice de iodo, quanto maior a concentração de EMAGs monoinsaturados e EMAGs poliinsaturados, tais como C18:1, C18:2 e C18:3, maior é o índice de iodo. Como consequência deste aumento, menor será a estabilidade oxidativa do biodiesel.

No que diz respeito ao índice de cetano, quanto maior e mais saturada for a cadeia carbônica do éster, maior o índice de cetano.

Quanto ao ponto de entupimento, quanto maior a concentração de ésteres saturados, maior a possibilidade de precipitação à temperatura ambiente.

Tais parâmetros podem ser mais facilmente visualizados somando-se as classes dos ésteres metílicos e agrupando-os como EMAGs saturados, EMAGs monoinsaturados e EMAGs poliinsaturados. Desta somatória de ésteres, de acordo com Ramos *et al.*, 2009, um importante parâmetro pode ser determinado: o grau de insaturação (GI). Segundo os autores, o GI fornece a quantidade (massa percentual) de insaturação presente no biodiesel, e é dado pela seguinte equação empírica (Equação 5):

$$\text{Grau de Insaturação} = (\text{monoinsaturado Cn : 1}) + 2 \times (\text{poliinsaturado Cn : 2})$$

**Equação 5**

A Tabela 23 mostra a somatória dos EMAGs saturados, EMAGs monoinsaturados e EMAGs poliinsaturados das amostras de biodiesel analisadas pelo IPT.

**Tabela 23.** Somatória das quantidades dos ésteres saturados (porcentagem em massa), monoinsaturados e poliinsaturados e GI dos biodieseis.

Classe	Biodiesel				
	Banha Suína	Soja	Canola	Girassol	Milho
<b>Saturado</b>	30,9	13,1	6,75	8,9	13,7
<b>Monoinsaturado</b>	38,7	23,1	59,0	24,3	31,96
<b>Poliinsaturado</b>	13,7	54,5	23,5	59,2	44,0
<b>GI</b>	66,1	132,1	106,0	142,7	119,96

O índice de iodo destes biodieseis foi determinado em nosso laboratório segundo o método Modificado de Friedmann *et al.*, 1924. A Tabela 24 mostra estes resultados.

**Tabela 24.** Índice de iodo determinado segundo o método Modificado de Friedmann *et al.*, 1924 para os mesmos biodieseis analisados pelo IPT quanto ao número de cetano e à quantificação de ésteres.

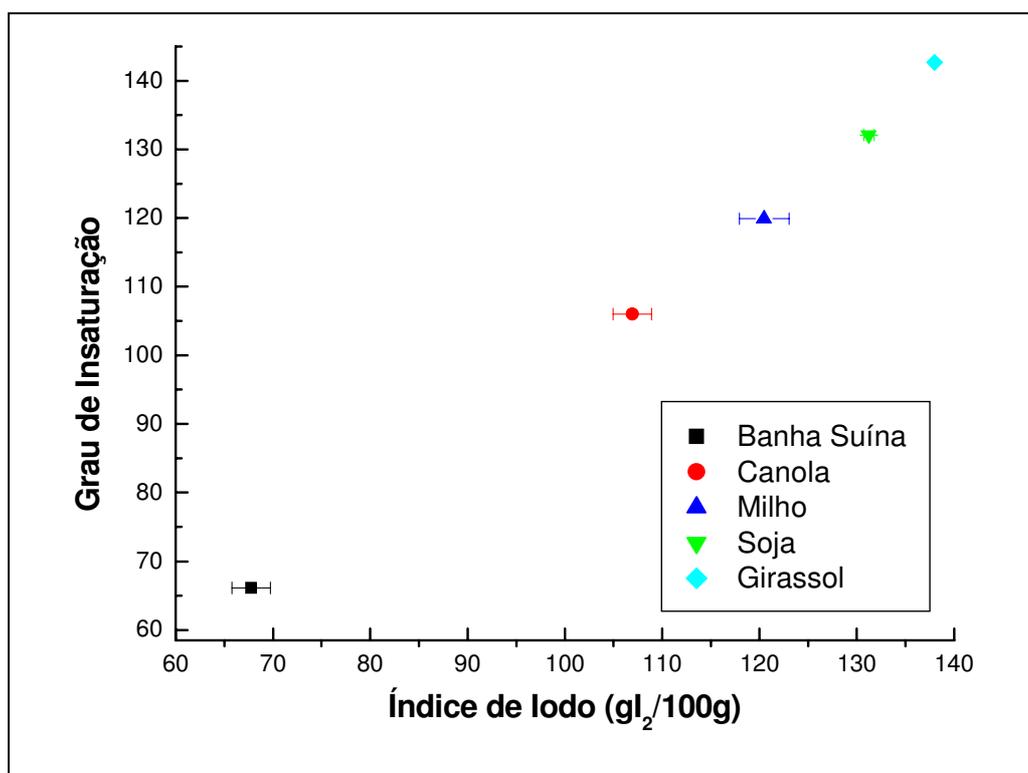
Biodiesel	Índice de Iodo (g/100g)
<b>Soja</b>	131,3 ± 2,6
<b>Milho</b>	120,5 ± 2,0
<b>Girassol</b>	138,0 ± 0,5
<b>Canola</b>	107,0 ± 3,9
<b>Banha Suína</b>	67,8 ± 2,0

A Tabela 25 mostra os resultados do número de cetano realizado pelos IPT para as amostras de biodiesel de banha suína, soja, canola, girassol e milho analisadas.

**Tabela 25.** Número de cetano dos biodieseis de banha suína, soja, canola, girassol e milho.

Biodiesel	Número de Cetano
Soja	52,4 ± 4,3
Milho	53,0 ± 4,4
Girassol	53,8 ± 4,5
Canola	54,2 ± 4,6
Banha Suína	58,9 ± 4,8

A partir destes dados obtidos para as amostras de biodiesel, estes foram correlacionados entre si com o objetivo de verificar se há alguma relação proporcional entre eles. A Figura 31 mostra a correlação estabelecida entre o GI e o índice de iodo.



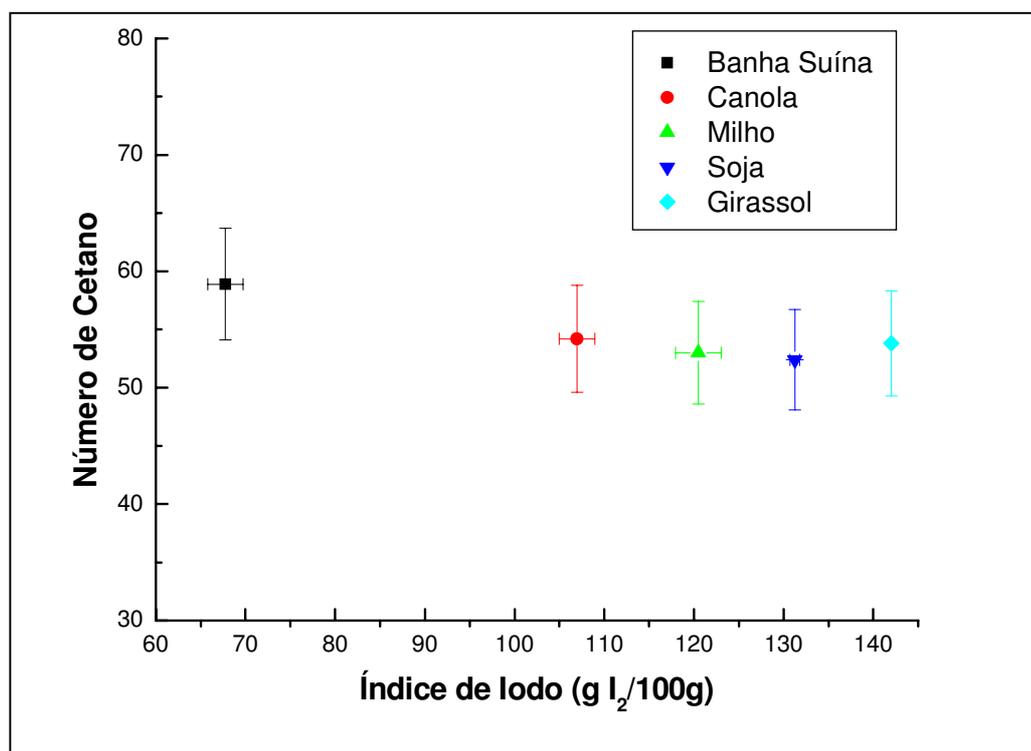
**Figura 31.** Correlação entre o grau de e o índice de iodo  $r = 0,9984$

De acordo com a Figura 31 observa-se uma excelente relação linear entre o grau de insaturação e o índice de iodo. Portanto, quanto maior o grau de insaturação, maior o índice de iodo. Isso equivale dizer que a técnica CG-EM, comumente utilizada para esta determinação pode ser substituída pelo índice de iodo, o que leva a uma análise muito mais rápida e de custo muito menor.

A Equação 6 mostra a relação linear entre o GI e o índice de iodo

$$\text{Grau de Insaturação} = -7,1729 + 1,0677 \times \text{Índice de Iodo} \quad \text{Equação 6}$$

A Figura 32 mostra a correlação entre número de cetano e o índice de iodo.



**Figura 32.** Correlação entre o índice de iodo e o número de cetano  $r = 0,9000$

De acordo com a Figura 32, o biodiesel de girassol não seguiu exatamente a relação linear entre o índice de iodo e o número de cetano, como descrito na literatura, de que, quanto maior o índice de iodo, menor o número de cetano.

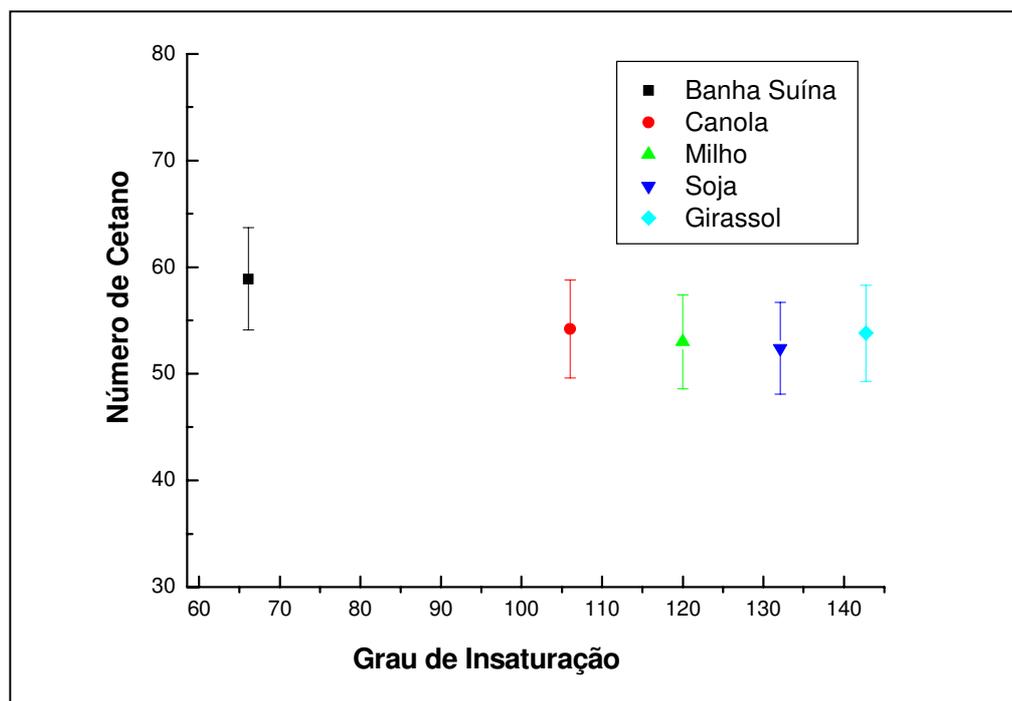
Analisando a Tabela 22, os biodieseis de banha suína e girassol são os que possuem menores concentração de C18:3 ( $0,50 \pm 0,02$  e  $0,40 \pm 0,05$ , respectivamente). Como o biodiesel de banha suína possui maior concentração de EMAG saturados (Tabela 23), o seu número de cetano é maior ( $58,9 \pm 4,8$ ). No caso do biodiesel de óleo de girassol, pelo seu grau de insaturação se esperaria um valor de índice de cetano menor do que o biodiesel de óleo de milho. No entanto, a menor concentração de C18:3 no caso do girassol provoca um aumento deste parâmetro para  $53,8 \pm 4,5$ .

Em relação a concentração de C18:3, o biodiesel de milho é o terceiro maior ( $0,80 \pm 0,1$ ). O seu número de cetano ( $53,0 \pm 4,4$ ) é menor que o número de cetano do biodiesel de girassol. Isso mostra uma tendência do número de cetano diminuir com o aumento da concentração de C18:3.

O quarto biodiesel em concentração de C18:3 é o biodiesel de soja. Comparando o número de cetano deste com o de biodiesel de milho, temos, respectivamente,  $52,4 \pm 4,3$  e  $53,0 \pm 4,4$ . Novamente se observa a interferência da concentração de C18:3 no número de cetano.

Os biodieseis de soja e canola possuem as maiores concentrações de C18:3, que são aproximadamente iguais entre si. No entanto, o número de cetano do biodiesel de canola é maior do que o biodiesel de soja:  $52,4 \pm 4,3$  versus  $54,2 \pm 4,6$ . Analisando a Tabela 22, esses biodieseis são diferentes na concentração de C18:2 (respectivamente  $17,8 \pm 0,3$  e  $49,3 \pm 0,9$ , respectivamente). Portanto, a concentração de C18:2 também apresenta a tendência de interferir no número de cetano. Assim, compostos como C18:3 e C18:2 tendem a diminuir o número de cetano de biodiesel.

A Figura 33 mostra a correlação entre o número de cetano e o grau de insaturação



**Figura 33.** Correlação entre o número de cetano e grau de insaturação,  $r = 0,8894$ .

Fica bem claro pela Figura 33 que, como era de se esperar, o número de cetano se correlaciona muito bem com o GI.

As equações 7 e 8 mostram as relações de primeiro e segundo grau entre o número de cetano e o índice de iodo.

$$\text{Número de Cetano} = 63,627 - 0,0806 \times \text{Índice de Iodo}$$

**Equação 7**

$$r=0,9000$$

$$\text{Número de Cetano} = 78,8560 - 0,4197 \times \text{Índice de Iodo} + 0,0016 \text{ Índice de Iodo}$$

**Equação 8**

$$r=0,9685$$

Assim, pelo exposto acima, pode-se afirmar que o parâmetro número de cetano pode ser substituído, ou estimado, pelo índice de iodo. Vale ressaltar que a técnica utilizada para a determinação do número de cetano é de altíssimo custo. No Brasil, comumente, uma análise custa em torno de R\$ 1500,00 e há poucos laboratórios especializados no país que a realizam devido ao custo e manutenção do equipamento.

**CAPÍTULO 5:  
CONCLUSÕES**



Não há dúvida que a aplicação do programa biodiesel em termos sociais encontra mais dificuldades nos procedimentos analíticos de controle do produto obtido do que na síntese em si.

O presente trabalho mostrou que é possível analisar alguns parâmetros utilizados no controle de qualidade de biodiesel com métodos mais adequados que, além de oferecerem resultados de excelente qualidade, são de menor custo e de baixa toxicidade.

Os métodos para a determinação do índice de acidez (TIV e MPT) e os para a determinação do índice de iodo (Modificado de Friedmann *et al.*, 1924 e Modificado de Friedmann Potenciométrico) são simples e de fácil execução. Eles não necessitam de mão-de-obra de alta qualificação. Este aspecto é fundamental, pois não se espera encontrar profissionais altamente qualificados em uma indústria relacionada com agricultura familiar, localizada distante dos grandes centros. Estes métodos além da baixa toxicidade geram uma quantidade consideravelmente menor de resíduos, os quais são mais facilmente tratados para descarte, o que atende as recomendações da química verde.

Estas características promovem uma grande redução nas despesas com as análises, o que conseqüentemente contribui para a viabilização do produto obtido em termos de custo. Assim, estes métodos podem colaborar com o lado social e ambiental na implantação do programa biodiesel, permitindo que produtores de baixo e pequeno porte possam concorrer no mercado consumidor com produtos de qualidade.

Este trabalho ainda mostrou que alguns parâmetros correlacionam-se entre si e que, portanto, podem ser determinados ou estimados facilmente, o que possibilita uma redução no número de análises necessárias para especificar a qualidade do biodiesel.

Ainda, estes métodos também podem ser utilizados perfeitamente para o controle de qualidade na indústrias de alimentos que contenham compostos graxos.



**CAPÍTULO 6:**  
**PERSPECTIVAS PARA O FUTURO**



Pretendemos, num futuro próximo, sugerir os métodos para a determinação do índice de acidez e do índice de iodo, desenvolvidos neste trabalho, para a ABNT NBR como métodos alternativos aos oficiais atualmente vigentes.

Objetivamos ainda, estudar melhor o processo de estabilidade do biodiesel, contribuindo para a problemática de transporte e estocagem do combustível.

Uma alternativa futura de pesquisa é estudar os vários problemas analíticos e de produção do combustível etanol.



**CAPÍTULO 7:  
REFERÊNCIAS**



ABNT NBR 10441; “Produtos de petróleo – líquidos transparentes e opacos – determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica”, **2007**.

ABNT NBR 14448; “Produtos de petróleo – determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica”; *Associação Brasileira de Normas Técnicas*, **2009b**, 2 ed.

ABNT NBR 15343; “Biodiesel – determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa”, **2009a**.

ABRAMOVIC, H.; KLOFUTAR, C.; “The temperature dependence of dynamic viscosity for some vegetable oils”; *Acta Chimica Slovenica*, **1998**, 45 (1), p. 69.

ALLEN, C. A.; WATTS, K. C.; ACKMAN, R. G.; PEGG, M. J.; “Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition”; *Fuel*, **1999**, 78, p. 1319.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M.; “Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends”; *Renewable Energy*, **2008**, 33 (12), p. 2623.

ALTIPARMAK, D.; KESKIN, A.; KOCA, A.; GÜRÜ, M.; “Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester – diesel fuel blends”; *Bioresource Technology*, **2007**, 98, p. 241.

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; “Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis”; *Química Nova*, **2009**, 32 (7), p. 1910.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C.; “Green Chemistry: Theory and Practice”; Oxford: Oxford University, **1998**.

ANP - <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>, acessada em **10/03/2008**.

ANVISA - [http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482\\_99.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm), acessada em **12/2/2009**.

AOCS Official Method Ca 5a-40; “Free fatty acids”; *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists’ Society*, editado por D. Firestone, 5ª ed., AOCS, Champaign, **1972**.

AOCS Official Method Cd 1-25; “Iodine value of fats and oils - Wijs method”; *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists’ Society*, editado por D. Firestone, 5ª ed., AOCS, Champaign, **1998**.

AOCS Official Method Cd 3d-63; “Acid value”; *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists’ Society*, editado por D. Firestone, 5ª ed., AOCS, Champaign, **1973**.

ASTM D 1541; “Standard test method for total iodine value of drying oils and their derivatives”; *American Society for Testing and Materials*, **1986**.

ASTM D 1959; “Standard test method for iodine value of drying oils and fatty acids”; *American Society for Testing and Materials*, **1985**.

ASTM D 2709; “Standard test method for water and sediment in middle distillate fuels by centrifuge”; *American Society for Testing and Materials*, **1996**.

ASTM D 445; “Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)”; *American Society for Testing and Materials*, **2009a**.

ASTM D 6304; “Standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer Titration”, **2007**.

ASTM D 93; “Standard test method for flash point by Pensky-Martens closed cup”; *American Society for Testing and Materials*, **2010**.

ASTM D664; “Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration”; *American Society for Testing and Materials*, **2009b**.

ASTM STANDARD D6751; “Standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels”; ASTM, West Conohocken, **2008**.

AZÓCAR, L.; CIUDAD, G.; HEIPIEPER, H. J.; MUNÓZ, R.; NAVIA, R.; “Improving fatty acid methyl ester production yield in a lipase-catalyzed process using waste frying oils as feedstock”; *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **2010**, 109 (6), p. 609.

BAJPAI, D.; TYAGI, V. K.; “Biodiesel: source, production, composition, properties and its benefits”; *Journal of Oleo Science*, **2006**, 55 (10), p. 487.

BARBOUR, A. D.; “A comparison of various methods of determining iodine values, and their effect on the calculated results of fat analysis”; *Oil and Soap*, **1934**, p. 7.

BONOMI, A.; POÇO, J. G. R.; TRIELLI, M. A.; “Biocombustíveis – a solução brasileira para uma matriz energética sustentável”; *Revista Brasileira de Engenharia Química*, **2006**, 8, p. 16.

BOOG, J. H. F.; SILVEIRA, E. L. C.; CALANDO, L. B.; TUBINO, M.; “Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point”; submetido, **2009b**.

BOOG, J. H. F.; SILVEIRA, E. L. C.; TUBINO, M.; “Determinação do teor de álcool no biodiesel através do ponto de fulgor”; in 15º Encontro Nacional de Química Analítica e 3º congresso Iberoamericano de Química Analítica, **2009a**

BOUAID, A.; MARTINES, M.; ARACIL, J. "Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils"; *Fuel*, **2007**, 86, p. 2596.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. "Production of biodiesel from bioethanol and *Brassica carinata* oil: Oxidation stability study"; *Bioresource Technology*, **2009**, 100, p. 2234.

CHANG, D. Y. Z.; GERPEN, J. H. V.; LEE, I.; JOHNSON, L. A.; HAMMOND, E. G.; MARLEY, S. J.; "Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1996**, 73 (11), p. 1549.

CHE MAN, Y. B.; MOH, M. H.; "Determination of free fatty acids in palm oil by near-infrared reflectance spectroscopy"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1998**, 75 (5), p.

CHE MAN, Y. B.; SETIOWATY, G.; "Application of Fourier transform infrared spectroscopy to determine free fatty acid contents in palm olein"; *Food Chemistry*, **1999**, 66, p. 109.

CHRISTIAN, G. D.; "Analytical Chemistry", 4. ed Nova Iorque: John Wiley & Sons, **1986**.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; "Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras"; *Química Nova*, **2000**, 23 (4), p. 531.

CRUZ, R. S.; PIRES, M. M.; NETO, J. A. A.; ALVES, J. M.; ROBRA, S.; SOUZA, G. S.; ALMEIDA, C. M.; SOARES, S. M.; XAVIER, G. S.; "Biodiesel: uma nova realidade energética no Brasil"; *Bahia Análise e Dados*, **2006**, 16 (1), p. 97.

DEMAIN, A. L.; "Biosolutions to the energy problem"; *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, **2009**, 36, p.319.

DEMIRBAS, A. "Relationships derived from physical properties of vegetable oils and biodiesel fuel"; *Fuel*, **2008**, 87, p. 1743.

DEMIRBAS, D.; "Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions"; *Biomass and Bioenergy*, **2009**, 33, p. 113.

DIZGE, N.; AYDINER, C.; IMER, D. Y.; BAYRAMOGLU, M.; TANRISEVEN, A.; KESKINLER, B.; "Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oil by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer"; *Bioresource Technology*, **2009**, 100, p. 1983.

DUKE, J. A.; MASELLI, J. A.; "Iodine number determinations by dead-stop titrimetry"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1952**, p. 126.

DUNN; R. O.; "Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel)"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2002**, 79 (9), p. 915.

ECKEY, E. W.; "Esterification and interesterification"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*; **1956**, 11, p. 575.

ECKSCHLAGER, K.; "Errors, measurement and results in chemical analysis"; London: Van Nostrand Reinhold, **1972**.

EN 14104; "Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of acid value"; **2003b**, Beuth-Verlag, Berlin.

EN 14111; "Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value"; **2003b**, Beuth-Verlag, Berlin.

EN 14112; "Fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)", **2003c**

EN 14214; "Automotive fuels – fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – requirements and test methods"; **2003a**, Beuth-Verlag, Berlin.

FARHOOSH, R.; EINAFSHAR, S.; SHARAYEI, P.; "The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils"; *Food Chemistry*, **2009**, 115, p. 933.

FARHOOSH, R.; KENARI, R. E.; POORAZRANG, H.; "Frying stability of canola oil blended with palm olein, olive, and corn oils"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2009**, 86, p. 71.

FARHOOSH, R.; PAZHOUHANMEHR, S.; "Relative contribution of compositional parameters to the primary and secondary oxidation of canola oil"; *Food Chemistry*, **2009**, 114, p. 1002.

FATEMI, S. H.; HAMMOND, E. G.; "Analysis of oleate, linoleate and linolenate hydroperoxides in oxidized ester mixtures"; *Lipids*, **1980**, 5, p. 379.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. "Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes"; *Química Nova*, 2009, 32 (1), p. 106.

FRITSCH, C.W.; "Measurements of frying fat deterioration: a brief review"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*; **1981**, p. 272.

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

GREENHOW, E. J.; "Catalytic thermometric titrimetry", *Chemical Reviews*, **1977** (6), p. 835.

GRRENHOW, E. J.; AL-MUDARRIS, B. F.; "Metal and metalloid indicator electrodes for the non-aqueous potentiometric titration of weak acids"; *Talanta*, **1975**, 22, p. 417.

GUSTONE, F. D.; "An introduction to the chemistry and biochemistry of fatty acids and their glicerides"; Chapman and Hall: LTD, **1967**.

HAN, M.; YI, W.; WU, Q.; LIU, Y.; HONG, Y.; WANG, D.; "Preparation of biodiesel from waste oils catalyzed by a Bronsted acid ionic liquid"; *Bioresource Technology*, **2009**, 100, p. 2308.

HARRIS, D. C.; "Análise química quantitativa"; 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, **1999**.

HE, C.; GE, Y.; TAN, J.; YOU, K.; HUAN, X.; WANG, J.; "Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel"; **2010**, p. 2040.

HOLANDA, A.; "Biodiesel e a inclusão social" – Brasília: Câmara dos deputados, Coordenação de Publicações. Série Cadernos de altos estudos, **2004**.

JAIN, S.; SHARMA, M. P.; "Stability of biodiesel and its blends: a review"; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2010**, 14, p. 667.

JENA, P. C.; RAHEMAN, H.; PRASANNA, G. V.; KUMAR, P.; MACHAVARAM, R.; "Biodiesel production from mixture of mahua and simarouba oils with high free fatty acids"; *Biomass and Bioenergy*; **2010**, 34, p. 1108.

JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R.; "Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras"; *Química Nova*, **2005**, 28 (6), p. 947.

KALAYASIRI, P.; JEYASHOKE, N.; KRISNANGKURA, K.; "Survey of Seed Oils for Use as Diesel Fuels"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1996**, 73 (4), p. 471.

KALBERG, B. JOHANSSON, G.; "Alcaline erros of glass electrodes in non-aqueous solvents"; *Talanta*, **1969**, 16, p. 1545.

KARLBERG, B.; "Response-time properties of some hydrogen ion-seletive glass electrodes in non-aqueous solutions"; *Analytica Chimica Acta*, **1973**, 66, p. 93.

KAZANCEV, K.; MAKAREVICIENE, V.; PAULAUSKAS, V.; JANULIS, P.; "Cold flow properties of fuel mixtures containing biodiesel derived from animal fatty waste"; *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2006**, 108, p. 753.

KNOTHE, G.; "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty alkyl esters"; *Fuel Processing Technology*, **2005**, 86, p. 1059.

KNOTHE, G.; "Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value?"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2002**, 79 (9), p 847

KNOTHE, G.; MATHEAUS, A. C.; RYAN T. W.; "Cetane number of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester"; *Fuel*, **2003**, 82, p. 971.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R.; "Kinematic viscosity of biodiesel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components"; *Fuel*, **2005**, 84, p. 1059.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R.; "Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures"; *Fuel*, **2007**, 86, p. 2560.

KODALI, D. R.; "High performance ester lubricants from natural oils"; *Industrial Lubrication and Tribology*, **2002**, 54 (4), p. 154.

KOLTHOFF, I. M.; JORDAN, J.; "Voltammetry of iodine and iodide at rotated platinum wire electrodes"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1953**, 75 (7), p. 1571.

KYRIAKIDIS, N. B.; KATSILOULIS, T.; "Calculation of iodine value from measurements of fatty acid methyl esters some oils: comparison with the relevant American oil chemists society method"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2000**, 77 (12), p. 1235

LANDERS, R.E.; RATHMANN, D.M.; "Vegetable oils: effects of processing, storage and use on nutritional values"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1981**, 58, p.255.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B.; "Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils"; *Bioresource Technology*, **2001**, 80, p. 53.

LAVIE, C. J.; MILANI, R. V.; MEHRA, M. R.; VENTURA, H. O.; "Omega-3 polyunsaturated fatty acids and cardiovascular diseases"; *Journal of the American Collage of Cardiology*, **2009**, 54 (7), p. 585.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R.; A.; DAHOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C.; "Green chemistry – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa"; *Química Nova*, **2003**, 26 (1), p. 123.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y.; "Degradation of biodiesel under different storage conditions"; *Bioresource Technology*, **2006**, 97, p. 250.

LI, Y.; GONZÁLEZ, D. L. G.; YU, X.; VOORT, F. R. V.; "Determination of free fatty acids in edible oils with the use of a variable filter array IR spectrometer"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2008**, 85 (6), p. 599.

LIRA, L. F. B.; ALBUQUERQUE, M. S.; PACHECO, J. G. A.; FONSECA, T. M.; CAVALCANTI, E. H. S.; STRAGEVITCH, L.; "Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel"; *Microchemical Journal*, **2010**, 96, p. 126.

MAHAJAN, S.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, D. B.; "Determining the acid number of biodiesel"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2006**, 83 (6), p. 567.

MARGOSCHES, V. B. M.; HINNER, W.; FRIEDMANN, L.; "Über eine Schnellmethode zur Bestimmung der Jodzahl fester Öle mit Jod und Alkohol". *Angewandte Chemie*, **1924**, p. 334.

MARIOTTI, E.; MASCINI, M.; "Determination of extra virgi olive oil acidity by FIA-titration"; *Food Chemistry*, **2001**, 73, p. 235.

MARTIN, C. A.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V.; "Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos"; *Revista de Nutrição*, **2006**, 19 (6), p. 761.

MASSON, L.; "Relative Nutritional Value of various dietary fats and oils"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1981**, 3, p. 249.

MELTON, S. L.; JAFAR, S.; SYKES, D.; TRIGIANO, M. K.; "Review of stability measurements for frying oils and fried food flavor"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1994**, 71 (12), p. 1301.

MITTELBAACH, M.; "Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel"; *Bioresource Technology*, **1995**, 56, p. 7.

MONTERIO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. "Critical review on analytical methods for biodiesel characterization"; *Talanta*, **2008**, 77, p. 593.

MORRETO, E.; FETT, R.; "Tecnologia de óleo e gorduras vegetais na indústria de alimentos"; São Paulo, **1998**.

MURTHY, M. K. R.; BHAT, G. S.; "Iodine number determination of milk fat and vegetable fats by refractometry"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1976**, 53, p. 577.

NAZ, S.; SHEIKH, H.; SIDDIQI, R.; SAYEED, S. A.; "Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions"; *Food Chemistry*, **2004**, 88, p. 253.

NITSCHKE, W. R.; WILSON, C. M.; "Rudolph Diesel, pioneer of the age of power"; Norman: The University of Oklahoma Press, **1965**.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; "Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis"; *Química Nova*, **2006**, 29 (3), p. 593.

PLANK, C.; LORBEER, E.; "Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography"; *Journal of Chromatography A*; **1995**, 697, p. 461.

PUHAN, S.; SARAVANAN, N.; NAGARAJAN, G.; VEDARAMAN, N.; "Effect of biodiesel unsaturated fatty acid on combustion characteristics of a DI compression ignition engine"; *Biomass and Bioenergy*; **2010**, 34, p. 1079.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C.; "Biodiesel production from high FFA rubber seed oil"; *Fuel*; **2005**, 84, p. 335.

RAMOS, M. J.; FERNANDÉZ, C. M.; CASAS, A.; RODRIGUES, L.; PÉREZ, Á.; "Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties"; *Bioresource Technology*, **2009**, 100, p. 261.

REINDL, B.; STAN, H. J.; "Determination of volatile aldehydes in meat as 2,4-dinitrophenylhydrazones using reversed-phase high-performance liquid chromatography"; *Journal Agricultural and Food Chemistry*, **1982**, 30 (5), p. 849.

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"; *Química Nova*, **2007**, 30 (5), p. 1374.

RUKUNUDIN, I.H.; WHITE, P. J.; BERN, C. J.; BAILEY, T. B.; "A modified method for determining free fatty acids from small soybean oil sample sizes"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1998**, 75 (5), p. 563

SAAD, B.; LING, C. W.; JAB, M. S.; LIM, B. P.; ALI, A. S. M.; WAI, W. T.; SALEH, M. I.; "Determination of free fatty acids in palm oil samples using non-aqueous flow injection titrimetric method"; *Food Chemistry*, **2007**, 102, p. 1407.

SABUDAK, T.; YILDIZ, M.; "Biodiesel production from waste frying oils and its quality control"; *Waste Management*, **2010**, 30, p. 799.

SANSEVERINO, A. M.; "Síntese orgânica limpa"; *Química Nova*, **2002**, 23 (1), p. 102.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R. K.; "Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel"; *Energy*, **2009a**, 43 (9), p. 1271.

SARIN, R.; KUMAR, R.; SRIVASTAV, B.; PURI, S. K.; TULI, D. K.; MALHOTRA, R. K.; KUMAR, A.; "Biodiesel surrogates: Achieving performance demands"; *Bioresource Technology*, **2009b**, 100, p. 3022.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; "Transesterification of Vegetable Oils: a Review"; *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **1998**, 9 (1), p. 199.

SHIMADA, Y.; Watanabe, Y.; Sugihara, A.; Tominaga, Y.; "Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing"; *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2002**, 17 (3-5), p. 133.

SILVEIRA, E. L. C.; CALAND, L. B.; TUBINO, M.; LOPES, O.; "Ponto de fulgor: uma alternativa para avaliar o teor de álcool no biodiesel"; in 31ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, **2008**.

SORIANO JR, N. U.; VENDITTI, R.; ARGYROPOULOS, D. S.; "Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification"; *Fuel*, **2009**, 88, p. 560.

SZYBIST, J.; BOEHMAN, A.; "Evaluation of formation strategies to eliminate the biodiesel NOx effect"; *Fuel Processing Technology*, **2005**, 86, p.1109.

TALUKDER, M. R.; WU, J. C.; FEN, N. M.; MELISSA, Y. L. S.; "Two-step lipase catalysis for production of biodiesel"; *Biochemical Engineering Journal*; **2010**, 49, p. 207.

TAT, M. E.; GERPEN, J. H. V.; "The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2000**, 77 (2), p. 115.

The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biological 12. Ed Whitehouse Station, **1996**.

TUNDO, P.; ANASTAS, P.; BLACK, D. S.; BREEN, J.; COLLINS, T.; MEMOLI, S.; MIYAMOTO, J.; POLYAKOFF, M.; TUMAS, W.; "Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview"; *Pure and Applied Chemistry*, **2000**, 72 (7), p. 1207.

VAN HAMME, J. D.; SINGH, A.; WARD, O. P.; "Recent advances in petroleum microbiology" *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, **2003**, 67 (4), p. 503.

WADUMESTHRIGE, K.; SMITH, J. C.; WILSON, J. R.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S.; " Investigation of the parameters affecting the cetane number of biodiesel"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*; **2008**, 85, p. 1073.

WANG, H.; TANG, H.; WILSON, J.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S.; "Total acid number determination of biodiesel and biodiesel blends"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2008**, 85 (8), p. 1083.

XIN, J.; IMAHARA H.; SAKA, S.; "Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol"; *Fuel*, **2008**, 87, p. 1807.

YOSHIDA, H.; KONDO, I.; KAJIMOTO, G.; "Participation of free fatty acids in the oxidation of purified soybean oil during microwave heating"; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1992**, 69 (11), p. 1136.

## **ANEXOS**



**RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 1 008 066-203****CLIENTE: Matthieu Tubino****UNICAMP-Inst. de Química Laboratório I-25, CXP 6154 - Cid. Universitária  
13083-970 - Campinas - SP****NATUREZA DO TRABALHO: Composição química em ésteres****REFERÊNCIA: E-mail de 22.02.2010****Orçamento CMQ/LAQ Nº 768/10 de 23.02.2010****Aprovação do orçamento recebida em 24.02.2010****1 MATERIAIS**

Foram fornecidos pelo cliente em 24.02.2010 cinco materiais líquidos, acondicionados em frasco de vidro com cerca de 150 mL cada. A indicação, o aspecto e a identificação de cada material estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1- Indicação, identificação no laboratório e aspecto**

Indicação	LAQ	Aspecto
Biodiesel de Banha Suína	1051-10	Turvo com duas fases, amarelado
Biodiesel de Soja	1052-10	Límpido amarelado
Biodiesel de Canola	1053-10	Límpido amarelado
Biodiesel de Girassol	1054-10	Límpido amarelado
Biodiesel de Milho	1055-10	Límpido amarelado

**2 MÉTODOS UTILIZADOS**

**2.1** Análise qualitativa de compostos orgânicos por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (Procedimento CMQ-LAQ-PE-QO-003).

**2.2** Determinação do teor de ésteres metílicos em biodiesel (Procedimento CMQ-LAQ-PE-QO-028).

Equipamentos utilizados:

- Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GCMS-QP2010), marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010.
- Cromatógrafo a gás (Trace GC 2000), marca Thermo Quest, modelo Trace GC 2000.
- Balança analítica (AUW-220D), marca Shimadzu, modelo AUW-220D. Calibração bianual – Validade: Novembro/2011.

Os resultados apresentados neste documento se aplicam somente ao item ensaiado ou calibrado.  
Este documento não dá direito ao uso do nome ou da marca IPT, para quaisquer fins, sob pena de indenização.  
A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração.

Av. prof. Almeida Prado, 532 | Cidade Universitária  
São Paulo | SP | CEP 05508-901  
Tel 11 3767 4000 | Fax 11 3767 4002 | ipt@ipt.br

www.ipt.br

### 3 RESULTADOS

Os resultados analíticos constam da Tabela 2.

**Tabela 2 – Resultados analíticos**

Composição	Biodiesel				
	Banha Suína	Soja	Canola	Girassol	Milho
Miristato de metila (C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> ) 14,0	1,10 ± 0,01	ND	ND	ND	ND
Palmitato de metila (C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> ) 16,0	19,9 ± 0,1	10,0 ± 0,1	4,2 ± 0,1	5,5 ± 0,1	11,3 ± 0,1
Palmitoleato de metila (C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> ) 16,1	1,9 ± 0,1	ND	0,20 ± 0,02	ND	0,16 ± 0,01
Estearato de metila (C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> ) 18,0	9,8 ± 0,2	2,8 ± 0,1	2,00 ± 0,03	3,2 ± 0,1	1,90 ± 0,03
Oleato de metila (C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> ) 18,1	36,1 ± 0,5	23,1 ± 0,6	57,9 ± 0,9	24,3 ± 0,3	31,5 ± 0,1
Linoleato de metila (C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> ) 18,7	13,2 ± 0,2	49,3 ± 0,9	17,8 ± 0,3	58,8 ± 0,8	43,2 ± 0,2
Linolenato de metila (C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> ) 18,3	0,50 ± 0,02	5,2 ± 0,1	5,7 ± 0,1	0,40 ± 0,05	0,8 ± 0,1
Eicosanoato de metila (C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> ) 20,0	0,20 ± 0,07	0,30 ± 0,02	0,55 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,50 ± 0,07
Eicosenoato de metila (C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> ) 20,1	0,70 ± 0,05	ND	0,9 ± 0,02	ND	0,30 ± 0,08

**Notas:** 1) ND - Não detectado

2) Os resultados indicam intervalo com 95% de confiança para média de três repetições.

3) A determinação do número de cetano dos materiais está apresentada no Relatório Técnico Nº 116 249-205, anexo.

### 4 ANEXO

**Anexo A – Relatório Técnico Nº 116 249-205..... 4 págs.**

### 5 EQUIPE TÉCNICA

Quím. Maria de Fátima P. S. Mota

Técnica Thais Santos Silva

Técnico João Paulo A. de Lacerda

São Paulo, 07 de abril de 2010.

CENTRO DE METROLOGIA EM QUÍMICA  
 Laboratório de Análises Químicas

*Sandra Souza de Oliveira*

Eng. Quím. Sandra Souza de Oliveira  
 Supervisora do Ensaio  
 CRQ nº 04300204 – RE nº 8620

CENTRO DE METROLOGIA EM QUÍMICA  
 Laboratório de Análises Químicas

*Miguel Papai Jr.*

Eng. Quím. Miguel Papai Jr.  
 Responsável pelo Laboratório  
 CRQ nº 4307892 – RE nº 8584

Os resultados apresentados neste documento se aplicam somente ao item ensaiado ou calibrado.  
 Este documento não dá direito ao uso do nome ou da marca IPT, para quaisquer fins, sob pena de indenização.  
 A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração.

Av. prof. Almeida Prado, 532 | Cidade Universitária  
 São Paulo | SP | CEP 05508-901  
 Tel 11 3767 4000 | Fax 11 3767 4002 | ipt@ipt.br

www.ipt.br

Anexo A do Relatório de Ensaio Nº 1 008 066-203



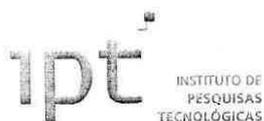
**ANEXO A**

**Relatório Técnico Nº 116 249-205**

Os resultados apresentados neste documento se aplicam somente ao item ensaiado ou calibrado.  
Este documento não dá direito ao uso do nome ou da marca IPT, para quaisquer fins, sob pena de indenização.  
A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração.

Av. prof. Almeida Prado, 532 | Cidade Universitária  
São Paulo | SP | CEP 05508-901  
Tel 11 3767 4000 | Fax 11 3767 4002 | ipt@ipt.br

  
[www.ipt.br](http://www.ipt.br)



RELATÓRIO  
116 249-205  
18 de março 2010  
IPT/LAQ

Determinações de Número de Cetano de Amostra de Biodiesel

CLIENTE  
LAQ - Laboratório de Análises Químicas  
CMQ/IPT

UNIDADE RESPONSÁVEL  
Lab. de Energia Térmica, Motores, Combustíveis e Emissões  
CETAE/LETMCE



Relatório Técnico n.º 116 249-205-1/3

## 1 INTRODUÇÃO

O presente relatório diz respeito às determinações dos números de cetano de cinco amostras de biodiesel, enviadas pelo cliente e realizadas pelo Laboratório de Energia Térmica, Motores, Combustíveis e Emissões do Centro de Tecnologias Ambientais e Energéticas do IPT.

## 2 OBJETIVO

Determinar os números de cetano de cinco amostras de biodiesel fornecidas pelo cliente com as identificações LAQ-1051-10, LAQ-1052-10, LAQ-1053-10, LAQ-1054-10 e LAQ-1055-10.

## 3 METODOLOGIA

As determinações dos números de cetano das amostras foram realizadas conforme a norma ASTM D 613 - *Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil*, utilizando-se um motor Waukesha modelo CFR-5.

Os combustíveis de referência (*reference fuels*) RF1 e RF2, utilizados nesses ensaios, foram preparados a partir dos combustíveis secundários de referência U-15 (cetano 18,7) e T-22 (cetano 74,8), recomendados pela ASTM, nas seguintes proporções:

RF1 → 44% em volume de U-15 e 56% em volume de T-22 (cetano 50,1);

RF2 → 36% em volume de U-15 e 64% em volume de T-22 (cetano 54,6);

RF~~1~~<sup>2</sup> → 27% em volume de U-15 e 73% em volume de T-22 (cetano 59,6).

## 4 RESULTADOS OBTIDOS

Os números de cetano das amostras foram obtidos tomando por base a interpolação linear realizada com o uso dos valores lidos no "vernier" do dispositivo variador de taxa de compressão do motor CFR quando este consumia cada um dos combustíveis de referência e cada amostra, conforme prescreve a norma utilizada.



Relatório Técnico n.º 116 249-205-2/3

As Tabelas numeradas de 1 a 5, a seguir, resumem os resultados obtidos nos ensaios.

**Tabela 1: Resultados obtidos no ensaio do biodiesel de gordura de porco**

Identificação	Leitura no "vernier"	Número de cetano
Combustível –padrão RF3	1639	59,6
Combustível –padrão RF2	1611	54,6
LAQ 1051-10	1635	<b>58,9</b>

**Tabela 2: Resultados obtidos no ensaio do biodiesel de soja**

Identificação	Leitura no "vernier"	Número de cetano
Combustível –padrão RF1	1574	50,1
Combustível –padrão RF2	1609	54,6
LAQ 1052-10	1592	<b>52,4</b>

**Tabela 3: Resultados obtidos no ensaio do biodiesel de canola**

Identificação	Leitura no "vernier"	Número de cetano
Combustível –padrão RF1	1575	50,1
Combustível –padrão RF2	1611	54,6
LAQ 1053-10	1607	<b>54,2</b>

**Tabela 4: Resultados obtidos no ensaio do biodiesel de girassol**

Identificação	Leitura no "vernier"	Número de cetano
Combustível –padrão RF1	1574	50,1
Combustível –padrão RF2	1609	54,6
LAQ 1054-10	1603	<b>53,8</b>

**Tabela 5: Resultados obtidos no ensaio do biodiesel de milho**

Identificação	Leitura no "vernier"	Número de cetano
Combustível –padrão RF1	1573	50,1
Combustível –padrão RF2	1612	54,6
LAQ 1055-10	1598	<b>53,0</b>

Ainda de acordo com a norma utilizada, as incertezas associadas às medidas dos números de cetano das amostras são assumidas iguais àquelas obtidas a partir dos resultados



Relatório Técnico n.º 116 249-205-3/3

estatísticos de programa interlaboratorial realizado pela *ASTM National Exchange Group* (NEG), expressos na Tabela 6.

**Tabela 6. Limites de repetitividade e reprodutibilidade de números de cetano na faixa de resultados obtidos nos ensaios**

Número de cetano	Repetitividade *	Reprodutibilidade *
52	0,9	4,3
56	1,0	4,8
acima de 56	* não disponível	não disponível

\* para um nível de confiança de 95%.

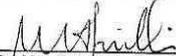
## 5 CONCLUSÕES

Os números de cetano das amostras ensaiadas, para um nível de confiança de 95% de reprodutibilidade, são:

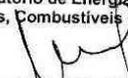
- biodiesel de gordura de porco :  $58,9 \pm (4,8)$ ;
- biodiesel de soja :  $52,4 \pm 4,3$ ;
- biodiesel de canola :  $54,2 \pm 4,6$ ;
- biodiesel de girassol :  $53,8 \pm 4,5$ ;
- biodiesel de milho :  $53,0 \pm 4,4$ .

São Paulo, 18 de março de 2010

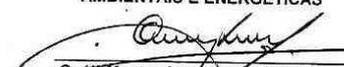
CENTRO DE TECNOLOGIAS  
AMBIENTAIS E ENERGÉTICAS  
Laboratório de Energia Térmica,  
Motores, Combustíveis e Emissões

  
Engº Mec. Dr. Mauricio Assumpção Trielli  
CREA SP nº 905.692 – RE nº 05674

CENTRO DE TECNOLOGIAS  
AMBIENTAIS E ENERGÉTICAS  
Laboratório de Energia Térmica,  
Motores, Combustíveis e Emissões

  
Engº Dr. Marco Antonio Soares de Paiva  
Responsável pelo Laboratório em exercício  
CREASP nº 88.174/D – RE nº 06191

CENTRO DE TECNOLOGIAS  
AMBIENTAIS E ENERGÉTICAS

  
Geolº Mestre Antônio Gimenez Filho  
Diretor do Centro  
CREA SP 0600693084 – RE 04765