

URI - CAMPUS ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E LEVANTAMENTO DE
PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE ÉSTERES DE ÓLEOS
VEGETAIS**

MARA KESSLER USTRA

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

ERECHIM, RS - BRASIL

FEVEREIRO DE 2009

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E LEVANTAMENTO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE ÉSTERES DE ÓLEOS VEGETAIS

Mara Kessler Ustra

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Banca Examinadora:

Prof. José Vladimir de Oliveira, Dr. Sc
Orientador

Prof. Marcos Lúcio Corazza, Dr. Sc
Orientador

Prof. Papa Matar Ndiaye, Dr. Sc

Profa. Fernanda de Castilhos Corazza, Dr^a. Sc

Erechim, 26 de fevereiro de 2009

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – CAMPUS DE ERECHIM.

*Dedico este trabalho ao meu esposo
Sandro e aos nossos filhos Bernardo,
Eduardo e Ótávio.*

AGRADECIMENTOS

Esse é um momento de muitas emoções e todas se misturam: é o alívio do dever cumprido, a alegria de uma conquista realizada, o entusiasmo para novos caminhos e, claro, o aprendizado das lembranças. Foram muitas as pessoas que me apoiaram e às quais manifesto sinceros agradecimentos. Desta forma, agradeço:

A Deus, por proporcionar sabedoria, força e perseverança na concretização de um propósito.

Aos orientadores deste trabalho, Prof. José Vladimir de Oliveira e Prof. Marcos Lúcio Corazza, pela dedicação e importantes contribuições para meu crescimento profissional.

À minha família, pelo apoio e pelo carinho em todos os momentos; em especial ao meu esposo Sandro, companheiro de todas as horas e o maior incentivador deste percurso; aos nossos filhos Bernardo, Eduardo e Otávio, pela sabedoria que emana da inocência de suas infâncias.

À banca examinadora, pela disponibilidade, interesse e valiosa colaboração para o enriquecimento deste trabalho.

À secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, pela primorosa atenção dedicada.

Aos professores do mestrado, colegas de curso, bolsistas e funcionários dos laboratórios, pela colaboração recebida.

À Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, pelas condições proporcionadas durante o Curso.

A todos...

MUITO OBRIGADA!!!

*Caminante, son tus huellas
el camino, y nada más;
caminante, no hay camino,
se hace camino al andar.*

Antonio Machado, 1912

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E LEVANTAMENTO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE ÉSTERES DE ÓLEOS VEGETAIS

Mara Kessler Ustra

02/2009

Orientadores: José Vladimir de Oliveira

Marcos Lúcio Corazza

O presente trabalho apresenta a caracterização reológica do biodiesel metílico de soja, de mamona e de suas misturas, bem como a determinação de suas propriedades termofísicas. Devido às prescrições contidas nas normas da legislação, brasileira e europeia, em relação às propriedades termofísicas (viscosidade e densidade), realizamos um estudo sobre o comportamento dessas propriedades do biodiesel puro de soja e de mamona e das *blends* formuladas nas proporções de 10, 30 e 50%. Os experimentos foram realizados em diferentes temperaturas (10 a 80°C) para todas as amostras, tanto as puras como as misturas. Partindo desses dados experimentais os mesmos foram utilizados em um modelo matemático UNIFAC-VISCO para a predição da viscosidade em função da temperatura. A partir da análise dos resultados obtidos, pode-se afirmar que as propriedades diferem da mistura para com as amostras puras; a densidade aumenta conforme aumenta a proporção e decresce gradualmente com o aumento linear da temperatura. Quanto à viscosidade, a diferença é relativamente pequena, principalmente nas proporções menores e em altas temperaturas; podendo assim ficar dentro das especificações das normas vigentes, viabilizando sua utilização como combustível, sem problemas de afetar a atomização e combustão. Devido à estrutura molecular do biodiesel de

mamona, justifica-se o porquê dessa tendência de permanecerem elevados os valores de suas propriedades, mesmo nas misturas, cabendo assim sua utilização em proporções menores. Quanto ao modelo UNIFAC-VISCO, o mesmo pode ser aplicado numa primeira aproximação para a estimação da viscosidade, requerendo estudos mais avançados para melhores modelagens.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Post-Graduate Program as a partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master in Food Engineering

CHARACTERIZATION AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF TERMOPHYSICS
SURVEY OF ESTERS OF VEGETABLE OILS

Mara Kessler Ustra

02/2009

Advisors: José Vladimir de Oliveira

Marcos Lúcio Corazza

This paper presents the rheological characterization of biodiesel from soybean ether of castor oil and mixtures thereof, and a survey of the termophysics properties. Due to requirements contained in rules of law, brazilian or european, for termophysics properties (viscosity and density), we conducted a study on the behavior of these properties of pure biodiesel from soybean and castor oil and the blends made in the proportions of 10, 30 and 50%. The experiments were performed at different temperatures (10 to 80 °C) for all samples, both pure and mixtures. Starting from these experimental data they were used in a mathematical model UNIFAC-VISCO for the prediction of viscosity as a function of temperature. An analysis of the results, we can say that the different properties of the mixture to the pure samples, the density increases as the proportion increases and decreases gradually with the linear increase of temperature. As the viscosity, the differences is relatively small, especially in smaller proportions and at high temperatures, and thus stay within the specifications of standards, enabling its use as fuel, no problem to affect the atomization and combustion. Due to the molecular structure of biodiesel from castor oil, it is why this trend to remain elevated values of their properties, even in mixtures,

with so their use in smaller proportions. As for the UNIFAC-VISCO model, it can be applied to a first approximation to the estimation of viscosity, requiring more advanced studies to better modeling.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	viii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Necessidades energéticas e ambientais.....	4
2.2 Caracterização do Biodiesel	5
2.3 Panorama da produção do biodiesel no Mundo e no Brasil	7
2.4 Vantagens e Desvantagens do Biodiesel	11
2.5 Política Governamental	13
2.6 Métodos de produção do biodiesel	14
2.6.1 Pré-tratamento da matéria prima	14
2.6.2 Reação de Transesterificação.....	15
2.6.3 Processo de Purificação.....	19
2.7 Normas que definem uma mistura de ésteres como biodiesel.....	19
2.8 Caracterização Físico-Química.....	20
2.8.1 Teor de água	20
2.8.2 Índice de Acidez	21
2.8.3 Glicerina Total	21
2.9 Propriedades Termofísicas.....	21
2.9.1 Comportamento Reológico.....	22
2.9.2 Densidade	23
2.9.3 Calor específico.....	23
2.9.4 Condutividade Térmica	24
2.9.5 Difusividade Térmica.....	25
2.9.6 Número de cetano.....	25
2.10 Emprego de misturas (blendas) de biodiesel.....	26
2.11 Modelagem das propriedades termofísicas	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Materiais.....	31
3.2 Equipamentos e Metodologia	31
3.2.1 Produção do biodiesel metílico de soja.....	31
3.2.2 Procedimento para a formulação das misturas.....	34
3.2.3 Determinação das características físico-químicas do BMS e BMM	36
3.2.4 Análise cromatográfica do BMS e BMM	38
3.2.5 Determinação das propriedades termofísicas.....	39
3.2.6 Determinação das propriedades calorimétricas.....	42
3.2.7 Modelagem da viscosidade.....	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47

4.1	Caracterização do Biodiesel Metílico de Soja e de Mamona	47
4.2	Cromatografia Gasosa	49
4.3	Análise das Propriedades Termofísicas.....	50
4.3.1	Densidade	51
4.3.2	Comportamento Reológico.....	56
4.3.3	Propriedades Calorimétricas	71
4.3.4	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	82
4.4	Volume molar em excesso (v^E).....	87
4.5	Modelagem da viscosidade	91
5	CONCLUSÕES e SUGESTÕES.....	110
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
	APÊNDICE A- RESOLUÇÃO ANP N° 7, DE 2008.....	120
	APÊNDICE B- REGULAMENTO TÉCNICO ANP N° 1/2008.....	124
	APÊNDICE C- TABELAS COM VALORES DE DENSIDADE	131
	APÊNDICE D- TABELAS COM VALORES DE VISCOSIDADE DINÂMICA	136
	APÊNDICE E- TABELAS COM VALORES DE VISCOSIDADE CINEMÁTICA.....	138
	APÊNDICE F- TABELAS COM VALORES DAS PROPRIEDADES CALORIMÉTRICAS	144
	APÊNDICE G- TABELAS COM VALORES DE CAPACIDADE CALORÍFICA	154
	APÊNDICE H- CROMATOGRAMAS DO BIODIESEL DE SOJA E MAMONA.....	159

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diferentes enfoques para a utilização de biocombustíveis (Fonte: www.abiove.com.br).	8
Figura 2- Distribuição espacial de oleaginosas no Brasil (Fonte: www.abiove.com.br).	9
Figura 3- Crescimento da População Mundial (Fonte: www.abiove.com.br).	10
Figura 4- Desenvolvimento Econômico Mundial (Fonte: www.abiove.com.br).	10
Figura 5- Produção mundial de soja até 2020 (Fonte: www.abiove.com.br)	11
Figura 6- Fluxograma geral de produção de biodiesel (Fonte: BENAZZI; 2005.).....	14
Figura 7- Esquema geral da reação de transesterificação.	16
Figura 8- Representação das etapas da reação de transesterificação.	17
Figura 9- Aparato experimental para reação de transesterificação.	32
Figura 10- Detalhe da etapa de separação na produção de biodiesel.	33
Figura 11- Separação após algumas lavagens do biodiesel.	33
Figura 12- Vista geral do aparato experimental de medida de densidade.	41
Figura 13- Variação da densidade do BMS, BMM, B10, B30 e B50 em função da temperatura.	51
Figura 14- Variação da densidade da glicerina, do metanol e da mistura G-M em função da temperatura.	52
Figura 15- Variação da densidade da mistura equimolar glicerina-metanol-água, glicerina e metanol em função da temperatura.	53
Figura 16- Variação da densidade da mistura BMS-M, BMS e metanol em função da temperatura.	54
Figura 17- Variação da densidade da mistura BMM-M, BMM e metanol em função da temperatura.	54

Figura 18- Variação da densidade da mistura BMS-M-G, BMS, glicerina e metanol em função da temperatura.	55
Figura 19- Variação da densidade da mistura BMM-M-G, BMM, glicerina e metanol em função da temperatura.	56
Figura 20- Perfil da viscosidade do BMS e BMM e das misturas em função da temperatura.	57
Figura 21- Comportamento reológico do BMS em diferentes temperaturas.	59
Figura 22- Comportamento reológico do BMM em diferentes temperaturas.	60
Figura 23- Comportamento reológico da mistura B10 em diferentes temperaturas. .	60
Figura 24- Comportamento reológico da mistura B30 em diferentes temperaturas. .	61
Figura 25- Comportamento reológico da mistura B50 em diferentes temperaturas. .	61
Figura 26- Perfil da viscosidade versus taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas.	62
Figura 27- Perfil da viscosidade versus taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas.	63
Figura 28- Perfil da viscosidade versus taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas.	63
Figura 29- Perfil da viscosidade versus taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas.	64
Figura 30- Perfil da viscosidade versus taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas.	64
Figura 31- Variação da viscosidade do metanol em função da temperatura.	65
Figura 32- Variação da viscosidade da glicerina em função da temperatura.	66
Figura 33- Variação da viscosidade das misturas G-M, glicerina e do metanol em função da temperatura.	67
Figura 34- Variação da viscosidade da mistura G-M-A da glicerina em função da temperatura.	67
Figura 35- Variação da viscosidade da mistura BMS-M, metanol e BMS em função da temperatura.	68

Figura 36- Variação da viscosidade da mistura BMM-M, metanol e BMM em função da temperatura.	69
Figura 37- Variação da viscosidade da mistura BMS-M-G, metanol, glicerina e BMS em função da temperatura.	70
Figura 38- Variação da viscosidade da mistura BMM-M-G, metanol, glicerina e BMM em função da temperatura.	70
Figura 39- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica do BMS. ...	71
Figura 40- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica do BMM. .	72
Figura 41- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica B10.	72
Figura 42- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica B30.	73
Figura 43- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica B50.	73
Figura 44- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da glicerina.	74
Figura 45- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica do metanol.	74
Figura 46- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura G-M (0,25-0,75).	75
Figura 47- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura G-M (0,50-0,50).	75
Figura 48- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura G-M (0,75-0,25).	76
Figura 49- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura equimolar G-M-A.	76
Figura 50- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura BMS-M (0,25-0,75).	77
Figura 51- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura BMS-M (0,50-0,50).	77
Figura 52- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica do sistema BMS/metanol (0,25-0,75).	78

Figura 53- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura BMM-M (0,25-0,75).	78
Figura 54- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura BMM-M (0,50-0,50).	79
Figura 55- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura BMM-M (0,75-0,25).	79
Figura 56- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura BMS-M-G.	80
Figura 57- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura BMM-M-G.....	80
Figura 58- Curva DSC do BMS.	83
Figura 59- Curva DSC do BMM.....	84
Figura 60- Curva DSC da mistura de biodiesel B10.....	85
Figura 61- Curva DSC da mistura de biodiesel B30.....	86
Figura 62- Curva DSC da mistura de biodiesel B50.....	86
Figura 63- Variação do v^E da mistura G-M em três composições molares em função da temperatura.	88
Figura 64- Variação do v^E da mistura BMS-M em três composições molares em função da temperatura.	89
Figura 65- Variação do v^E da mistura BMM-M em três composições molares em função da temperatura.	90
Figura 66- Valores da densidade calculada em função da temperatura.	92
Figura 67- Valores da viscosidade cinemática literatura e do modelo do Oleato e Linoleato. *NOUREDDINI et al. (1992); GOUW et al. (1966); KNOTHE et al. (2007); YAO et al. (2007).	94
Figura 68- Valores da viscosidade cinemática da literatura e do modelo, do Palmitato, Linolenato, Estearato e Ricinoleato. *NOUREDDINI et al. (1992); GOUW et al. (1966); KNOTHE et al. (2007); YAO et al. (2007).	94

Figura 69- Valores da viscosidade cinemática experimental versus valores calculados pela solução ideal (C1–C11).	102
Figura 70- Valores da viscosidade cinemática experimental versus valores calculados pelo modelo UNIFAC-VISCO (C1-C11).	102
Figura 71- Valores da viscosidade cinemática experimental versus valores calculados pela solução ideal (C1–C11; M1–M5).	103
Figura 72- Valores da viscosidade cinemática experimental versus valores calculados pelo modelo UNIFAC-VISCO (C1–C11; M1–M5).	104
Figura 73- Viscosidade cinemática para o BMS.	105
Figura 74- Variação do G^{Ex} para BMS.	105
Figura 75- Viscosidade cinemática para o BMM.	106
Figura 76- Variação do G^{Ex} para o BMM.	106
Figura 77- Viscosidade cinemática para a mistura B10.	107
Figura 78- Viscosidade cinemática para a mistura B30.	108
Figura 79- Viscosidade cinemática para a mistura B50.	108
Figura 80- Viscosidade cinemática para a mistura G-M (composição em base molar (0,75-0,25)).	109
Figura 81- Cromatograma da amostra do biodiesel metílico de soja a uma concentração de 1000ppm. Identificação dos picos: A – metil palmitato, B – etil palmitato, C – metil linolenato, D - metil oleato, E – metil linoleato, F – metil estearato.	159
Figura 82- Cromatograma da amostra do biodiesel metílico de mamona a uma concentração de 100ppm. Identificação dos picos: A – metil palmitato, B – metil oleato, C – metil linoleato, D - metil ricinoleato, E – etil ricinoleato.	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição média dos ácidos graxos no óleo de soja.....	6
Tabela 2- Composição média dos ácidos graxos no óleo de mamona.	6
Tabela 3- Relação dos fluidos com o tipo de cilindro utilizado para realização das medidas no viscosímetro de série LV.....	40
Tabela 4- Caracterização do Biodiesel Metílico de Soja - BMS.	48
Tabela 5- Caracterização do Biodiesel Metílico de Mamona - BMM.	48
Tabela 6- Composição de Ésteres Metílicos do Biodiesel de Soja.....	49
Tabela 7- Composição de Ésteres Metílicos do Biodiesel de Mamona.	50
Tabela 8- Viscosidade cinemática (40°C) do BMS e BMM e das misturas.	58
Tabela 9- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica das soluções.....	81
Tabela 10- Parâmetros ajustados da Equação 20 para os ésteres puros.....	91
Tabela 11- Parâmetros dos ésteres puros para o cálculo da viscosidade usando a equação 21.	93
Tabela 12- Definição do número de cada subgrupo em cada molécula dos componentes puros.....	95
Tabela 13- Parâmetros de interação entre grupos α_{nm} UNIFAC-VISCO.	96
Tabela 14- Parâmetros de área e volume dos subgrupos.....	97
Tabela 15- Composição das amostras sintéticas em diferentes misturas, em fração mássica.	98
Tabela 16- Composição das misturas feitas com os diferentes tipos de biodiesel (em fração mássica).....	99
Tabela 17- Viscosidade cinemática das amostras sintéticas em função da temperatura.....	99
Tabela 18- Viscosidade cinemática das misturas de biodiesel (em composição volumétrica) em função da temperatura.....	101
Tabela C 1- Densidade do BMS e BMM e as correspondentes misturas (composição em base volumétrica) em função da temperatura.	131
Tabela C 2- Densidade da glicerina e do metanol e suas correspondentes misturas (composição em base molar) em função da temperatura.	132
Tabela C 3- Densidade das misturas equimolar G-M-A; BMS-M; BMM-M (composição em base molar) em função da temperatura.	133

Tabela C 4- Densidade das misturas BMM-M (composição em base molar), BMS-M-G (composição mássica de 10%-80%-10%), BMM-M-G (composição mássica de 25%-50%-25%) em função da temperatura.	134
Tabela C 5- Densidade calculada dos ésteres em função da temperatura.	135
Tabela D 1- Viscosidade dinâmica do BMS e BMM e suas correspondentes misturas (composição em base volumétrica) em função da temperatura.	136
Tabela D 2- Viscosidade dinâmica da glicerina, metanol e da mistura G-M (composição em base molar) em função da temperatura.	136
Tabela D 3- Viscosidade dinâmica da mistura equimolar G-M-A; BMS-M; BMM-M (composição em base molar) em função da temperatura.	137
Tabela D 4- Viscosidade dinâmica da mistura BMM-M (composição em base molar), BMS-M-G (composição mássica de 10%-80%-10%), BMM-M-G (composição mássica de 25%-50%-25%) em função da temperatura.	137
Tabela E 1- Viscosidade cinemática do BMS e BMM e suas correspondentes misturas (composição em base volumétrica) em função da temperatura.	138
Tabela E 2- Viscosidade cinemática da glicerina, metanol e da mistura G-M (composição em base molar) em função da temperatura.	139
Tabela E 3- Viscosidade cinemática da mistura G-M-A; BMS-M; BMM-M (composição em base molar) em função da temperatura.	139
Tabela E 4- Viscosidade cinemática da mistura BMM-M (composição em base molar), BMS-M-G (composição mássica de 10%-80%-10%), BMM-M-G (composição mássica de 25%-50%-25%) em função da temperatura.	140
Tabela E 5- Viscosidade cinemática obtidos de NOUREDINI <i>et al.</i> (1992); GOUW <i>et al.</i> (1966); KNOTHE <i>et al.</i> (2007); YAO <i>et al.</i> (2007) e viscosidade cinemática calculada pelo modelo dos ésteres puros em função da temperatura.	141
Tabela E 6- Viscosidade cinemática obtidos de NOUREDINI <i>et al.</i> (1992); GOUW <i>et al.</i> (1966); KNOTHE <i>et al.</i> (2007); YAO <i>et al.</i> (2007) e viscosidade cinemática calculada pelo modelo dos ésteres puros em função da temperatura.	142
Tabela E 7- Viscosidade cinemática obtidos de NOUREDINI <i>et al.</i> (1992); GOUW <i>et al.</i> (1966); KNOTHE <i>et al.</i> (2007); YAO <i>et al.</i> (2007) e viscosidade cinemática calculada pelo modelo da equação da reta dos ésteres em função da temperatura.	143
Tabela F 1- Propriedades calorimétricas medidas para BMS.	144
Tabela F 2- Propriedades calorimétricas medidas para BMM.	144
Tabela F 3- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura (B10).	145
Tabela F 4- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura (B30).	145
Tabela F 5- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura (B50).	146
Tabela F 6- Propriedades calorimétricas medidas para a glicerina.	146
Tabela F 7- Propriedades calorimétricas medidas para o metanol.	147

Tabela F 8- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura G-M (0,25-0,75).	147
Tabela F 9- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura G-M (0,50-0,50).	148
Tabela F 10- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura G-M (0,75-0,25).	148
Tabela F 11- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura equimolar G-M-A.	149
Tabela F 12- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMS-M	149
Tabela F 13- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMS-M	150
Tabela F 14- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMS-M	150
Tabela F 15- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMM-M.....	151
Tabela F 16- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMM-M.....	151
Tabela F 17- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMM-M.....	152
Tabela F 18- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMS-M-G.....	152
Tabela F 19- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMM-M-G.	153
Tabela G 1- Capacidade calorífica (c_p) do BMS.....	154
Tabela G 2- Capacidade calorífica (c_p) do BMM.	155
Tabela G 3- Capacidade calorífica (c_p) da mistura B10.....	156
Tabela G 4- Capacidade calorífica (c_p) da mistura B30.....	157
Tabela G 5- Capacidade calorífica (c_p) da mistura B50.....	158
Tabela H 1- Área média (A) referente a duas injeções da amostra de biodiesel metílico de soja.	159
Tabela H 2- Fatores de resposta (FR) para cada composto da amostra padrão a uma concentração de (aproximadamente) 100ppm (A denota a área cromatográfica de cada composto).....	160
Tabela H 3- Área média (A) referente a duas injeções da amostra de biodiesel metílico (destilado) de mamona fornecida pelo Cenpes/Petrobras.	161

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão; ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Existem diferentes processos de obtenção do biodiesel; dentre os quais se pode citar o craqueamento, a esterificação e a transesterificação. O processo de transesterificação, o mais utilizado atualmente, consiste numa reação química envolvendo óleos vegetais ou gordura animal com um álcool de cadeia curta, estimulada por um catalisador. O processo gera um subproduto importante: a glicerina, produto com aplicações diversas na indústria química e farmacêutica.

No contexto nacional, a publicação da Medida Provisória nº 214, vigente a partir de 1º de janeiro de 2005, remete à importância do Projeto Biodiesel e de sua abrangência social para o país. Os pontos mais importantes desta Medida são:

- Inclusão do biodiesel na matriz energética nacional.
- Delegação da Agência Nacional de Petróleo – ANP para o controle e regulamentação das atividades do biodiesel, relacionadas com distribuição, misturas, especificações e outras.
- Obrigatoriedade da Petrobras em misturar 2% de biodiesel ao diesel do petróleo, a partir de 2008, e 5% em 2013; podendo esses prazos serem diminuídos, dependendo da produção de óleo.

Os óleos vegetais têm sido amplamente utilizados pelas indústrias químicas na produção do biodiesel. Tal utilização tem mobilizado a comunidade científica a estudar as propriedades do biodiesel para a sua melhor adequação aos motores diesel.

Como o conhecimento das propriedades termofísicas é fundamental para se obter um bom desempenho dos biocombustíveis nos motores e garantir a qualidade do biodiesel, trabalhos de pesquisa sobre esta temática vêm ganhando significativo

espaço nas discussões científicas e tecnológicas. Esta dissertação foi desenvolvida nesta perspectiva.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é realizar a caracterização reológica e a determinação de propriedades termofísicas de diferentes tipos de biodiesel metílicos e suas misturas.

Nesta linha, constituem-se como objetivos específicos:

- Caracterização físico-química do biodiesel metílico de soja e mamona.
- Realização de medidas de viscosidade destes diferentes tipos de biodiesel e suas misturas.
- Realização de medidas da densidade destes tipos de biodiesel e suas misturas.
- Realização de medidas da capacidade calorífica destes tipos de biodiesel e suas misturas.
- Realização de medidas de condutividade térmica destes tipos de biodiesel e suas misturas.
- Modelagem dos dados experimentais de viscosidade utilizando o modelo UNIFAC-VISCO.

O presente trabalho encontra-se assim organizado: no capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica, com ênfase sobre o estado-da-arte da produção de biodiesel, principalmente aspectos relacionados à escolha da matéria-prima, tecnologias existentes de produção, órgãos responsáveis pelo controle dos limites dos parâmetros avaliados por caracterização físico-química, reológica e propriedades termofísicas. No capítulo 3 é apresentada a descrição dos materiais, aparato experimental, equipamentos e métodos utilizados para o procedimento das análises. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos;

finalizando com o capítulo 5, com as respectivas conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Necessidades energéticas e ambientais

No final do século XIX, a partir da invenção do motor a diesel, pelo engenheiro francês de origem alemã Rudolph Christian Carl Diesel (1858-1913), vislumbrou-se pela primeira vez a possibilidade de usar óleos vegetais como combustível. Rudolph Diesel, em certa ocasião, afirmou de forma premonitória que o “motor a diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e pode ajudar no desenvolvimento dos países que o utilizem”. Rudolph já previa o ganho ambiental que o Planeta teria se utilizasse este combustível biodegradável (KNOTHE *et al.*, 2002).

Das primeiras crises energéticas ocorridas por volta dos anos 70 e meados dos anos 80, originou-se a necessidade de pesquisar fontes alternativas de energia. Duas causas principais desencadearam esse movimento. Primeiramente, a possível escassez de recursos fósseis, uma vez que a maioria dessas fontes energéticas é proveniente do carvão, dos gases naturais e da petroquímica. Associado a isso, encontra-se o apelo ambiental mundial, na busca da redução das emissões de poluentes. A segunda causa estaria diretamente relacionada com a questão da dependência energética, visto que são poucos os países que detêm a maioria das fontes energéticas de origem fóssil. Desta forma, envolve questões socioeconômicas, tais como o grande desenvolvimento populacional, juntamente com a evolução tecnológica industrial, a modernização da agricultura, o aumento da capacidade de consumo da população e a elevação dos níveis de conforto individual e familiar (SRIVASTAVA *et al.*, 2000; GOES *et al.*, 2008).

Assim, a mudança na matriz energética mundial é indispensável, principalmente para o setor automobilístico, principal consumidor da energia advinda dos recursos fósseis e, conseqüentemente, o maior causador de danos ao meio ambiente (ENCINAR *et al.*, 2002). Nesse contexto, uma alternativa no desenvolvimento de novas "tecnologias limpas" de combustíveis é a energia proveniente do biodiesel, que tem capacidade logística para atuar no mercado energético de forma eficiente e com competitividade econômica.

2.2 Caracterização do Biodiesel

A alternativa de substituir o combustível fóssil por biodiesel encontra reforço no fato de que este pode ser tecnicamente e ambientalmente mais aceitável e economicamente mais competitivo (SRIVASTAVA *et al.*, 2000).

A Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, define o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que pode substituir parcial ou totalmente o óleo diesel (de origem fóssil).

Sob o aspecto químico, o biodiesel é um produto composto de ácidos graxos de cadeias longas, as quais se encontram ligadas a um álcool, sendo definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural.

Partindo desse ponto de vista, os triglicerídeos (óleos vegetais/gordura animal) e seus derivados são considerados alternativas viáveis, tanto quanto no aspecto da disponibilidade quanto na opção de variedades. Considerando o aspecto ambiental, sabe-se que o biodiesel, ao contrário do combustível a base de hidrocarbonetos, possui teor de enxofre próximo a zero, reduzindo, assim, os danos ao meio ambiente causado pelo ácido sulfúrico (STAVARACHE *et al.*, 2005).

As propriedades do biodiesel são fortemente influenciadas pela estrutura molecular e distribuição dos componentes dos ésteres dos ácidos graxos, que variam em função da matéria-prima utilizada (RASHID *et al.*, 2008). Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados dos triglicerídeos (triacilgliceróis), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Os ácidos graxos mais comumente encontrados nos óleos vegetais são do tipo: palmítico, esteárico, oléico, linoléico e o linolênico; além desses existe uma pequena porcentagem (1% a 5%) de ácidos graxos livres (COSTA NETO *et al.*, 2000).

A Tabela 1 ilustra as principais composições dos ácidos graxos, com as respectivas porcentagens de cada ácido, no óleo de soja comercial (COSTA NETO *et al.*, 2000), e do óleo de mamona na Tabela 2.

Tabela 1- Composição média dos ácidos graxos no óleo de soja.

Nº Carbono	Ácidos Graxos	Porcentagem (%)
C 12:0	Láurico	0,1 (max.)
C 14:0	Mirístico	0,2 (max.)
C 16:0	Palmítico	9,9 – 12,2
C 16:1 (9)	Palmitoléico	Traços – 0,2
C 18:0	Estearico	3,0 - 5,4
C 18:1 (9)	Oléico	17,7 – 26,0
C 18:2 (9,12)	Linoléico	49,7 – 56,9
C 18:3 (9,12,15)	Linolênico	5,5 – 9,5
C 20:0	Araquídico	0,2 – 0,5
C 20:1 (5)	Gadolênico	0,1 – 0,3
C 22:0	Behênico	0,3 – 0,7
C 22:1	Erúico	0,3 (max.)
C 24:0	Lignocérico	0,4 (max.)

Notação: :0 - insaturado; :1 - insaturações; :2 - duas insaturações; :3 - três insaturações.

Tabela 2- Composição média dos ácidos graxos no óleo de mamona.

Nº Carbono	Ácidos Graxos	Porcentagem (%)
C 16:0	Palmítico	1,0±0,2
C 18:0	Estearico	0,9±0,2
C 18:1 (9)	Oléico	3,5±0,2
C 18:1 (12)	Ricínoléico	88,9±1,4
C 18:2 (9,12)	Linoléico	4,9±0,2
C 18:3 (9,12,15)	Linolênico	0,3±0,1

Extraído de Oliveira *et al.* (2005).

O uso direto dos óleos vegetais ou misturas com óleo diesel foi considerado insatisfatório e impraticável, devido a alguns problemas ocasionados aos motores, tais como: a combustão incompleta na substituição do óleo diesel por triglicerídeos, devido à alta viscosidade; baixa volatilidade; e características de poliinsaturação (FUKUDA *et al.*, 2001; FANGRUI *et al.*, 1999; ENCINAR *et al.*, 2002). Entretanto, esses problemas podem ser resolvidos por meio de um processo denominado reação de transesterificação.

Devido a grande diversidade de matéria-prima que pode ser utilizada para a produção de biodiesel e suas implicações no funcionamento dos motores, os órgãos competentes estabelecem rotinas de fiscalização para garantir a qualidade de produtos e processos.

2.3 Panorama da produção do biodiesel no Mundo e no Brasil

O panorama da produção e industrialização do biodiesel na Europa teve início em meados dos anos 90, tendo como aliado favorável a “conscientização por um ambiente mais limpo”. Nos países da União Européia, estabeleceu-se um expressivo programa de produção de biodiesel, a partir da canola, com uma produção anual de um milhão de toneladas. Nos Estados Unidos, com criação de uma lei de incentivo tributário para a produção e consumo do biodiesel, houve grandes avanços, gerando uma produção de 240 milhões de galões ano, ou seja, 910 milhões de litros (NAE, 2005).

Conforme a Figura 1, pode-se observar três enfoques diferenciados no que diz respeito ao interesse pelo biodiesel: seja para produzir, para comprar ou para consumir. Nos Estados Unidos o grande enfoque estratégico é desvincular a dependência energética, não deixando de lado a questão da qualidade do meio ambiente. Os países da União Européia referem-se mais ao enfoque ambiental, prevendo o uso de misturas. No Brasil o enfoque está mais direcionado à questão social.

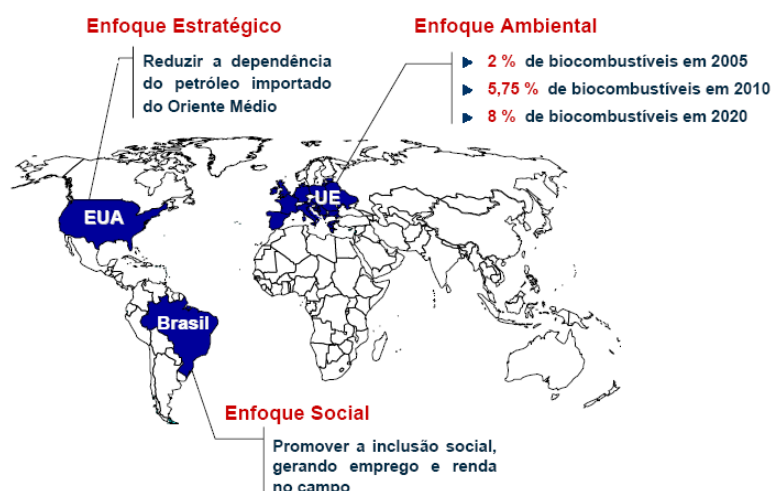


Figura 1- Diferentes enfoques para a utilização de biocombustíveis (Fonte: www.abiove.com.br).

O cenário de pesquisas para novas alternativas de combustível no Brasil foi deflagrado na primeira crise do petróleo nos anos de 1973-74, sendo intensificado na segunda crise por volta de 1980. Houve tentativas para implementar o uso de óleos vegetais como combustível no intuito de substituir o diesel derivado de petróleo, tentativas que fracassaram devido a sucessivos obstáculos, principalmente relacionados a altos custos que, impediram sua viabilização. Recentemente, o Ministério da Ciência e Tecnologia criou a Rede de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico Pro-biodiesel, reunindo instituições atuantes ou interessadas no tema (NAE, 2005).

O governo busca enfatizar através de seu programa de biodiesel, as vantagens econômicas e ambientais, como também o aspecto social na sua produção. No entanto, o cultivo de matérias-primas e a cadeia produtiva do biodiesel têm grande potencial de geração de empregos, especialmente quando se considera a atuação da agricultura familiar. Para cada região, foi considerado o uso de matérias-primas compatíveis com suas respectivas "vocações agrícolas", como o óleo de soja e girassol na Região Sul, e os óleos de mamona e dendê, na região Norte.

A vantagem do Brasil na produção de biodiesel, em relação a outros países, consiste primeiramente no seu potencial vegetal, com plantas como o girassol, o amendoim, pinhão-manso (sua adaptação ao Brasil ainda está sendo investigada), a soja e a mamona. Além disso, são relatados outros fatores favoráveis, como as

questões climáticas e geográficas, permitindo que se fale em agricultura de energia, mercado de bionergia e de biocombustíveis (GOES *et al.*, 2008). Outrossim, junto com os Estados Unidos, o país é responsável por 70% da produção mundial de etanol, usado para obter o bicomcombustível.

Conforme a Figura 2, o Brasil é dividido em três grandes regiões com vocações e motivações distintas: o cone Sul brasileiro (as regiões Sul, Centro-Sul e Centro-Oeste), a região Norte e a região Nordeste.

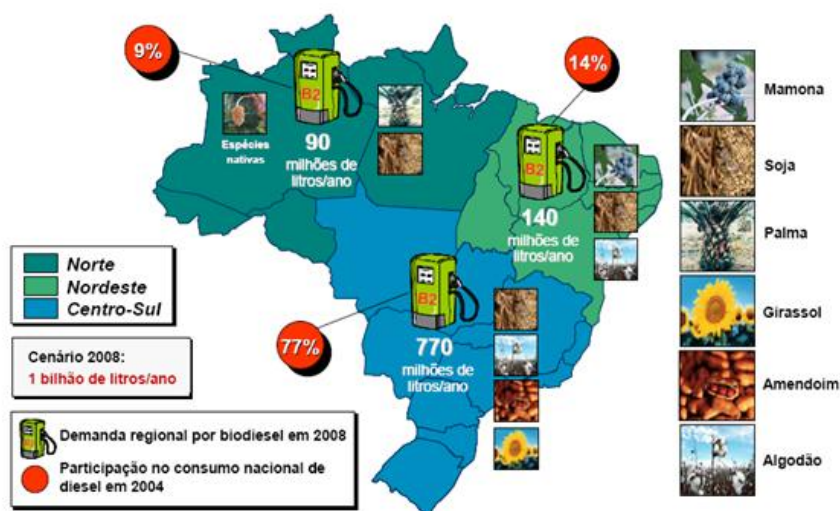


Figura 2- Distribuição espacial de oleaginosas no Brasil (Fonte: www.abiove.com.br).

Em todas as regiões destaca-se a cultura da soja, representando atualmente quase 90% do óleo vegetal extraído no Brasil. Como a soja é um produto que pode ser destinado para várias finalidades, dentre as quais principalmente a produção de alimentos, pelo seu alto valor nutricional, justifica-se a grande demanda dessa oleaginosa. Quando se fala em programa brasileiro de biodiesel, é importante enfatizar a participação e ampliação de novas espécies oleaginosas de ciclo curto e que não possuem o apelo alimentício.

As tendências do consumo, principalmente da soja, nos próximos anos, são determinadas pelo crescimento populacional e desenvolvimento econômico, entre outros, conforme ilustração na Figura 3.

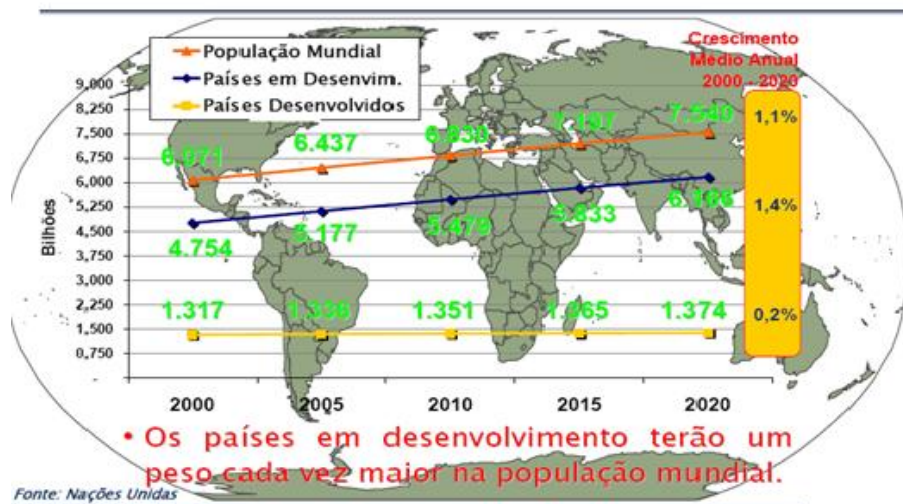
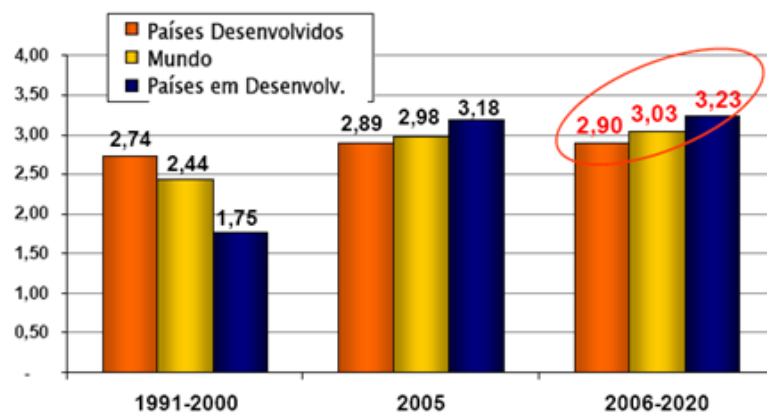


Figura 3- Crescimento da População Mundial (Fonte: www.abiove.com.br).

A Figura 4 apresenta a evolução em três etapas diferenciadas do desenvolvimento econômico mundial entre os países em desenvolvimento e os desenvolvidos em relação ao mundo. Os maiores exportadores de óleos vegetais são: Malásia, Argentina, Indonésia, Filipinas e Brasil. Os maiores importadores de óleos vegetais são: China, Paquistão, Itália e Reino Unido. Poucos países como a Holanda, Alemanha, Estados Unidos e Singapura são, ao mesmo tempo, grandes exportadores e importadores.

Crescimento Médio Anual do PIB (%)



⇒ Um aumento de 1% na renda gera um incremento de aproximadamente 0,75% na demanda per-capita por farelo protéico (Fonte: LMC).

Figura 4- Desenvolvimento Econômico Mundial (Fonte: www.abiove.com.br).

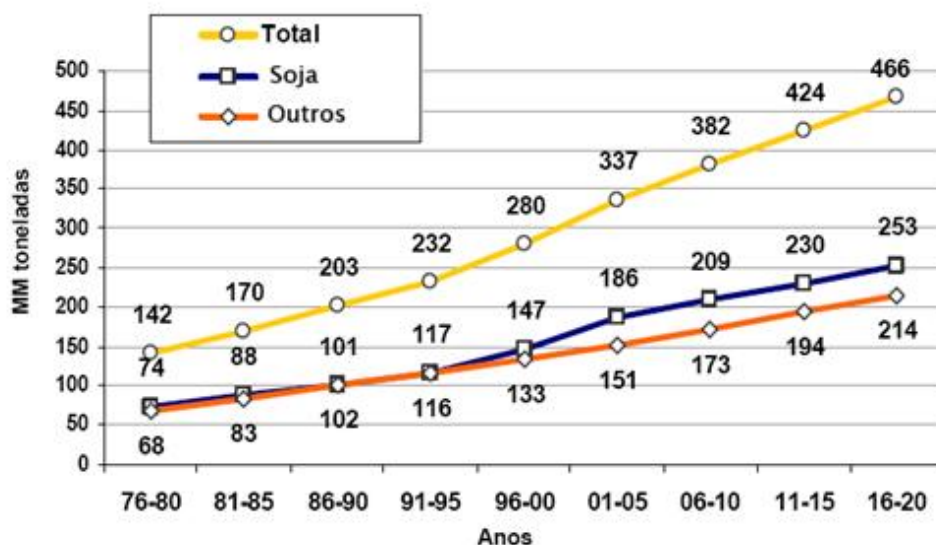


Figura 5- Produção mundial de soja até 2020 (Fonte: www.abiove.com.br)

Das perspectivas para a demanda de produção de oleaginosas, a soja é a mais favorável, conforme ilustração da Figura 5. A soja conta com uma base agrícola variada e tecnologia adequada, além de uma enorme experiência de produção como cultura extensiva, de grandes áreas. O Brasil utiliza 20 milhões de hectares e dispõe de 100 milhões de hectares aptos para expansão (NAE, 2005).

2.4 Vantagens e Desvantagens do Biodiesel

O biodiesel é muito similar ao óleo diesel, principalmente com relação às propriedades físicas e químicas.

Algumas características do biodiesel representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como:

- É derivado de recurso renovável, reduzindo assim a dependência pelo petróleo;
- é biodegradável e ambientalmente correto;
- possui mínimas diferenças em torque, potência e consumo;

- apresenta maior ponto de fulgor, sendo mais seguro na manipulação e armazenamento;
- possui excelente lubricidade favorecendo o funcionamento da bomba injetora;
- possui número de cetano (~50) maior que o do diesel (~40).

Algumas vantagens socioeconômicas:

- Promove o desenvolvimento, ampliando o mercado de trabalho e valorizando os recursos energéticos;
- viabiliza o auto-abastecimento de combustível;
- promove a independência dos países agro-produtores, em relação ao abastecimento de combustíveis fósseis.

Algumas desvantagens dos óleos vegetais como combustível:

- Viscosidade superior;
- baixa volatibilidade;
- baixa estabilidade oxidativa;
- alta dependência dos custos das matérias primas;
- geração de co-produtos (glicerina).

Em termos ambientais, o biodiesel é considerado “carbono neutro”, pois todas as emissões de dióxido de carbono liberadas durante sua queima são absorvidas pela atmosfera, que as utiliza no crescimento de culturas vegetais.

Em ambientes aquáticos foram realizadas experiências utilizando ésteres metílicos e etílicos de canola e soja, óleo puro de canola e soja e óleo diesel. Misturas de óleo diesel com biodiesel em diferentes proporções também foram examinadas. Resultados demonstraram que todos os combustíveis biodieseis são facilmente biodegradáveis, mesmo os misturados com óleo diesel. O tempo de degradação do óleo diesel é maior comparado com os demais (BAJPAI *et al.*, 2006).

2.5 Política Governamental

A partir de 1º de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil deve conter obrigatoriamente 3% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, que aumentou de 2% para 3% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (CNPE, 2008).

O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais que deve atender a especificação estabelecida pela Resolução ANP nº 07/2008. O B3 - nome da mistura de 97% de óleo diesel derivado do petróleo e 3% de biodiesel é obrigatório em todos os postos que revendem óleo diesel, que estão sujeitos à fiscalização relativa ao cumprimento dessas normas. A adição de 3% de biodiesel ao diesel de petróleo não exige alteração nos motores e os veículos que utilizem o B3 têm garantia de fábrica assegurada pela Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) foi criado por meio do Decreto de 23/12/2003. A Lei n. 11.097/2005 regulamentou a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. O PNPB, na sua essência, é um programa interministerial do Governo Federal, que objetiva a implementação da produção e do uso do biodiesel de forma sustentável - técnica e econômica, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. O Programa estabeleceu como metas básicas a mistura obrigatória de 2% de biodiesel (B2) ao diesel a partir de 2008 e de 5% (B5), a partir de 2013 (GOES *et al.*, 2008).

Hoje são consumidos no Brasil cerca de 200 milhões de litros de biodiesel, com uma estimativa de aumento para 2,4 bilhões em cinco anos. Estimativas feitas pela Embrapa, Petrobras e Ministério da Agricultura indicam que serão produzidos 7,5 bilhões de litros de biodiesel por ano a partir de 2010, volume equivalente a 20% do consumo nacional de diesel. Atualmente existem 113 fábricas no Brasil, das quais, 23 (construídas ou em construção) estão localizadas no nordeste. O País dispõe no momento de 4 mil postos de combustíveis que fornecem a mistura do óleo diesel

com o óleo vegetal e a meta para 2008 é aumentar para 7 mil postos em 1.200 municípios (GOES *et al.*, 2008).

2.6 Métodos de produção do biodiesel

Para a produção do biodiesel, as etapas podem diferenciar-se em vários aspectos. O processo normalmente nas seguintes etapas:

- Pré-tratamento da matéria-prima.
- Reação de Transesterificação.
- Purificação do produto final.

Um fluxograma geral da produção de biodiesel é apresentado na Figura 6.

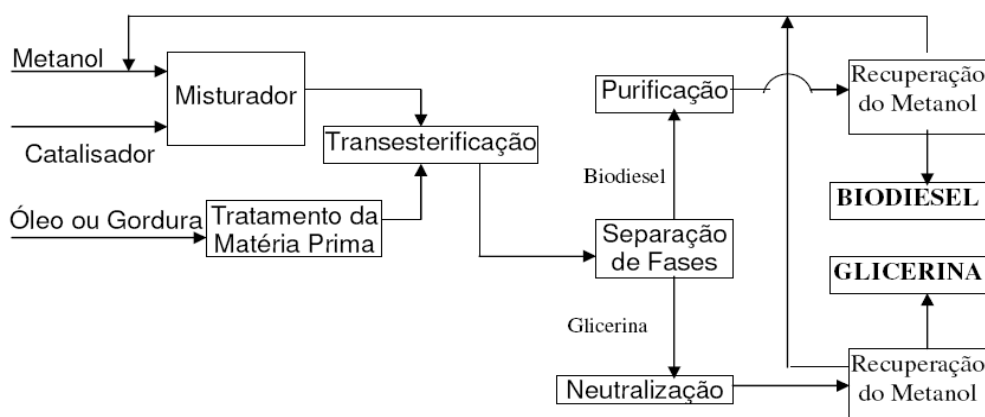


Figura 6- Fluxograma geral de produção de biodiesel (Fonte: BENAZZI; 2005.)

2.6.1 Pré-tratamento da matéria-prima

Para obtenção de um biodiesel de boa qualidade, é de extrema importância o conhecimento da procedência da matéria-prima e também a sua caracterização quanto à composição. Para o óleo de soja comercial considera-se uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3).

É necessário que a matéria-prima tenha um mínimo de umidade e acidez. Nos casos de índices elevados de umidade ou acidez, os mesmos devem ser corrigidos por processos químicos. Esse processo é possível através de neutralização com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio, seguida por um processo de purificação. As etapas envolvidas nessa neutralização dependem da natureza química da matéria-prima, às vezes sendo necessário utilizar outros processos (GERPEN, 2005).

As propriedades físico-químicas do óleo de soja proporcionam boas condições de obtenção do biodiesel, atendendo facilmente as normas estabelecidas para o combustível diesel.

Em relação ao óleo de mamona, as condições de obtenção apresentam algumas particularidades. Inicialmente, diferencia-se dos demais óleos vegetais pela sua estrutura molecular, apresentando hidroxila no ácido ricinoléico, em média de 90% na sua composição, com três grupos altamente reativos, que juntos conferem qualidades específicas à produção de uma infinidade de produtos industriais. Esse diferencial confere estabilidade e viscosidade altas, tornando o óleo de mamona um dos mais viscosos, quando comparado a outros óleos vegetais (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

2.6.2 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação de óleos vegetais foi realizada muito tempo antes da invenção do primeiro motor a diesel por Rudolf Diesel, em 1853, pelos cientistas E. Duffy e J. Patrick (DEMIRBAS 2005; STAVARACHE *et al.*, 2004).

Atualmente existem, na literatura, vários métodos de produção de biodiesel, tais como: micro-emulsificação, pirólise, diluição e transesterificação (ENCINAR *et al.*, 2002). A reação de transesterificação é um processo semelhante à hidrólise, exceto por uma usar álcool e a outra água (FUKUDA *et al.*, 2001). O método de transesterificação tem sido utilizado em larga escala, por propiciar uma redução na viscosidade dos triglicerídeos (SRIVASTAVA *et al.*, 2000), melhorando as propriedades físicas do biodiesel para melhor desempenho nos motores.

A transesterificação é o processo que se baseia na utilização de um álcool (etanol, metanol, propano, butano e álcool anidro), com o etanol e metanol mais freqüentemente utilizados, especialmente o metanol devido a baixo custo, vantagens químicas e físicas (cadeia curta e polaridade) e também por proporcionar maior rendimento.

A presença de um catalisador básico, tal como o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio, é necessária para romper quimicamente a molécula de um óleo vegetal puro e produzir moléculas de éster etílico ou metílico (biodiesel), juntamente com um co-produto, que é o glicerol (ou glicerina). Conforme STAVARACHE *et al.* (2004) o uso de catalisador básico no processo de produção de biodiesel é a principal técnica utilizada pelas indústrias.

Quimicamente, transesterificar significa tomar uma molécula de um triacilglicerídeo ou um ácido graxo complexo, neutralizar os ácidos graxos livres, remover a glicerina e criar um éster.

Um esquema geral da reação de transesterificação é apresentado na Figura 7.

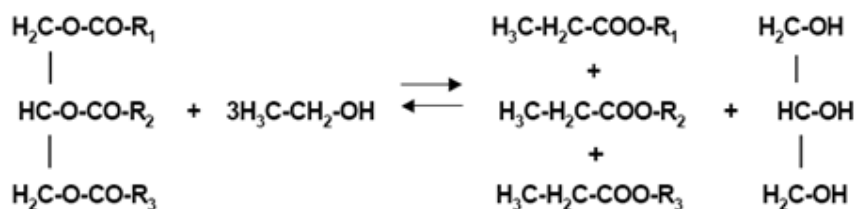


Figura 7- Esquema geral da reação de transesterificação.

O processo global da reação de transesterificação é obtido em três sucessivas e reversíveis reações. A primeira etapa é a da conversão dos triglicerídeos para diglicerídeos, seguida pela conversão de diglicerídeos para monoglicerídeos e de monoglicerídeos para glicerol, gerando uma molécula de éster de cada glicerídeo a cada fase da reação (SRIVASTAVA *et al.*, 2000; STAVARACHE *et al.*, 2004), conforme mostra a Figura 8.

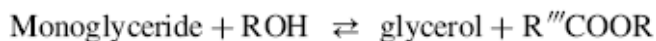
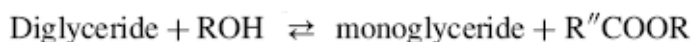
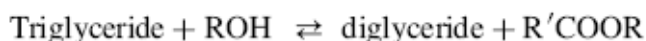


Figura 8- Representação das etapas da reação de transesterificação.

Um catalisador é normalmente usado para acelerar a reação; no processo de transesterificação, o catalisador básico é o mais utilizado devido à sua eficácia e rapidez, comparado ao catalisador ácido. Além disso, por razões econômicas e de disponibilidade no mercado, os hidróxidos são freqüentemente mais utilizados (RASHID *et al.*, 2008; GERPEN 2005), destacando-se o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH).

Dentro dos métodos catalíticos, há outras opções de catalisadores além dos básicos, como, por exemplo, os catalisadores ácidos e enzimáticos. Além disso, há a opção de utilizar métodos não catalíticos, conforme apresentados abaixo:

- Catálise ácida – formação de subprodutos indesejáveis, baixo rendimento, tempo de reação muito longo e ação corrosiva, sendo mais indicada para glicerídeos e para óleos com alto índice de ácidos graxos livres e água, tais como: ácido sulfúrico, fosfórico, hidrocloreto ou ácido sulfônico orgânico (STAVARACHE *et al.*, 2004).
- Catálise alcalina – altos rendimentos, reação mais rápida comparada com os demais métodos catalíticos, condições de reação moderadas, óleos vegetais de baixa acidez, no caso de óleo com alto índice de impurezas apresenta dificuldades na separação de fases, devido a formação de sabão, reduzindo a eficiência catalítica, bem como o aumento na viscosidade (STAVARACHE *et al.*, 2004). Alcalinos incluídos: hidróxido de sódio, metóxido de sódio, hidreto de sódio, hidróxido de potássio, hidreto de potássio, etc.

- Catálise enzimática – alta especificidade pelo produto, condições amenas de operação, produto sem traços de catalisador, possibilidades de reutilização das enzimas (imobilizadas), separação das fases é facilitada, alto custo das enzimas e tempo muito longo de reação.
- Não catalíticos – alta solubilidade entre as fases, tempo de reação curto, altas conversões, separação facilitada dos produtos e do solvente, sem custos com catalisador, tendo como desvantagem altas temperaturas e pressão.

As variáveis mais importantes que influenciam a reação de transesterificação são:

- Tipo de catalisador e concentração: o tipo de catalisador a ser utilizado depende muito da qualidade da matéria-prima, ou seja, o teor de ácidos graxos livres nos óleos é fator importante na reação (GERPEN, 2005). No caso do hidróxido de sódio (NaOH), o mesmo requer quantidades maiores para a neutralização. A concentração do catalisador geralmente varia de 0,5% a 1,0% (baseado no peso molecular do óleo), para obtenção de 94 a 99% de rendimento.
- Razão molar óleo/álcool: a razão molar é dos fatores mais importantes que podem afetar o rendimento da produção de ésteres. Os melhores resultados obtidos e citados por RASHID *et al.* (2008) para o valor estequiométrico requerido numa reação de transesterificação é de 3 mol de álcool para 1 mol de triglicerídeo para render 3 mol de ésteres e 1 mol de glicerina; mas, como trata-se de uma reação reversível, faz-se necessário um excesso de álcool.

Quanto maior a razão molar, maior será a dificuldade e conseqüentemente o tempo necessário para posterior separação das fases. O excesso de metanol dificulta a decantação por gravidade; o rendimento decresce, pois o glicerol pode permanecer na fase rica em biodiesel. Isso porque o metanol possui um grupo hidroxila polar que pode funcionar como um emulsificante, propiciando homogeneização do sistema.

O efeito da razão molar entre os reagentes está associado ao tipo de catalisador e ao tipo de óleo que é empregado na reação.

- Temperatura e tempo de reação: a variável temperatura geralmente é função do óleo e do catalisador empregados, situando-se em torno do ponto de ebulição do álcool (60 - 70°C), à pressão atmosférica.

Quanto ao tempo de reação, as reações são rápidas, obtendo-se um rendimento máximo em 60 minutos (RASHID *et al.*, 2008). BAJPAI *et al.* (2006) observaram um rendimento aproximado de 80% no primeiro minuto de reação para o óleo de soja e girassol, alcançando após uma hora de reação valores próximos a 93-98%.

2.6.3 Processo de Purificação

Após a reação de transesterificação, resultante na formação de ésteres (biodiesel), que usualmente não chega a 100% de conversão, obtém-se um produto final com resíduos (álcool, catalisador, ácidos graxos, glicerol, sabão e água). Este produto é constituído por duas fases, uma fase mais leve, constituída por ésteres e resíduos decorrentes da reação ocupando a parte superior e outra mais pesada, composta por glicerina bruta, resíduos provenientes da reação e parte do óleo, constituindo a fase inferior.

Conforme as normas que regem o controle de qualidade do biodiesel, tanto nacionais como internacionais, os ésteres devem representar pelo menos 96,5% do produto final. Para obtenção de um biodiesel que atenda a essas especificações, é significativamente importante o controle de duas etapas; a primeira é a qualidade da matéria-prima (garantindo uma boa conversão), e a segunda etapa consiste no processo de purificação.

2.7 Normas que definem uma mistura de ésteres como biodiesel

Durante o processo de transesterificação, são formados resíduos que podem permanecer no produto final (biodiesel). Esses resíduos podem ocasionar sérios problemas operacionais aos motores. Assegurar um combustível de boa qualidade

sob qualquer situação é também garantir os direitos dos consumidores, preservar o meio ambiente e garantir a entrada em maior escala no mercado dos combustíveis (TECPAR; KRISNA *et al.*, 2007).

O regulamento técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional, adicionado conforme proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel (Apêndice A), e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

O biodiesel pode ser usado puro ou em mistura com o óleo diesel em qualquer proporção. Tem aplicação singular quando em mistura com o óleo diesel de ultrabaixo teor de enxofre, porque confere melhores características de lubricidade. O uso dos ésteres, em adição de 5 a 8%, é visto como uma alternativa excelente para reconstituir essa lubricidade (BIODIESEL, 2008).

Mundialmente passou-se a adotar uma nomenclatura apropriada para identificar a concentração do Biodiesel na mistura: o Biodiesel BXX, onde XX é a percentagem em volume do Biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de Biodiesel, respectivamente (BIODIESEL, 2008).

A experiência de utilização do biodiesel no mercado de combustíveis tem se dado em quatro níveis de concentração: puro (B100); misturas (B20 – B30); aditivo (B5); aditivo de lubricidade (B2).

As misturas em proporções volumétricas entre 5% e 20% são as mais usuais; para a mistura B5 não é necessário nenhuma adaptação dos motores.

2.8 Caracterização Físico-Química

2.8.1 Teor de água

A determinação do teor de água e sedimentos em amostras de biodiesel visa controlar a presença de contaminantes. Os contaminantes sólidos podem reduzir a

vida útil dos filtros dos veículos e prejudicar o funcionamento adequado dos motores. A presença de água em excesso pode contribuir para a elevação da acidez do biocombustível, podendo torná-lo corrosivo (GERPEN *et al.*, 1996).

2.8.2 Índice de Acidez

O índice de acidez (IA) é uma medida do teor de ácidos graxos livres presentes em gorduras ou óleo vegetal. Constitui-se num dos parâmetros utilizados para caracterizar a qualidade do biodiesel e é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (em miligramas) necessária para neutralizar os ácidos livres presentes em 1g de gordura ou óleo vegetal.

O alto índice de acidez no biodiesel pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, afetando assim a estabilidade térmica do biocombustível na câmara de combustão.

2.8.3 Glicerina Total

A concentração de glicerina no biodiesel é um importante parâmetro de qualidade, dentre outros previstos na resolução ANP 07/2008. Altas concentrações da glicerina no biodiesel podem acarretar problemas de armazenamento, devido à sua separação, como também provocar entupimento do bico injetor e emissões de aldeídos nos gases da combustão do biodiesel.

2.9 Propriedades Termofísicas

A análise térmica é um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

2.9.1 Comportamento Reológico

O estudo da reologia é de extrema importância; atualmente, a mesma tem ganhado um crescente significado, em consequência da elevação da concorrência e dos custos, fazendo com que as indústrias busquem métodos de controle de qualidade no processamento e formas de prever as propriedades de novos produtos.

De acordo com SANTOS *et al.* (2005), o principal parâmetro obtido no estudo reológico de soluções é a viscosidade, utilizada para caracterizar a textura do fluido. A temperatura também é um parâmetro importante e geralmente aparece em equações reológicas. A viscosidade em óleos vegetais aumenta com o comprimento da cadeia dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui com o grau de insaturação. Portanto a viscosidade é função da dimensão e orientação da molécula. Isso também é válido para o álcool, sendo que a viscosidade de ésteres etílicos é ligeiramente maior do que a dos éteres metílicos (KNOTHE *et al.*, 2005).

A viscosidade dos combustíveis é especificada na norma para motores diesel numa faixa muito restrita. Devido à constituição do diesel estar relacionada aos hidrocarbonetos, este consegue cumprir facilmente esta especificação (KNOTHE, 2004).

Se a viscosidade do biodiesel e de suas misturas for extremamente alta, como é o caso dos óleos vegetais, haverá problemas no desempenho dos motores (KRISHNA *et al.*, 2007). A alta viscosidade e a baixa volatilidade (mistura com o ar) resultam numa queima incompleta do biodiesel, acarretando formação de acúmulos de carbono nos bicos injetores, nos anéis de pistões e influência na potência desenvolvida pelo motor (YOON *et al.*, 2008).

Diversos estudos sobre propriedades térmicas e reológicas vêm sendo relatados na literatura, tais como: óleo de soja com modificações nas composições dos ácidos graxos (WANG *et al.*, 2002); mistura de ácidos graxos, triglicerídeos e ésteres (GONÇALVES *et al.*, 2007); dependência da temperatura com a viscosidade de diferentes tipos de óleos e composição (FASINA, *et al.*, 2006); viscosidade de

alguns ácidos graxos de cadeia longa e sua relação com o comprimento da cadeia (LIEW *et al.*, 1991) e caracterização da viscosidade das misturas de éter dimetílico com vários combustíveis e aditivos (BHIDE *et al.*, 2003).

Estas investigações têm sido realizadas para compreender como estes compostos interagem entre si e como afetam as propriedades termofísicas. Dados relacionados às propriedades dessas composições podem ser úteis no desenvolvimento de novos produtos.

Em relação ao diesel convencional, os óleos vegetais apresentam valores de viscosidade bastante elevados, de 10 a 20 vezes (STAVARACHE *et al.*, 2005), podendo excedê-lo em até 100 vezes, como no caso do óleo de mamona.

2.9.2 Densidade

A densidade é um parâmetro importante a ser considerado na avaliação do biodiesel produzido, devido às várias opções de matéria-prima com estruturas moleculares diferenciadas. Estudos indicam que o parâmetro densidade é o que menos diferencia os valores aceitáveis pelas normas. Isso se deve ao fato que a densidade do álcool, óleo e ésteres são similares, mesmo considerando as diferenciações de composição das matérias-primas (ENCINAR, 2005).

A densidade específica do biodiesel varia entre 850 a 900 kg/m³. O sistema de injeção de combustíveis opera com base na medição de volume, implicando que uma maior densidade do biodiesel resulta na entrada de uma maior massa de combustível.

2.9.3 Calor específico

Calor específico (c_p) é uma propriedade exclusiva de cada substância, definida como a quantidade de energia térmica, por unidade de massa, necessária para elevar em um grau Celsius a temperatura de uma quantidade específica de amostra.

$$c_p = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad (1)$$

onde Q é a quantidade de energia térmica, m é a massa e ΔT é a variação de temperatura.

Para determinar o valor de c_p é utilizada a técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC) (FARKAS e MOHÁCSI-FARKAS, 1996). Esta técnica destina-se a registrar as mudanças de entalpia através da medição do fluxo de calor diferencial entre o material de referência e da amostra, enquanto ambos são aquecidos ou resfriados de acordo com uma programação.

Do calor específico do combustível depende a potência máxima a ser atingida pelo motor em operação; seu valor condiciona o desempenho global do motor, refletindo-se na partida à frio, ruído e gradiente de pressão.

Todos os combustíveis são sensíveis à fase de arranque e problemas de desempenho em veículos quando os sistemas de combustível são submetidos a temperaturas mais baixas.

Inicialmente, a temperatura de resfriamento provoca a formação de núcleos de cristais de cera sólida que são invisíveis a olho humano. Sob sucessivas reduções de temperatura esses cristais tendem a crescer e se tornam visíveis. Este processo é definido como ponto de nuvem (PB), isto porque os cristais geralmente formam uma suspensão nublada. Devido à estrutura cristalina, o crescimento continua até a formação de grandes aglomerados de cristais, que podem limitar ou cortar o fluxo de combustível através de linhas e de filtros iniciando problemas de desempenho.

2.9.4 Condutividade Térmica

A condutividade térmica (K) é um parâmetro ou coeficiente de transporte, indicador da eficiência de transferência de calor por condução de um dado material. Essa constante é, portanto, um fator de proporcionalidade, necessário para os cálculos de condução de calor e depende principalmente da composição do produto, incluindo a presença de espaços vazios e do grau de homogeneidade estrutural.

Essa propriedade física pode ser medida diretamente na amostra, utilizando-se um termopar, sendo expressa em W/m°C.

2.9.5 Difusividade Térmica

Difusividade térmica (α) é uma propriedade do material, calculada a partir dos valores encontrados para a condutividade térmica, calor específico e densidade de uma determinada amostra, conforme apresenta a equação (2):

$$\alpha = \frac{k}{c_p \cdot \rho} \quad (2)$$

onde k é a condutividade térmica, c_p é o calor específico e ρ é a densidade. Em termos físicos, a difusividade térmica é uma medida de como a temperatura pode variar quando um material é submetido a uma situação de aquecimento ou resfriamento.

2.9.6 Número de cetano

O número de cetano é um parâmetro amplamente utilizado para relacionar a qualidade do óleo diesel com o tempo de ignição e a combustão.

Quanto maior o número de cetano do biodiesel, comparado ao óleo diesel, melhor será o desempenho, em termos de potência do motor. Testes demonstraram que o biodiesel é similar ou melhor, em relação ao consumo, potência, torque e tração, quando comparado com as taxas convencionais do óleo diesel (BAJPAI *et al.*, 2006).

O número de cetano de um combustível é especificado pela norma ASTM D-613, explicitado como medida da qualidade de ignição. Está relacionado com a matéria-prima utilizada para a produção do mesmo, sendo maior para os oriundos do óleo animal do que os provenientes da gordura vegetal. O número de cetano

aumenta com o comprimento da cadeia e diminui com o número e localização das ligações duplas e grupo carboxílico (CLEMENTS, 1996).

2.10 Emprego de misturas (blendas) de biodiesel

A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel varia de uma região para outra, de acordo com a disponibilidade do produto. As razões para a escolha da matéria-prima não estão apenas relacionadas ao desejo de se ter uma ampla oferta de combustível, mas também à relação inversa que existe entre oferta e custo.

Vários fatores como disponibilidade, custo, propriedades físicas e químicas para o desempenho como combustível irão determinar qual o potencial de uma determinada matéria-prima em particular para ser adotada na produção comercial de biodiesel.

Decisões governamentais podem afetar na opção pela escolha da matéria-prima, pelos subsídios estabelecidos em programas nacionais que podem interferir na escolha de um determinado modelo. No Brasil o governo tem se empenhado em promover a produção industrial de biodiesel de óleo de mamona, com o mercado para o óleo de soja bem estabelecido. O óleo de mamona constitui-se numa alternativa interessante para a inserção da agricultura familiar na cadeia de produção de biodiesel, visando facilitar a geração de renda nas regiões mais pobres do país.

Várias pesquisas mostraram que o óleo de mamona é uma das mais promissoras matérias-primas, dentre as disponíveis no Brasil, pois prescinde de estratégias de cultivo e de grandes quantidades na maioria dos países tropicais e subtropicais. É bastante tolerante a diferentes climas e tipos de solos, além de ser disponível a baixo custo (MACHADO *et al.*, 2006).

O óleo de mamona é composto de triglicerídeos contendo majoritariamente ácido ricinoleico (90% de ácidos ricinoleico e 10% de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente ácido oléico e linoléico). Devido a esta composição química, o óleo de mamona é muito utilizado nas indústrias químicas, sendo

impróprio para o consumo aos seres humanos e animais por conter propriedades tóxicas (MACHADO *et al.*, 2006).

Alguns aspectos do biodiesel são diferentemente especificados nas legislações brasileiras e européias. Dois destes aspectos são a viscosidade e densidade. Para o biodiesel de mamona os valores de tais propriedades encontram-se fora das especificações, mesmo quando o processo de produção é eficiente (MACHADO *et al.*, 2006).

As recentes polêmicas em torno da viabilidade da mamona como matéria-prima para o biodiesel não alteraram a posição do governo em relação à oleaginosa. Vários pesquisadores e dirigentes da Petrobras reforçam a viabilidade da mamona como fundamental nos Programas de produção do biodiesel (NPB). A dificuldade de utilização do biodiesel de mamona puro (B100-100% de biodiesel) recai na sua alta viscosidade e nas propriedades físicas ou químicas do óleo, podendo ser vantajosa sua utilização quando misturado com outros óleos, obtendo-se um produto de ótima qualidade.

Até que os avanços tecnológicos e/ou melhoramento genético superem as limitações inerentes do biodiesel e as dificuldades existentes em sua produção, misturas com outros óleos poderão se constituir em boas opções.

2.11 Modelagem das propriedades termofísicas

Na literatura existem diversos modelos para o cálculo de propriedades de fluidos e suas misturas (REID *et al.*, 1987; CANOSA *et al.*, 2000). CLEMENTS (1996) reporta ao uso de várias técnicas e métodos para o cálculo de propriedades de componentes puros e o uso das regras de mistura para estimar propriedades de misturas através da composição e estrutura química. Em função das limitações na caracterização das misturas, utilizam-se usualmente métodos alternativos para a análise composicional, tais como: equações empíricas (SANTANA *et al.*, 2005; GONÇALVES *et al.*, 2007); métodos baseados em fundamentos teóricos da termodinâmica e fenômenos de transporte (YU *et al.*, 2007; MARCOTTE *et al.*, 2008); e métodos baseados na modelagem composicional (NÓBREGA *et al.*, 2007;

CERIANI *et al.*, 2007; CHEVALIER *et al.*, 1988). Para a modelagem composicional, a metodologia é baseada em contribuição de grupos, pois assumem que a mistura não é constituída por moléculas, mas sim por grupos funcionais apresentando dependência explícita com o tamanho da cadeia (ANDRADE *et al.*, 2007).

Informações sobre propriedades de transportes, como a viscosidade, são essenciais para soluções de problemas de engenharia e desenvolvimento de novos equipamentos nas indústrias, otimização e simulação de processos. Outros fenômenos (transferência de calor, transferência de massa) são diretamente influenciados por esta propriedade (GONZÁLES *et al.*, 2006; CERIANI *et al.*, 2007). O interesse por um combustível ambientalmente correto aumentou a demanda por matéria-prima de diferentes fontes. Em consequência disso, existe a necessidade de obtenção de dados confiáveis de uma larga escala de compostos graxos e de condições de processos; e a obtenção deste tipo de informação é, na maioria dos casos, demorada, cara e, às vezes, inviável. Entretanto, o desenvolvimento de um modelo semi-empírico para obtenção das propriedades de mistura, principalmente a viscosidade de misturas de ésteres graxos a partir dos componentes puros, é extremamente interessante (CERIANI *et al.*, 2007).

A idéia básica em que se alicerça o método (modelagem composicional), é que as interações entre moléculas podem ser representadas como o somatório das interações entre os grupos estruturais que as constituem. Os grupos estruturais CH_3 , CH_2 , etc. são adicionados e formam as moléculas. A mistura deixa de ser considerada como uma solução de moléculas para ser uma solução de grupos.

Os métodos de contribuição de grupo mais conhecidos, ASOG e UNIFAC, são semelhantes entre si, em princípio; mas diferem em detalhes, ambos para os coeficientes de atividades, que parece ser útil para fazer estimativas razoáveis para misturas não ideais, para os quais não há dados suficientes ou inexistentes.

Para as indústrias químicas o método de contribuição de grupos é muito atrativo, devido ao fato de que é possível estimar propriedades de incontáveis substâncias puras ou misturas a partir de informações referentes a um número reduzido de grupos.

O método de contribuição de grupo UNIFAC-VISCO proposto por CHEVALIER *et al.* (1988) estima com uma boa precisão a viscosidade cinemática (BONHOMME *et al.*, 1993). Dos vários modelos de correlação semi-empíricos disponíveis na literatura (GC-UNIMOD, ASOG-VISCO e UNIFAC-VISCO) para a estimativa da viscosidade, o mais utilizado baseia-se na teoria de Eyring (NÓBREGA, *et al.*, 2007).

CERIANI *et al.* (2007) analisaram a viscosidade em função da temperatura com diferentes misturas, envolvendo ácidos graxos, ésteres metílicos e óleos vegetais. Essa análise foi feita com três modelos de contribuição de grupos, regra de Kay, Kendall e Moore e GC-UNIMOD. Para os três modelos, uma boa concordância foi obtida entre o valor experimental e o valor calculado, indicando que os modelos podem ser aplicados como uma primeira estimativa da viscosidade.

CHEVALIER *et al.* (1988) propuseram um método para estimativa da viscosidade cinemática de misturas líquidas, onde o cálculo do termo em excesso relativo a viscosidade é baseado na teoria de Eyring. Os resultados apresentaram boa concordância com o método de contribuição de grupos UNIFAC, o qual é utilizado para estimar o coeficiente de atividade do equilíbrio termodinâmico.

ANDRADE *et al.* (2007) utilizaram o método UNIFAC-VISCO para caracterização de frações de petróleo em termos de composição PNA (carbonos parafínicos, naftênicos e aromáticos) e HTA (“Hydrocarbon Type Analysis” – composição molar de parafínicos, naftênicos e aromáticos). Tal método considera componentes base de estrutura molecular e propriedades conhecidas, através das quais são determinadas as composições PNA e HTA de uma fração desconhecida, utilizando como dados de entrada do modelo a viscosidade, a massa específica e a variação das mesmas com a temperatura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos utilizados no trabalho para obtenção e análise dos dados experimentais. Após descrição dos materiais e do aparato experimental, é apresentado o procedimento adotado para o desenvolvimento da reação de transesterificação do óleo de soja.

Também é apresentada a descrição sucinta do procedimento utilizado para as formulações das misturas do biodiesel e das demais soluções, quanto às suas composições.

Tanto o biodiesel metílico de soja, quanto o biodiesel metílico de mamona utilizados, foram submetidos às análises de caracterização físico-química (índice de acidez, teor de água, glicerina total e análise cromatográfica) no Laboratório de Termodinâmica do Programa de Engenharia de Alimentos da URI - Campus de Erechim.

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT); das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), e da Organização Internacional de Padronização "International Organization for Standardization" (ISO) e do Comitê Europeu de Normalização "Comite Européen de Normalisation" (EN).

As amostras de biodiesel (B100) e suas respectivas misturas (Bxx) foram analisadas, neste trabalho, de acordo com as características constantes da tabela de especificações técnicas (Apêndice B).

As demais soluções empregadas também foram submetidas a análises específicas, das quais cabe destacar: determinação das propriedades termofísicas (viscosidade e densidade) e propriedades calorimétricas (condutividade e difusividade e calorimetria diferencial de varredura - DSC) realizadas no Laboratório do Departamento de Química da UFSC.

A última seção refere-se à parte da modelagem utilizando o modelo UNIFAC-VISCO.

3.1 Materiais

Para as reações de transesterificação foi utilizado óleo de soja refinado comercial (marca Soya, com IA = 0,3 mg KOH/g), sem nenhum tratamento prévio; álcool metílico Merck (99,9% de pureza); catalisador químico hidróxido de sódio NaOH (F. Maia); catalisador de sódio anidro, heptano Merck (99,9% de pureza); ácido sulfúrico 10%; e solução de hidróxido de potássio KOH.

Para a formulação das misturas de biodiesel, foi utilizado biodiesel metílico de soja produzido e biodiesel metílico de mamona do Laboratório de Termodinâmica do Programa de Engenharia de Alimentos da URI - Campus de Erechim, quanto as demais formulações foi utilizado glicerina PA Nuclear, água destilada e metanol Merck (99,9% de pureza).

3.2 Equipamentos e Metodologia

3.2.1 Produção do biodiesel metílico de soja

O biodiesel metílico de soja utilizado neste trabalho foi produzido em modo batelada no próprio Laboratório de Termodinâmica. Para sua obtenção na rota metílica foi seguido o fluxograma geral de produção apresentado na Figura 6 do capítulo 2.

O aparato experimental consiste num balão de três bocas conectado em um condensador que está acoplado a um banho ultratermostático (Nova Ética), a uma temperatura de 10 °C, cujo aquecimento é obtido indiretamente (banho-maria) na temperatura desejada, sob uma placa de agitação magnética (Velp Científica).



Figura 9- Aparato experimental para reação de transesterificação.

Num primeiro momento foi realizado um estudo das quantidades necessárias para a realização da reação, de acordo com algumas referências teóricas (OLIVEIRA *et al.*, 2005; FACCIO 2004). Os valores das variáveis do processo foram selecionados conforme o trabalho de FACCIO (2004), com algumas modificações no que diz respeito à temperatura de reação, razão molar, tempo de reação e alguns cuidados no processo de lavagem. Para a reação foram utilizados: 100 g de óleo, 22 g de álcool metílico - razão molar óleo: metanol igual a (1:6), 0,5 g de catalisador (NaOH), igual a 0,5% da massa do óleo, e temperatura de 65 °C.

O catalisador (NaOH) foi adicionado na solução de metanol devidamente acondicionado com agitação constante até a homogeneização completa à temperatura ambiente.

Na temperatura interna desejada do reator, adicionou-se, à solução obtida, 100 g de óleo do balão volumétrico de três bocas acoplado ao banho termostático, sob agitação constante, numa placa com agitação magnética. Essa mistura foi mantida sob agitação por 45 minutos, para a ocorrência da reação de transesterificação.

Depois de transcorrido o tempo necessário, a mistura foi neutralizada com 10 ml de ácido sulfúrico 10% e transferida para um funil de decantação para separação das fases. Após 30 minutos em repouso, observaram-se duas fases distintas: a fase mais clara (ácido sulfúrico) e a fase mais escura (mistura de éster metílico, glicerina, catalisador), conforme Figura 10.



Figura 10- Detalhe da etapa de separação na produção de biodiesel.

Após ter permanecido em repouso, a fase mais clara foi descartada e o conteúdo restante foi colocado novamente no balão volumétrico.

Iniciou-se, então, o processo de lavagem, com o objetivo de purificar os ésteres. Este procedimento de lavagem foi repetido até que a fase inferior estivesse limpa. No processo de lavagem foi utilizada água destilada a 80°C e heptano, conforme Figura 11.



Figura 11- Separação após algumas lavagens do biodiesel.

Ao final do processo, o biodiesel foi submetido a um processo de filtração com sulfato de sódio anidro para separar alguns resíduos da reação.

Os resíduos de água e álcool foram eliminados através de aquecimento das amostras em estufa a 70°C. A amostra resultante foi submetida à análise de índice de acidez pela titulação com solução de KOH, conforme norma da ASTM/D664.

Quantidades significativas (± 400 ml) do biodiesel foram produzidas e armazenadas a fim de conduzir todos os experimentos de caracterização reológica e propriedades termofísicas com amostras de um mesmo lote.

3.2.2 Procedimento para a formulação das misturas

O estudo das propriedades termofísicas das misturas líquidas em diferentes composições, em função da temperatura, é necessário devido às mesmas fornecerem informações imprescindíveis para resolver problemas relacionados à transferência de calor, de massa e movimento.

A utilização de diferentes misturas das soluções estudadas neste trabalho teve por objetivo medir as propriedades termofísicas e reológicas, visando às diferenças comportamentais em função da variação da temperatura, que podem futuramente ser necessárias para otimização de processos industriais.

Biodiesel metílico de soja-Biodiesel metílico de mamona (BMS-BMM)

As formulações das misturas de BMS e de BMM foram realizadas em proporção volumétrica (v/v), em temperatura ambiente nas seguintes concentrações:

- 10% BMM com 90% BMS que corresponde ao B10;
- 30% BMM com 70% BMS que corresponde ao B30;
- 50% BMM com 50% BMS que corresponde ao B50.

Glicerol-Metanol (G-M)

Formulações da mistura do glicerol e metanol (composição em base molar) foram feitas nas seguintes proporções: (0,25-0,75), (0,50-0,50) e (0,75-0,25).

Equimolar Glicerol-Metanol-Água (G-M-A)

Formulação da mistura equimolar glicerol-metanol-água.

Biodiesel Metílico de Soja-Metanol (BMS-M)

Formulações da mistura biodiesel metílico de soja e metanol (composição em base molar) foram realizadas nas seguintes proporções: (0,25-0,75), (0,50-0,50) e (0,75-0,25).

Biodiesel Metílico de Mamona-Metanol (BMM-M)

Formulações da mistura biodiesel metílico de mamona e metanol (composição em base molar), foram realizadas nas seguintes proporções: (0,25-0,75), (0,50-0,50) e (0,75-0,25).

Biodiesel Metílico de Soja-Metanol-Glicerol (BMS-M-G)

Formulações da mistura biodiesel metílico de soja, metanol e glicerol foram feitas na composição mássica de 10%-80%-10%.

Biodiesel Metílico de Mamona-Metanol-Glicerol (BMM-M-G)

Formulações da mistura biodiesel metílico de mamona, metanol e glicerol foram feitas na composição mássica de 25%-50%-25%.

Todas as amostras foram armazenadas em frascos de vidro escuras devidamente fechadas, mantidas à temperatura ambiente para evitar a contaminação ou alterações das amostras.

3.2.3 Determinação das características físico-químicas do BMS e BMM

Índice de Acidez

Na determinação do índice de acidez, pesou-se de 10 a 20 gramas da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25 ml de solução etanol/éter etílico (1:1 v/v), neutralizada com hidróxido de potássio 0,1N. Em seguida, utilizando-se 2 gotas de fenolftaleína como indicador, titulou-se com solução de NaOH 0,1N, até atingir a coloração rósea.

O cálculo do índice de acidez em mg KOH/g é feito através da seguinte expressão:

$$IA = \frac{56,1 \text{ a N}}{E} \quad (3)$$

onde

- a é o volume de solução de hidróxido de potássio utilizado em (ml) na titulação;
- N é a normalidade da solução de hidróxido de potássio;
- E é o peso da amostra (g).

Teor de água

Para determinação do teor de água presente no BMS e BMM, as amostras foram analisadas em duplicatas através da titulação em Karl Fischer (modelo DL50 Mettler Toledo), baseada na oxidação de SO₂ pelo I₂ em presença da água.

Glicerina Total

A determinação do teor de glicerina presente nas amostras do BMS e BMM, foi realizada pelo método do periodato (COCKS e VAN REDE, 1966), o qual consiste na reação do glicerol presente na amostra com periodato de sódio (NaIO₄) em solução aquosa ácida, produzindo formaldeído e ácido fórmico.

A amostra é pesada e diluída em 50 (ml) de água destilada. Em seguida é adicionada de 5 a 7 gotas de azul de bromotimol, a solução é acidificada com ácido sulfúrico 0,2 N até obtenção de um pH 4. Decorrer desse tempo a solução é neutralizada com NaOH 0,05 N até atingir a coloração azul.

A solução branca deve ser preparada juntamente. A mesma consiste na preparação de 50 (ml) de água destilada, sem a presença da amostra. O procedimento adotado para a amostra para ser analisada deve ser aplicado ao branco.

Uma quantidade de 100 (ml) de solução de periodato de sódio (60g/l) é adicionada á amostra e ao branco e mantidas em repouso por 30 min. Em seguida é adicionada 10 (ml) de solução de etileno glicol (1:1 v/v) a mistura e deixado em repouso por mais 20 min.

As amostras são então diluídas até completar o volume de 300 (ml) com água destilada e tituladas com solução de NaOH 0,125N utilizando pH neutro para determinar pH igual a 6,5 para o branco e pH de 8,1 para a amostra.

O cálculo para a determinação do percentual de glicerina total presente nas amostras é determinado pela seguinte expressão:

$$\%GT = \frac{9,209 \text{ N } (v_1 - v_2)}{m_A} \quad (4)$$

em que: N é a normalidade da solução de NaOH usado na titulação; v_1 é o volume da solução de NaOH gasto na amostra (ml); v_2 é o volume da solução de NaOH gasto no branco (ml); m_A é a massa de amostra utilizada e que foi previamente pesada (g). O desvio padrão observado na análise realizada em duplicata está na ordem de $\pm 0,002$ (m/m).

3.2.4 Análise cromatográfica do BMS e BMM

Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica denominada “Cromatografia Gasosa”. A separação (COLLINS, 1997) baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa).

A determinação do conteúdo de ésteres metílicos de ácidos graxos do BMS foi desenvolvida segundo a norma Européia 14103, segundo a qual se analisa o teor de ésteres de metila mediante o uso de padrão interno (C_{17}). Para o preparo das soluções foi utilizado como solvente n-heptano Merck (99,9% pureza).

As análises cromatográficas para o biodiesel de soja foram realizadas em equipamento Shimazu CG – 2010, equipado com FID e coluna capilar Rtx – WAX de 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno. O programa de temperaturas se inicia em 50°C, com rampa de aquecimento de 15°C/min até temperatura de 280°C.

Quando o objetivo da análise é a determinação de um ou alguns constituintes da amostra, no caso do biodiesel de mamona, a adição de um padrão interno pode auxiliar na compensação de vários erros analíticos de injeção. Nesta técnica, adiciona-se uma substância escolhida que produza um pico puro e completamente separado dos constituintes que se deseja quantificar. O padrão interno é usado como marcador interno para compensar os efeitos que podem alterar a área do pico, incluindo as flutuações do volume de amostra injetado.

As curvas de calibração com padrão interno são construídas analisando-se um volume conveniente de misturas de calibração contendo concentrações variáveis dos compostos de interesse com uma mesma concentração de padrão interno.

No presente caso, a solução foi injetada em um cromatógrafo gasoso de ionização de chama da Varian (CG/FID), modelo STAR 3400 CX, em coluna capilar apolar modelo DB5 (5% de dimetilpolifeniloxano), com as seguintes condições cromatográficas: temperatura inicial da coluna de 150°C, permanecendo por 1 minuto nesta condição; taxa de aquecimento de 8°C/min, até atingir a temperatura

de 215°C, permanecendo por 1 minuto; taxa de aquecimento de 5°C/min até atingir a temperatura de 250°C permanecendo por 1 minuto. A temperatura do injetor e do detector foi estabelecida em 300°C. A quantidade da solução de amostra injetada foi de 2 µL.

3.2.5 Determinação das propriedades termofísicas

Viscosidade

Para a análise da viscosidade do BMS, BMM e das misturas, formuladas na seção 3.2.2, foi utilizado o viscosímetro da marca Brookfield Modelo (LVDV III). Este instrumento é equipado com cilindros de diâmetros diferentes (spindles). O operador pode escolher e variar a velocidade rotacional (rpm) e a haste. Para cada tipo de fluido é utilizada uma haste adequada. O torque do instrumento é fixo para a respectiva série. Para uma determinada velocidade escolhida, a faixa total (região) de viscosidade dependerá do tipo de haste que é usada. Quanto maior fisicamente for a haste, menor será a faixa total (região) e vice-versa. Para uma haste escolhida, a faixa total de viscosidade dependerá da velocidade rotacional (rpm) usada. Quanto maior a velocidade (rpm) menor é a faixa total de viscosidade.

O critério para a aceitação das leituras, no dial ou no mostrador digital, é o de leituras entre 10 a 100%, e a conformidade com a precisão Brookfield de (+/-) 1% em qualquer faixa resultante da combinação haste/velocidade.

A tabela 3 apresenta-se a relação dos fluidos utilizados para as medidas das propriedades termofísicas com seus respectivos cilindros.

Tabela 3- Relação dos fluidos com o tipo de cilindro utilizado para realização das medidas no viscosímetro de série LV.

Fluido	hastes (spindles)
BMS	ULA
BMM	SC4-18
B10	ULA
B30	ULA
B50	ULA
Glicerina	SC4-34
Metanol	ULA
G-M	SC4-18 SC4-34
G-M-A	SC4-18
BMS-M	ULA
BMM-M	SC4-18
BMS-G-M	ULA
BMM-G-M	ULA

A série LV é especificada para medidas de baixas faixas de viscosidade, ou seja, viscosidade da água, que é usada como base para definir unidades de viscosidade, igual a (1) centipoise (cP) ou 1mPa.s à 25°C. As séries LV vão do limite inferior de 15 cP até o limite superior de 2×10^6 de cP.

A leitura foi efetuada na faixa de temperatura de 10 a 80°C, com intervalo de 10°C. O software do viscosímetro fornece, além dos valores de viscosidade, os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, utilizados para a caracterização do comportamento reológico das amostras.

As leituras de viscosidade são efetuadas automaticamente a cada temperatura, variando-se a velocidade de rotação do cilindro (torque) até o limite máximo

estabelecido. Ao atingir o valor máximo, as medidas são efetuadas com o decréscimo desta.

Os valores de viscosidade aqui reportados referem-se aos valores médios, obtidos por triplicata de leitura do equipamento em cada valor de velocidade de rotação especificada.

Densidade

As densidades das misturas formuladas na seção 3.2.2 foram analisadas em temperaturas na faixa de 10 a 90°C. Após a calibração do equipamento com água destilada e fervida, preencheu-se a célula do densímetro para determinar a densidade. A leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento, conforme a temperatura especificada, em g.cm^{-3} .

O procedimento de medida para todas as amostras foi realizado em triplicata, obtendo-se um valor da densidade média e seu respectivo desvio padrão (σ). Na análise da densidade das amostras foi utilizado densímetro Anton Paar (Density Meter DMA-4500). Todas as medidas foram realizadas em pressão atmosférica.



Figura 12- Vista geral do aparato experimental de medida de densidade.

3.2.6 Determinação das propriedades calorimétricas

Condutividade e difusividade térmica

Para as medidas de condutividade e difusividade térmica das misturas formuladas na seção 3.2.2, foi utilizado um analisador de propriedades térmicas (Decagon Inc., modelo KD2 – Thermal Properties Analyzer).

Para a determinação de tais propriedades monitora-se a distribuição de temperatura provocada pela adição de uma quantidade conhecida de energia. A equação para a condução radial de calor em um meio homogêneo e isotrópico é dada por:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + r^{-1} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (5)$$

onde T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$), t é o tempo (s), α é a difusividade térmica (m^2s^{-1}) e r é a distância radial (m).

Quando uma fonte de calor de natureza elétrica é introduzida no meio, cujas propriedades desejam-se mensurar, a elevação da temperatura em relação à temperatura inicial T_0 , a uma distância r da sonda, é dada por:

$$T(t) - T_0 = \frac{q}{4\pi k} E_i \left(-\frac{r^2}{4\alpha t} \right) \quad (6)$$

onde q é a quantidade de calor fornecido por unidade de tempo e por unidade de comprimento (W m^{-1}), k é a condutibilidade térmica do meio ($\text{W}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$) e E_i é uma função exponencial integral. Para elevados valores de t , a seguinte aproximação pode ser considerada:

$$T(t) - T_0 = \frac{q}{4\pi k} \left[\ln(t) - \gamma - \ln \left(\frac{r^2}{4\alpha} \right) \right] \quad (7)$$

onde γ é a constante de Euler (0,5772...).

Como mostra a Equação 6, $\Delta T = T - T_0$ varia linearmente com $\ln(t)$, segundo uma inclinação $m = \frac{q}{4\pi k}$; por conseguinte, a condutividade térmica do meio pode ser calculada com uso do valor de m obtido pela regressão de ΔT em relação a $\ln(t)$. A difusividade térmica também pode ser determinada a partir da Equação 7. Uma vez que $\Delta T = 0$ quando $t = t_0$:

$$\ln(t_0) = \gamma + \ln\left(\frac{r^2}{4\alpha}\right) \quad (8)$$

Desse modo, conhecendo-se t_0 (pela intersecção da curva de regressão com o eixo das abscissas) e um r finito, a difusividade pode ser calculada através da Equação 8.

No modelo apresentado nas Equações 5 e 6 considera-se que o meio é isotrópico e homogêneo; que a temperatura inicial T_0 é uniforme; e que a fonte de calor possui extensão infinita. Além disso, desconsidera-se a condutibilidade e a difusividade térmica da própria sonda e dos sensores de temperatura utilizados. Embora essas considerações a rigor sejam aproximações, o método apresentado propicia medidas suficientemente acuradas para as propriedades térmicas.

Para a realização das medidas das propriedades calorimétricas, foi utilizada uma célula de vidro (capacidade 40 ml) encamisada, acoplada a um banho termostático para controle de temperatura. Depois de estabilizada a temperatura desejada, as leituras eram feitas com a agulha do analisador devidamente imersa nas amostras, as repetições eram feitas em triplicatas para cada temperatura, no intervalo de 10 a 60°C.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas de DSC do BMS e BMM e suas misturas foram obtidas num aparelho do laboratório Polimat, modelo DSC Perkin Elmer do Grupo de materiais poliméricos do Departamento de Química da UFSC. O método consiste na razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50ml/min no

intervalo de temperatura de 10 a 120°C. As massas variaram de 6,2 a 15,1 mg, utilizando cadinho de alumina como padrão interno.

3.2.7 Modelagem da viscosidade

Método UNIFAC

O método de contribuição de grupos UNIFAC destina-se à previsão do coeficiente de atividade em misturas. O coeficiente de atividade de uma dada substância na mistura é separado em duas partes: a primeira (parte combinatorial) provém da contribuição devido à diferença de tamanho molecular, e a segunda (parte residual) provém da contribuição devido às interações moleculares.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (9)$$

onde $\ln \gamma_i^C$ é o termo da parte combinatorial e $\ln \gamma_i^R$ da parte residual.

No método UNIFAC a parte combinatorial provém diretamente do coeficiente de atividade da equação UNIQUAC, sendo composto unicamente por parâmetros geométricos dos componentes puros, sendo assim não possui parâmetros ajustáveis.

O modelo UNIQUAC forma a base do método UNIFAC, em que a parte residual do coeficiente de atividade da equação UNIQUAC é substituída pelo conceito de solução de grupo.

Devido a grande importância de informações concernentes ao comportamento dos fluidos em função da temperatura, em particular à viscosidade, o método UNIFAC-VISCO foi adaptado por FREDENSLUND *et al.* (1977) para a viscosidade com o acréscimo do termo em excesso $\Delta G^E/RT$, conforme a equação abaixo:

$$\ln(vM) = \sum_i x_i \ln(v_i M_i) + \frac{\Delta G^E}{RT} \quad (10)$$

onde o primeiro termo da equação acima representa a parcela comumente denominada de “viscosidade ideal”, enquanto que a segunda parcela reflete as interações entre os componentes.

O termo em excesso molar da energia livre de Gibbs é assumido como a soma de duas contribuições: o primeiro termo é basicamente uma função das interações energéticas entre as moléculas; o segundo termo está relacionado com a estrutura da solução, isto é, o arranjo espacial das moléculas.

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \frac{\Delta G^{EC}}{RT} + \frac{\Delta G^{ER}}{RT} \quad (11)$$

O cálculo dos coeficientes de atividade para misturas multicomponentes encontra-se detalhado no livro de SMITH (2000).

A equação do modelo ideal é definida como:

$$\ln(v^{id}M) = \sum_i x_i \ln(v_i M_i) \quad (12)$$

E, para o modelo UNIFAC-VISCO aplicado para mistura não ideal:

$$\ln(vM) = \sum_i x_i \ln(v_i M_i) + \frac{\Delta G^E}{RT} \quad (13)$$

$$M = \sum_i x_i M_i \quad (14)$$

onde, x_i , M_i e v_i são, respectivamente, a fração molar, peso molecular (kg/mol) e a viscosidade cinemática (mm^2/s) do componente i ; M e v peso molecular e viscosidade cinemática da mistura; ΔG^E (J/mol) é a energia livre de Gibbs em excesso, R (J/mol.k) constante dos gases e T (°C) é a temperatura absoluta.

A principal diferença entre o método UNIFAC e o UNIFAC-VISCO está na determinação dos parâmetros de interação dos grupos α_{nm} ; os parâmetros da viscosidade cinemática são medidos para várias misturas.

Devido à grande diversidade de matéria-prima para a obtenção de biodiesel e às suas diferenciações estruturais moleculares (comprimento da cadeia de carbônica, do número, da orientação e da posição das duplas ligações presentes na cadeia), a necessidade de obter novos parâmetros de interação UNIFAC, como é o caso do grupo $\text{CH}=\text{CH}$, tem particular importância, uma vez que este grupo exerce grande influência sobre a viscosidade.

A metodologia do cálculo inicia-se com a obtenção dos valores experimentais de viscosidade e densidade dos componentes puros e das misturas de interesse em diferentes condições de temperatura. Essas informações são fornecidas na entrada do algoritmo desenvolvido. Os valores dos parâmetros de interação de grupos foram obtidos a partir de trabalhos encontrados na literatura, assim como os valores de R_k e Q_k .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da reação de transesterificação do óleo de soja, bem como das caracterizações físico-químicas do BMS e de BMM, assim como análises cromatográficas e propriedades termofísicas correlatas. Quanto às misturas, as mesmas foram analisadas somente quanto às propriedades termofísicas.

Em relação às demais misturas (glicerol-metanol, glicerol-metanol-água, biodiesel metílico de soja-metanol, biodiesel metílico de mamona-metanol, biodiesel metílico de soja-metanol-glicerol e biodiesel metílico de mamona-metanol-glicerol), estas são de grande importância por integrarem o sistema reacional, enriquecendo o banco de dados do modelo UNIFAC. A estas razões, soma-se a carência ou inexistência de informações na literatura.

4.1 Caracterização do Biodiesel Metílico de Soja e de Mamona

Para a obtenção de bons resultados da reação de transesterificação é necessário que o óleo apresente índice de acidez abaixo de 1mg/KOH/g e teor de umidade inferior a 0,5%, pois esses parâmetros interferem diretamente no rendimento da produção dos ésteres.

Tabela 4- Caracterização do Biodiesel Metílico de Soja – BMS e limites estabelecidos pela ANP

Parâmetros	BMS	Limites ANP
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,65	$\leq 0,80$
Teor de umidade (%vol)	0,05	$\leq 0,05$
Glicerina Total (%m/m)	0,08	$\leq 0,25$
Densidade 20°C (g/cm ³)	0,88 0,87 ^a	$0,85 \leq x \leq 0,9$
Viscosidade cinemática 40°C (mm ² /s)	4,62 4,74 ^a	$3,00 \leq x \leq 6,00$

^a Yoon *et al.* 2007.

Conforme os resultados da Tabela 4, verifica-se que o índice de acidez do BMS encontram-se de acordo com a norma da ANP (Agência Nacional de petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), Resolução 042/2004. Em relação aos demais parâmetros, glicerina total, teor de umidade, densidade e viscosidade os mesmos encontram-se nos limites estabelecidos, demonstrando que as etapas de produção, separação e purificação foram eficientes.

Tabela 5- Caracterização do Biodiesel Metílico de Mamona – BMM e limites estabelecidos pela ANP

Parâmetros	BMM	Limites ANP
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,35	$\leq 0,80/0,50$
Teor de umidade (%)	0,04	$\leq 0,05$
Glicerina Total (%)	0,08	$\leq 0,25$
Densidade 20°C (g/cm ³)	0,91 0,92 ^a	$0,85 \leq x \leq 0,9$
Viscosidade cinemática 40°C (mm ² /s)	14,53 13,75 ^a	$3,00 \leq x \leq 6,00$

^a Conceição *et al.* 2007.

Conforme os resultados da Tabela 5, pode-se constatar que o índice de acidez do BMM atende a norma da ANP (Agência Nacional de petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), Resolução 07/2008.

Em relação aos demais parâmetros, os mesmos não satisfazem os limites estabelecidos pela ANP, embora utilizando um processo eficiente de produção ou purificação; isso se justifica através da natureza físico-química do óleo (MACHADO *et al.*, 2006).

Considerando que o biodiesel de mamona não atende as normas da legislação Brasileira ou Européia, face às características do óleo vegetal, foi proposto um estudo sobre o comportamento das propriedades de misturas do biodiesel metílico de mamona formuladas com o biodiesel metílico de soja nas proporções de 10, 30 e 50%.

4.2 Cromatografia Gasosa

O biodiesel obtido através do processo de transesterificação foi analisado através da cromatografia gasosa, para verificação do rendimento da conversão de ésteres e das composições dos ácidos graxos em termos qualitativos e quantitativos do BMS e BMM, conforme ilustração nas Tabelas 6 e 7. Os cromatogramas das referidas análises encontram-se apresentados no Apêndice H.

Tabela 6- Composição de Ésteres Metílicos do Biodiesel de Soja.

Ésteres	Composição Normalizada (m/m)	Estrutura Molecular
Metil palmitato	10,70%	C ₁₇ H ₃₄ O ₂ (MM 270,45)
Metil oleato	22,67%	C ₁₉ H ₃₆ O ₂ (MM 296,49)
Metil linoleato	54,55%	C ₁₉ H ₃₄ O ₂ (MM 294,47)
Metil linolenato	4,17%	C ₁₉ H ₃₂ O ₂ (MM 292,46)
Metil estereato	7,13%	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ (MM 298,51)
Total	99,22%	

Tabela 7- Composição de Ésteres Metílicos do Biodiesel de Mamona.

Ésteres	Composição Normalizada (m/m)	Estrutura Molecular
Metil palmitato	1,36%	$C_{17}H_{34}O_2$ (MM 270,45)
Metil oleato	3,28%	$C_{19}H_{36}O_2$ (MM 296,49)
Metil linoleato	3,89%	$C_{19}H_{34}O_2$ (MM 294,47)
Metil ricinoleato	86,76%	$C_{19}H_{36}O_3$ (MM 319,49)
Total	95,29	

Conforme a Tabela 6 verificou-se a predominância de ésteres de ácidos graxos insaturados, como o metil linoleato e oleato, com um teor total de 17,83% de ácidos graxos saturados. O rendimento de 96,5% de éster metílico de soja confirma a eficiência da conversão dos ácidos graxos, em conformidade com a Norma Européia prEN 1403 (96,5%).

Na Tabela 7, a composição majoritária do BMM é destacada para o éster metil ricinoleato com 86,76%. Esses valores podem ser comparados com os obtidos na bibliografia da área (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

De acordo com os resultados das tabelas acima, referentes às composições, é possível estabelecer uma comparação diferencial entre os dois tipos de biodiesel; isso se reflete nas propriedades termofísicas que serão analisadas na próxima seção.

4.3 Análise das Propriedades Termofísicas

As amostras das misturas formuladas na seção 3.2.2 foram analisadas quanto à densidade, comportamento reológico, condutividade térmica e difusividade térmica. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi aplicada às amostras de BMS, BMM puros e suas misturas B10, B30 e B50.

O desvio padrão, referido aos valores medidos para a densidade, viscosidade cinemática e viscosidade dinâmica, são da ordem 10^{-3} - 10^{-2} g/cm³; 10^{-2} - 10^{-1} mm²/s; 10^{-2} - 10^{-1} mPa.s, respectivamente.

4.3.1 Densidade

Densidade e viscosidade são propriedades importantes por exercerem grande influência no sistema de circulação e injeção do combustível, no que diz respeito ao funcionamento dos motores.

Os valores referentes à densidade em função da temperatura e encontram-se no Apêndice C (Tabelas C1 a C4).

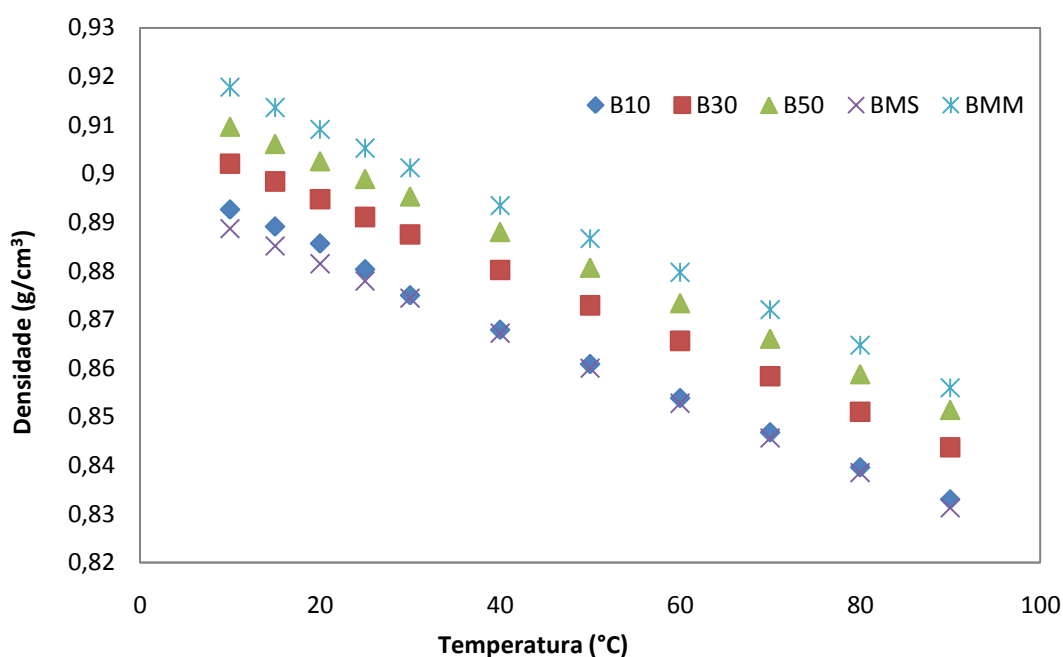


Figura 13- Variação da densidade do BMS, BMM, B10, B30 e B50 em função da temperatura.

Através da Figura 13, observa-se que a densidade diminui linearmente com o incremento da temperatura. Para a mistura B10, neste caso, é observado um comportamento diferenciado, comparado com o BMS, principalmente nas temperaturas mais baixas. Isso se deve à composição dos ácidos graxos do BMM.

Os valores referentes às densidades de B10, B30 e B50 são 0,88; 0,89 e 0,90 g/cm³ (20°C) e encontram-se em conformidade com as normas brasileira e européia, na faixa de 0,85 a 0,90.

Conforme aumenta o percentual de mamona na mistura, aumenta a densidade desta. A diferença da densidade entre os dois tipos de biodiesel e suas misturas deve ser considerada, pois a dosagem do combustível é baseada no volume deslocado pelos bicos injetores (SANTOS, 2007). Valores de densidade fora dos padrões implicam no aumento da quantidade requerida no funcionamento do motor, refletindo, conseqüentemente, no seu desempenho (consumo, potência e emissão) e reduzindo, desta forma, sua vida útil (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

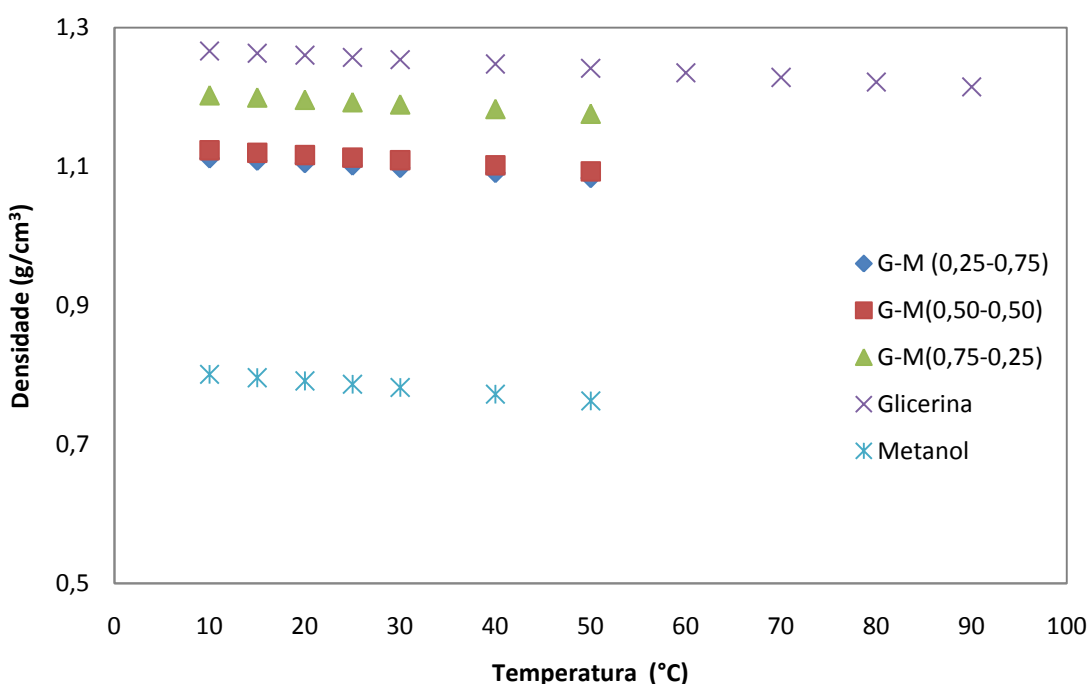


Figura 14- Variação da densidade da glicerina, do metanol e da mistura G-M em função da temperatura.

Conforme Figura 14, observa-se a variação da densidade da glicerina, metanol e das misturas em três composições molares em função da temperatura. Verificam-se valores da densidade totalmente diferenciados entre as duas extremidades, fato justificado pela diferença na composição dos dois fluidos considerados. Quanto às misturas, destaca-se que as composições apresentam valores da densidade próximos de um dos fluidos puros (glicerina), o que de fato era esperado.

Na Figura 15, apresenta-se a variação da densidade da glicerina, metanol e da mistura equimolar glicerina-metanol-água com a variação da temperatura. Considerando que a variação da densidade da água nas temperaturas analisadas nesse trabalho oscila entre 0,9997 a 0,9881 g/cm³, percebe-se que os valores da densidade são fortemente influenciados pela água e glicerina.

Através da Figura 16, observa-se a variação da densidade da mistura entre o BMS com metanol em três composições molares em função da temperatura, onde os valores da densidade dessa mistura são analisados juntamente com os respectivos valores da densidade dos fluidos puros. Desta forma, os valores da densidade das três misturas sofrem poucas alterações, quando comparados com os valores da densidade do BMS; ou seja, os valores ficam na mesma ordem centesimal, com a variação da temperatura. Assim, pode-se inferir sobre a boa interação entre os dois fluidos quando misturados.

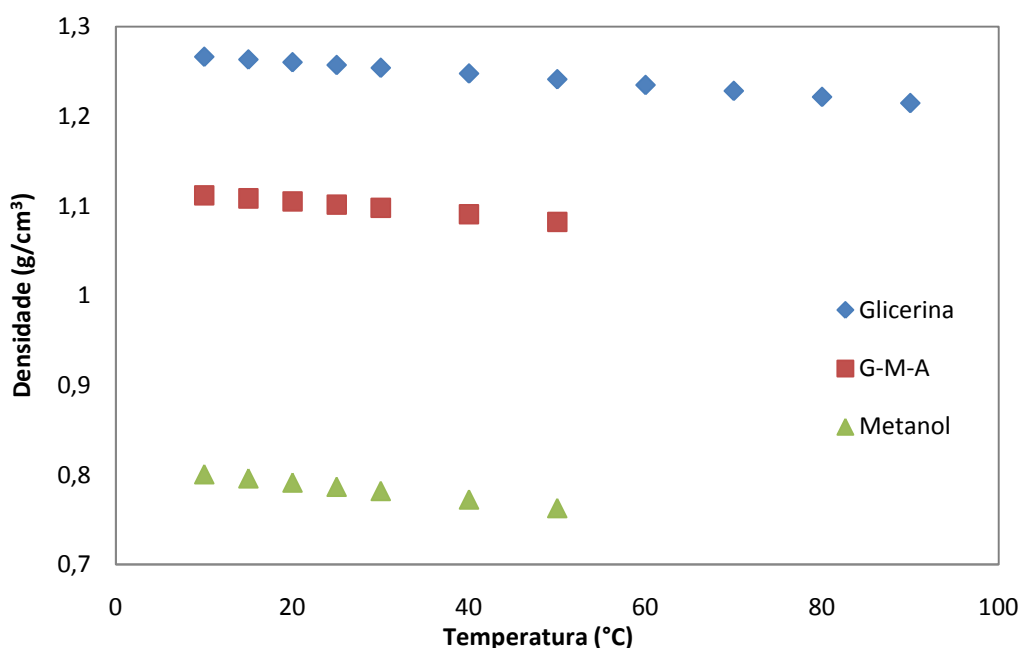


Figura 15- Variação da densidade da mistura equimolar glicerina-metanol-água, glicerina e metanol em função da temperatura.

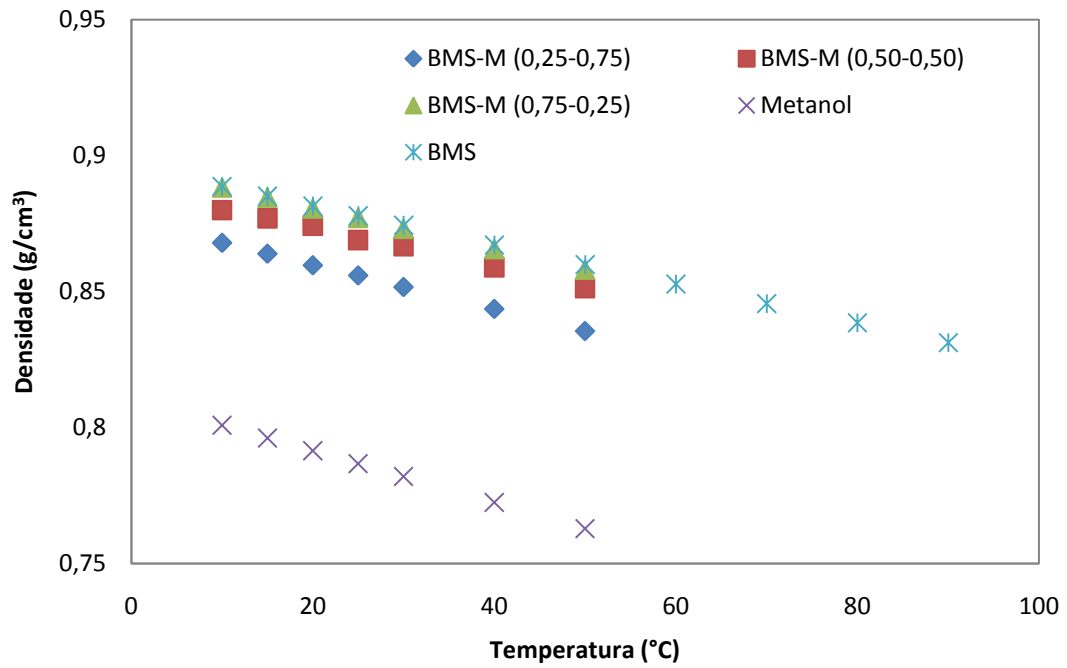


Figura 16- Variação da densidade da mistura BMS-M, BMS e metanol em função da temperatura.

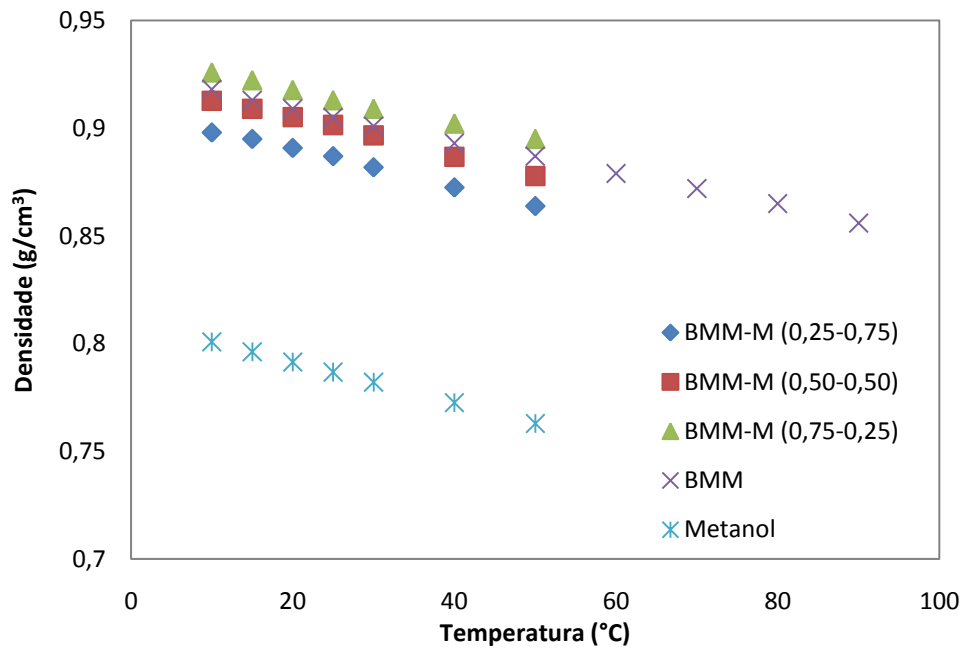


Figura 17- Variação da densidade da mistura BMM-M, BMM e metanol em função da temperatura.

A variação da densidade da mistura do BMM e metanol em três composições molares em função da temperatura é demonstrada na Figura 17, onde se observa que valores obtidos para misturas superiores a 75% para o BMM são ligeiramente superiores quando comparados com os valores da densidade pura do BMM. Esse comportamento explica-se pela fraca interação dos dois tipos de fluidos; fato contrário foi observado na mistura entre BMS e metanol na Figura 16.

Na Figura 18, apresenta-se a variação da densidade em função da temperatura da mistura entre o BMS, metanol e glicerina; misturas produzidas em três composições mássicas 10%, 80% e 10%. A glicerina, quando considerada pura, apresenta maiores valores do que os das misturas. Pode-se observar que os valores encontram-se em média entre os valores da densidade do metanol e do BMS.

Considerando a variação da densidade em função da temperatura da mistura entre o BMM, metanol e glicerina e dos puros na Figura 19, destacam-se os maiores valores para a glicerina pura. Quanto às misturas, observa-se que os valores coincidem com os valores do BMM. Destaca-se que as composições mássicas da mistura são 25%, 50% e 25%, ficando o maior percentual para o metanol.

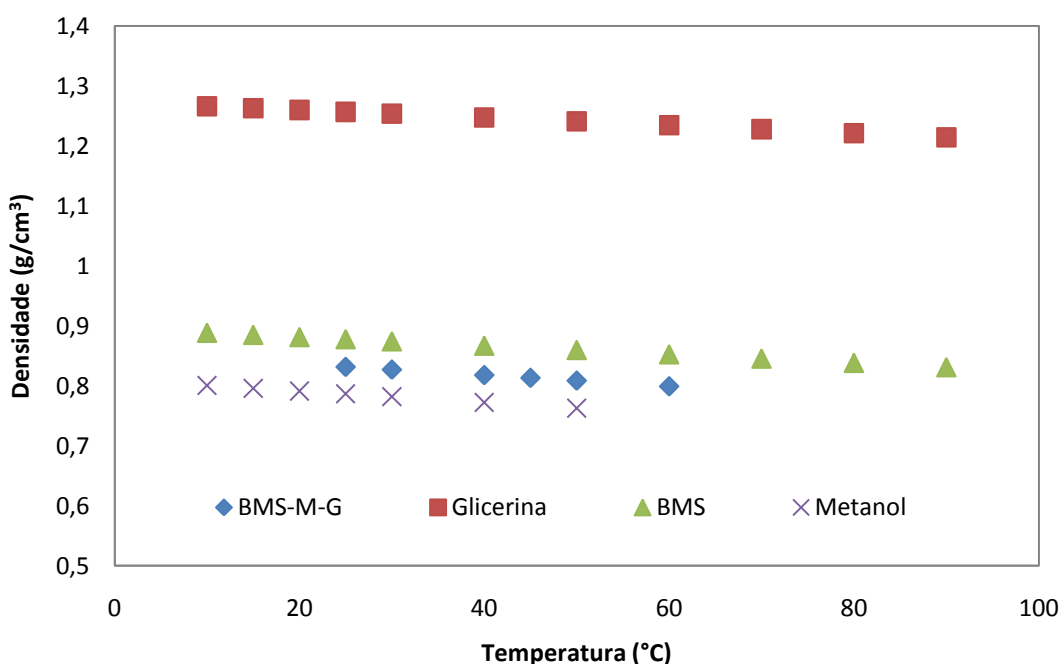


Figura 18- Variação da densidade da mistura BMS-M-G, BMS, glicerina e metanol em função da temperatura.

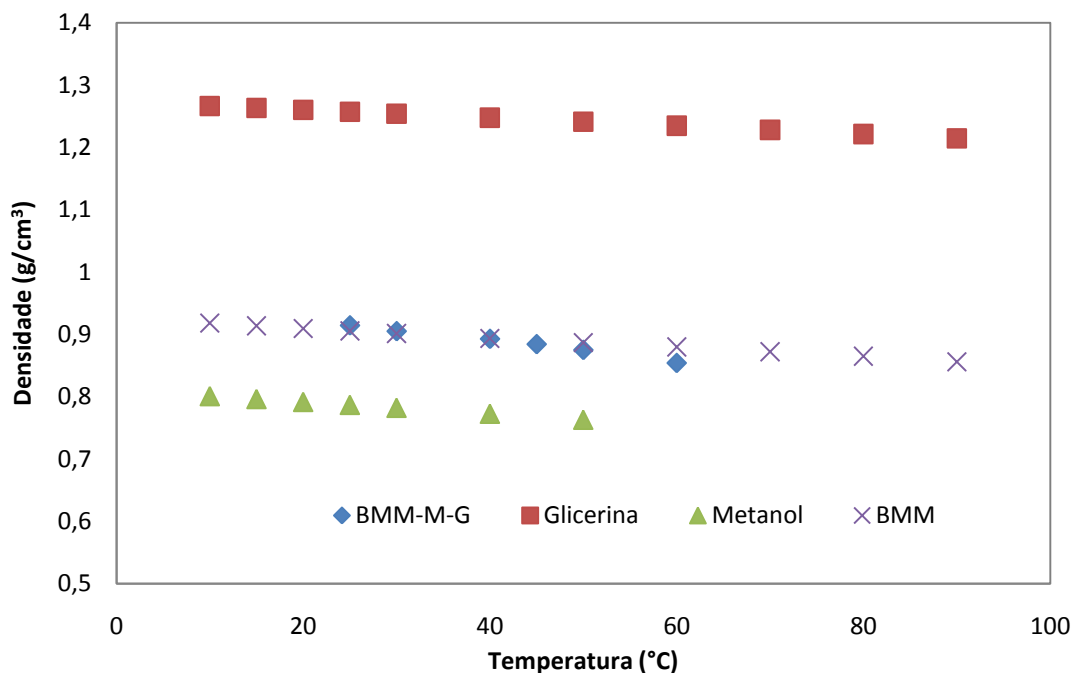


Figura 19- Variação da densidade da mistura BMM-M-G, BMM, glicerina e metanol em função da temperatura.

4.3.2 Comportamento Reológico

Um estudo realizado por RODRIGUES *et al.* (2006) demonstrou que as características do éster puro influenciam significativamente no valor da viscosidade e no comportamento das propriedades calorimétricas da mistura. Esse efeito tende a aumentar com o comprimento da cadeia, tanto para o óleo como para o álcool, devido ao tamanho das moléculas e suas interações.

A viscosidade geralmente é plotada em função da temperatura, da taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento. A Figura 20 ilustra a relação da viscosidade do BMS, do BMM e das misturas em diferentes proporções volumétricas em função da temperatura. Os valores da viscosidade dinâmica e cinemática em função da temperatura do BMS, BMM e das respectivas misturas e das demais soluções estão apresentados nos Apêndices D e E (Tabelas D1 a D4; E1 a E4).

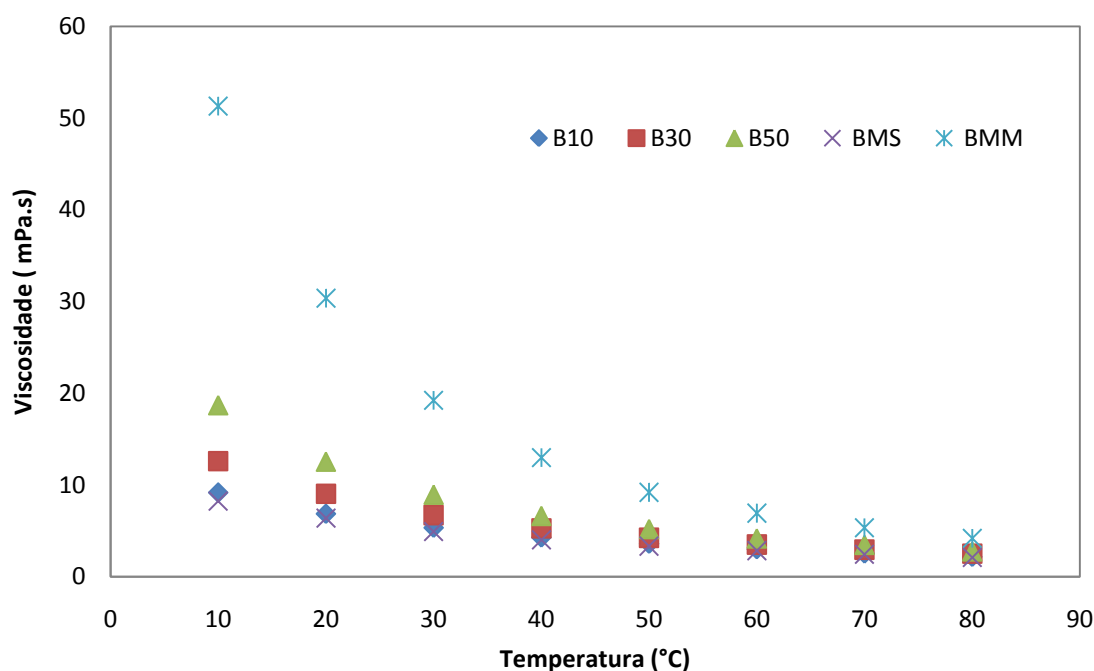


Figura 20- Perfil da viscosidade do BMS e BMM e das misturas em função da temperatura.

A viscosidade decresce rapidamente com o aumento da temperatura. Isto é devido a uma maior circulação térmica entre as moléculas, reduzindo forças intermoleculares, tornando o fluxo entre elas mais fácil (SANTOS *et al.*, 2005).

A viscosidade do BMM é maior que a do BMS, principalmente em virtude do tamanho da cadeia carbônica e do grau de insaturação das moléculas. Como esperado, esse comportamento torna-se mais evidente para temperaturas mais baixas.

A viscosidade é um parâmetro importante para os sistemas de alimentação e injeção dos veículos. Valores elevados dificultam a aspiração do combustível no tanque e sua nebulização nas câmaras de combustão, provocando maior resistência ao escoamento e aumentando o tempo necessário para passagem do combustível pelo filtro (LEE *et al.*, 2005).

Na Figura 20 quanto às misturas, é possível observar que sua viscosidade é influenciada pela proporção da mistura do BMM. Na proporção 10% de BMM adicionado ao BMS, a viscosidade praticamente não se altera, principalmente nas

temperaturas mais elevadas. Conforme a proporção de BMM aumenta, a viscosidade também aumenta.

Na Tabela 8, apresentam-se os valores da viscosidade cinemática em função de uma temperatura fixa (40°C) dos diferentes tipos de biodiesel e das suas respectivas misturas. Os valores da viscosidade cinemática do BMS e BMM obtidos nesse trabalho foram comparados com alguns valores obtidos na literatura. Verificou-se uma diferença insignificante, mesmo porque a matéria-prima utilizada para a obtenção do biodiesel apresenta diferenças na composição dos ácidos graxos. Outros fatores que podem influenciar nessas diferenças dizem respeito à metodologia, equipamentos e impurezas do próprio biodiesel.

Tabela 8- Viscosidade cinemática (40°C) do BMS e BMM e das misturas.

Biodiesel	Viscosidade cinemática (mm²/s)
BMS	4,62
	4,09 ^a
BMM	14,52
	13,75 ^b
	13,50 ^c
B10	4,96
B30	6,03
B50	7,48

^[a] KNOTHE (2005); ^[b] CONCEIÇÃO *et al.* (2006); ^[c] MACHADO *et al.* (2006)

Conforme se observa na Tabela 8, a viscosidade cinemática a 40°C, do BMM e das misturas nas proporções superiores a 30%, está fora dos limites especificados pelas normas. Para os valores da densidade, as proporções da mistura do BMM são possíveis até 40% (MACHADO *et al.*, 2006). Isto evidencia que a viscosidade tem uma maior influência, quando comparada com a densidade. Para misturas de BMM/BMS, percentuais maiores de 20% tornam esse biocombustível fora das

especificações da legislação europeia, impedindo sua comercialização (MACHADO *et al.*, 2006).

As Figuras 21, 22, 23, 24 e 25 ilustram o comportamento reológico do BMS e BMM e das respectivas misturas em diferentes temperaturas. Todos os fluidos analisados apresentam comportamento newtoniano, demonstrado pela relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Outra forma de verificar a classificação do fluido é por meio do modelo de Ostwald de Waale ou fluido de potência. Os fluidos podem ser classificados de acordo com o valor do índice de potência ($n=1$ newtoniano, $n>1$ dilatante e $n<1$ pseudoplástico).

As amostras foram submetidas a diferentes temperaturas conforme os gráficos abaixo; quanto à pressão, as mesmas foram analisadas sob pressão atmosférica.

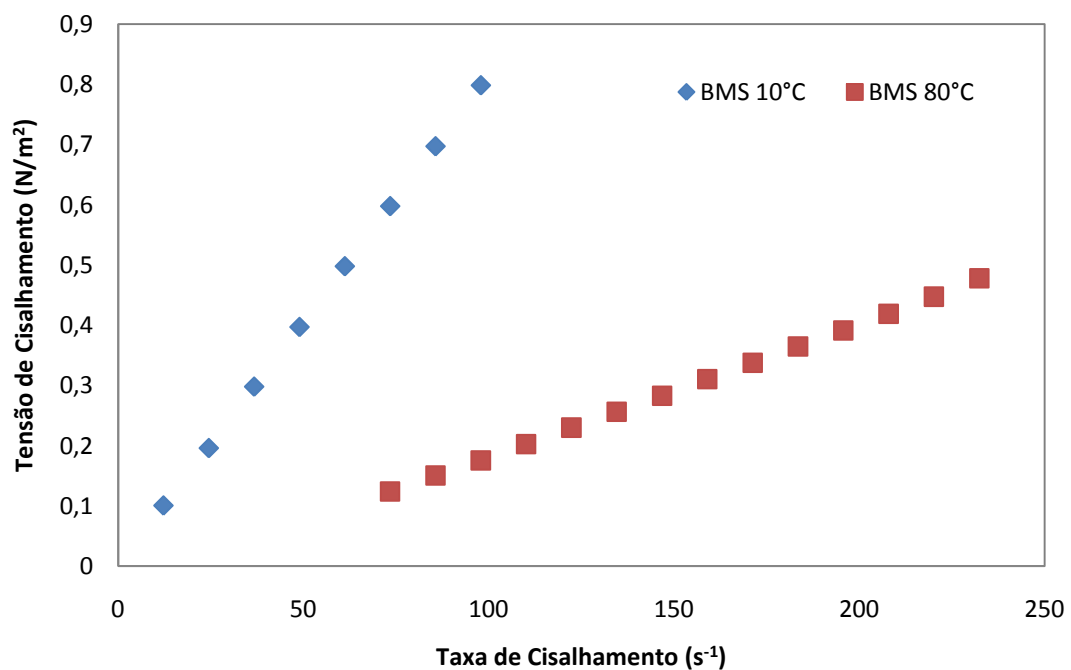


Figura 21- Comportamento reológico do BMS em diferentes temperaturas.

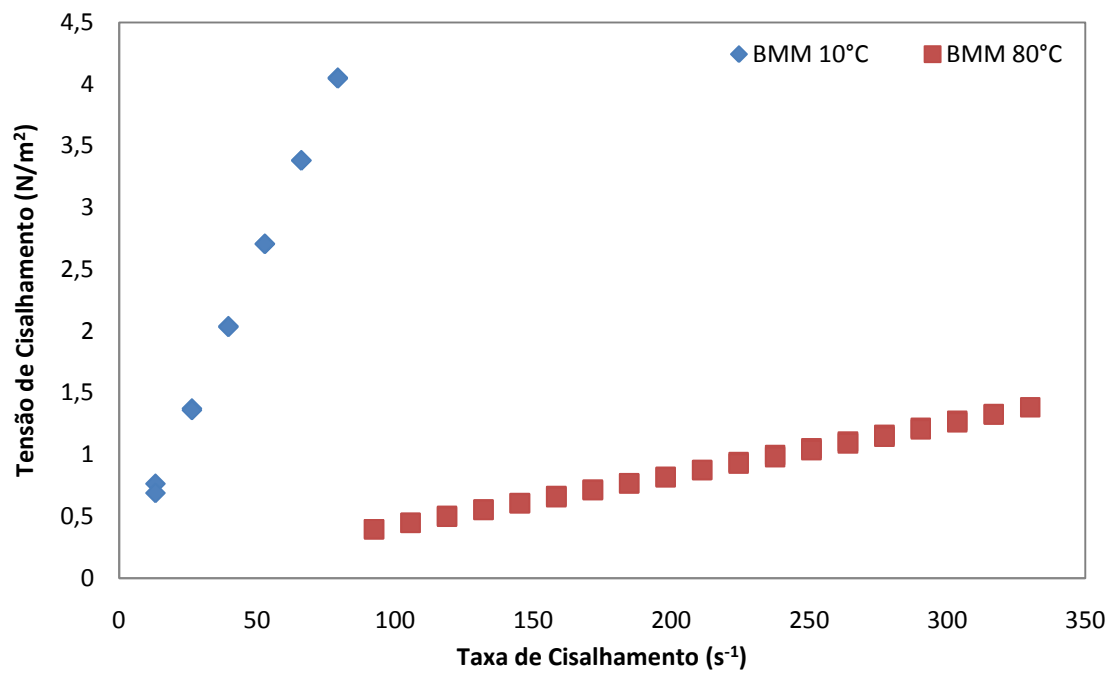


Figura 22- Comportamento reológico do BMM em diferentes temperaturas.

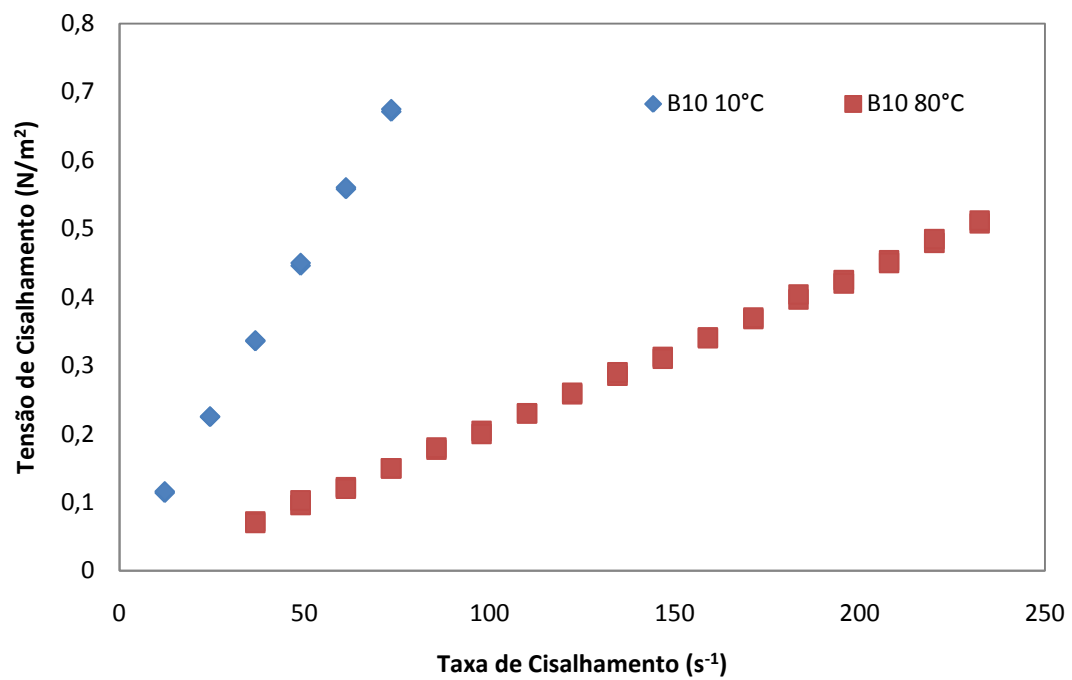


Figura 23- Comportamento reológico da mistura B10 em diferentes temperaturas.

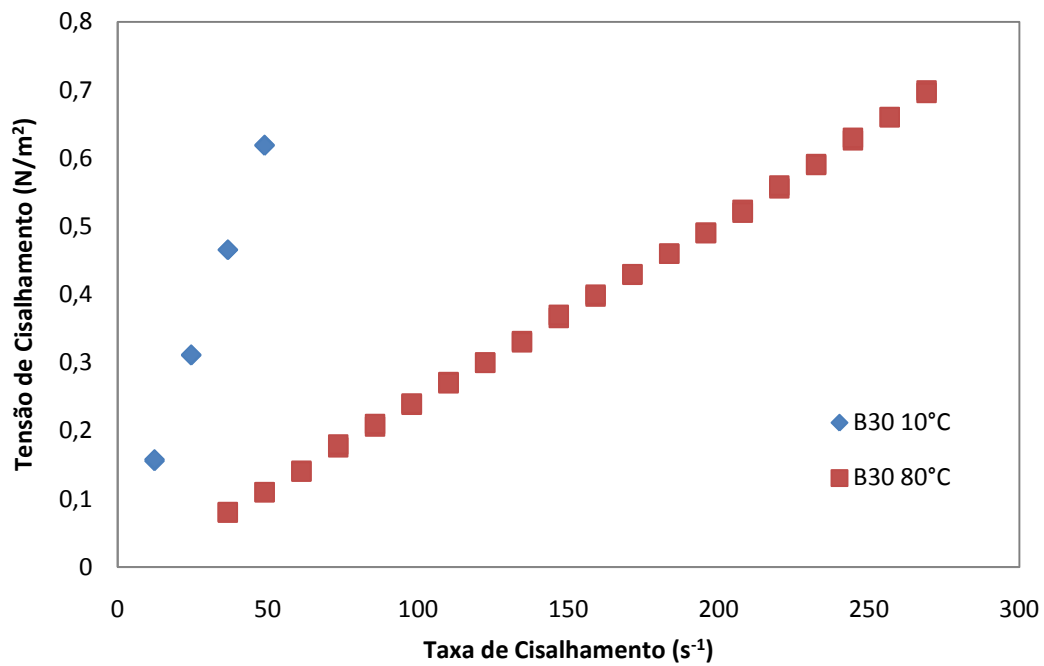


Figura 24- Comportamento reológico da mistura B30 em diferentes temperaturas.

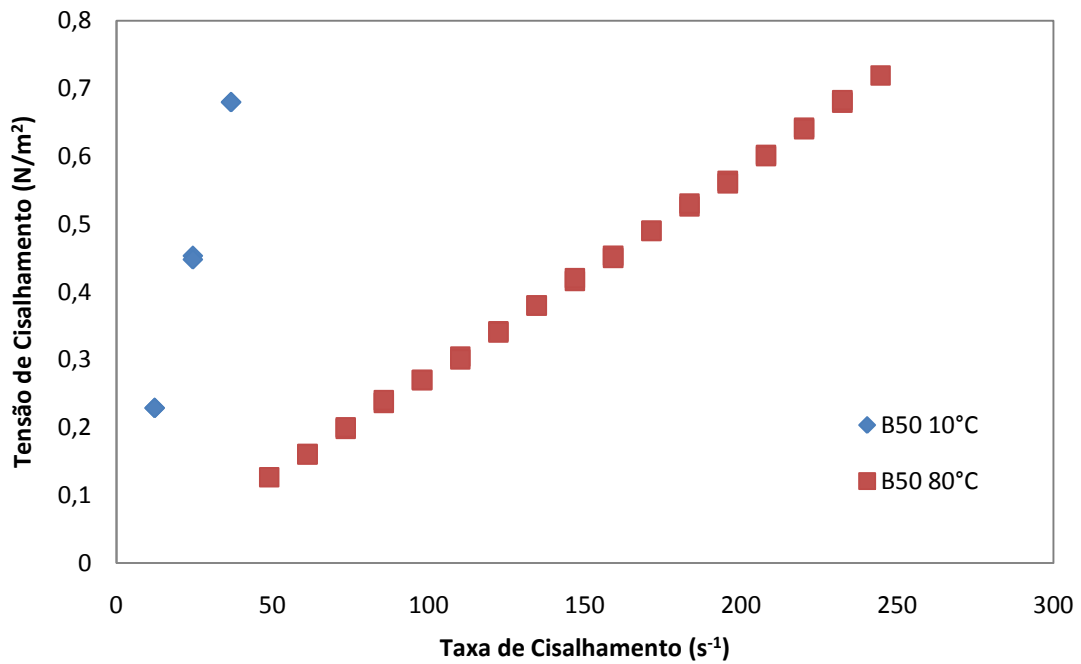


Figura 25- Comportamento reológico da mistura B50 em diferentes temperaturas.

Os ésteres metílicos apresentam comportamento típico newtoniano dentro dessas faixas de temperaturas, apresentando um comportamento não-newtoniano

para temperaturas inferiores a 5°C, onde ocorre possivelmente o início da formação de micro-cristalização (RODRIGUES *et al.*, 2006; KNOTHE *et al.*, 2005).

No caso do BMM, o mesmo apresenta um comportamento não-newtoniano para taxas de cisalhamento mais baixas; ou seja, apresenta diminuição da viscosidade aparente com o tempo de atuação de uma taxa de cisalhamento constante, até alcançar o equilíbrio. Esse comportamento também foi observado para óleos vegetais em taxas de cisalhamento menores que 5s^{-1} (SANTOS *et al.*, 2005).

As Figuras 26, 27, 28, 39 e 30 ilustram a variação da viscosidade do BMS, BMM e das misturas B10, B30 e B50 em função da temperatura.

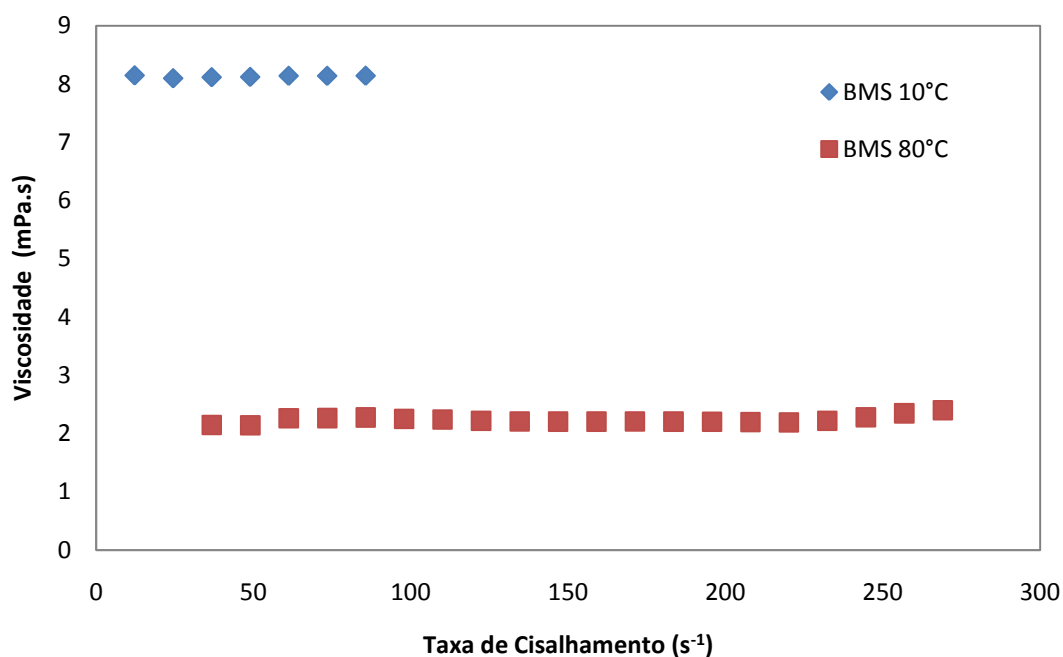


Figura 26- Perfil da viscosidade versus taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas.

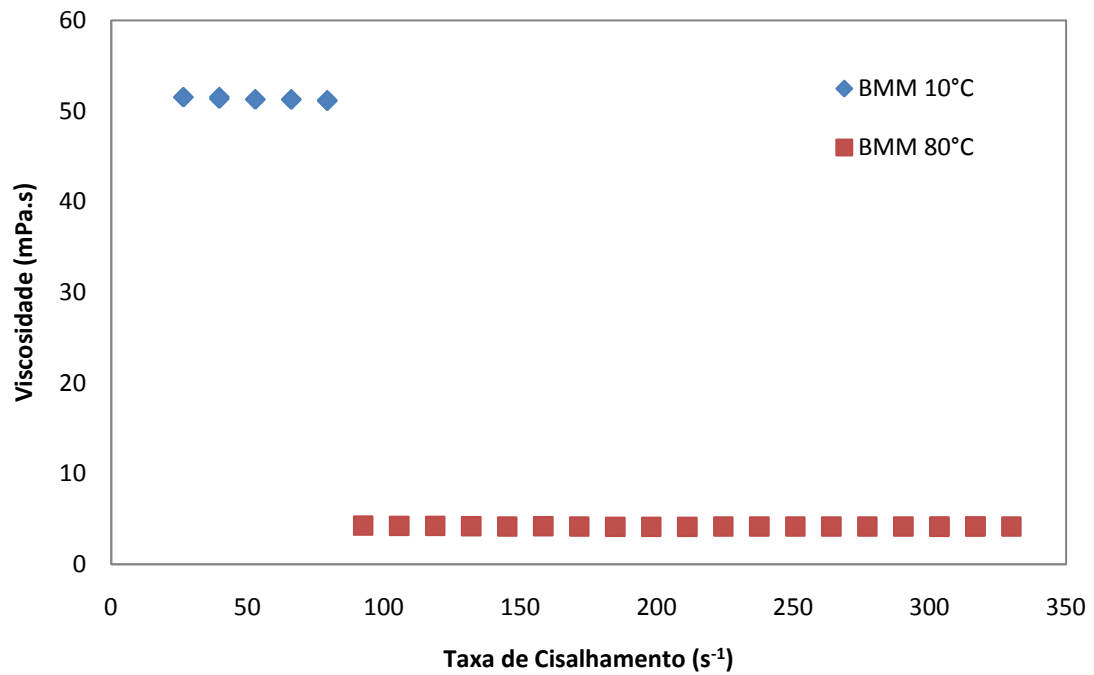


Figura 27- Perfil da viscosidade versus taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas.

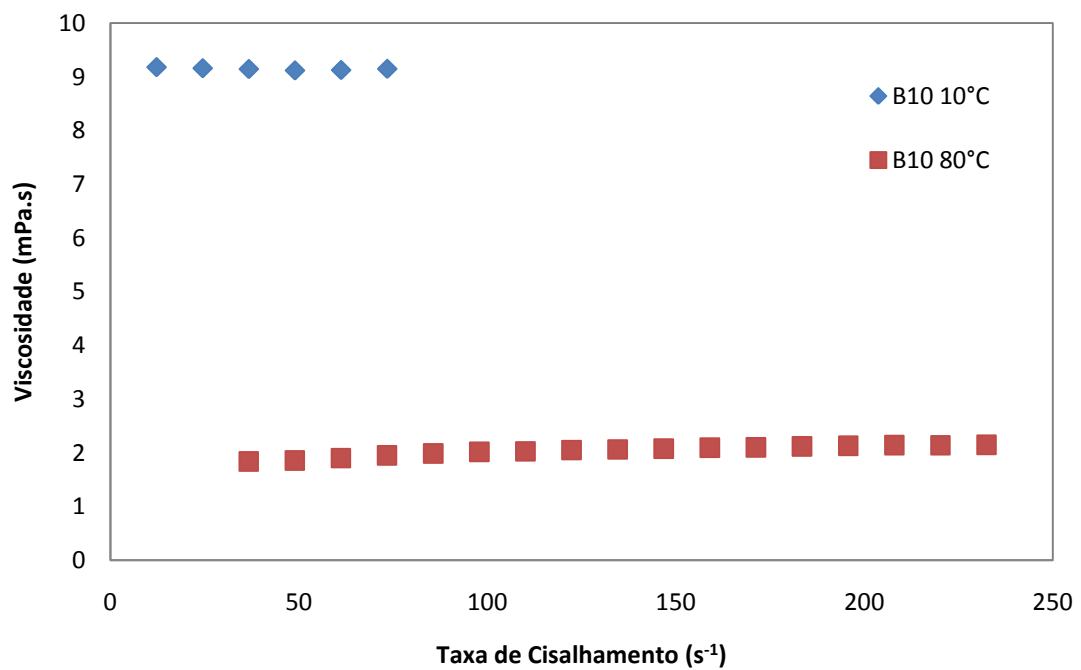


Figura 28- Perfil da viscosidade versus taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas.

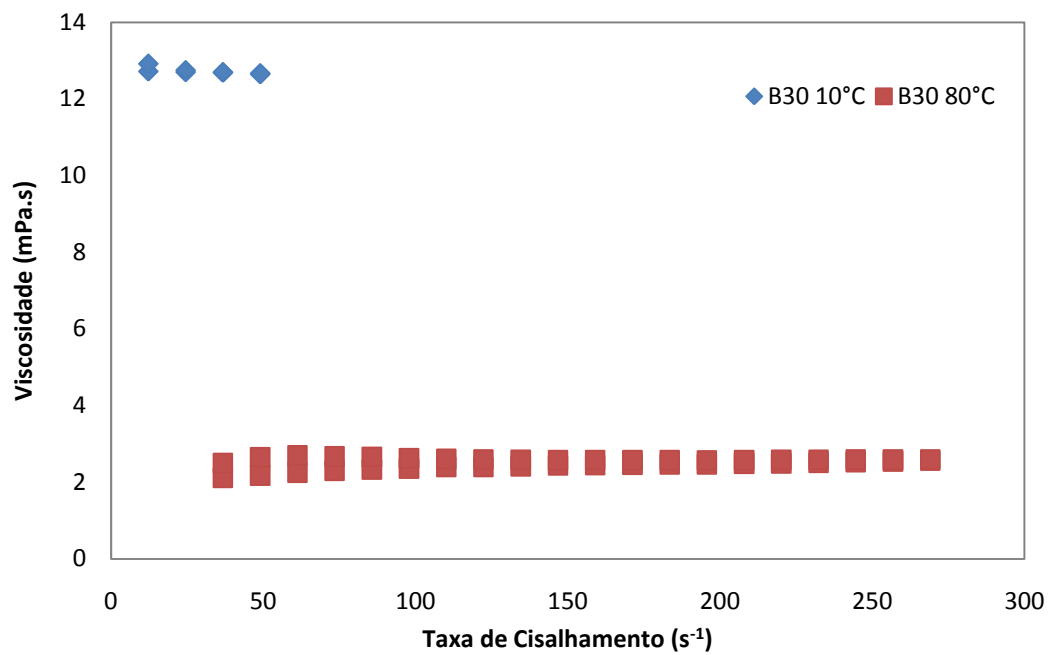


Figura 29- Perfil da viscosidade versus taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas.

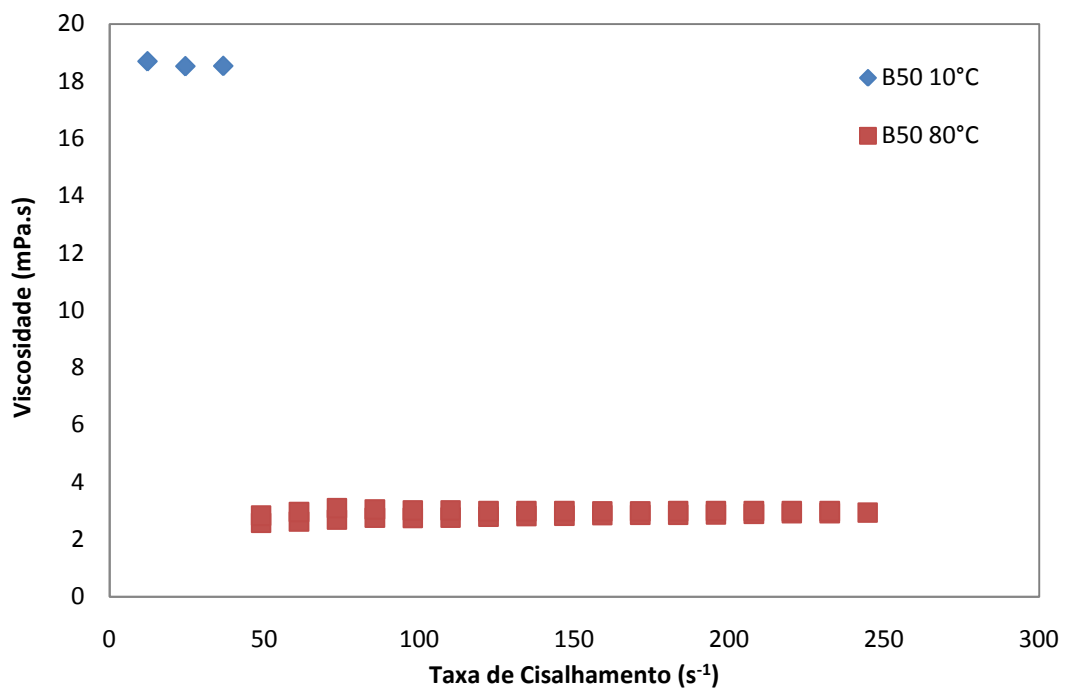


Figura 30- Perfil da viscosidade versus taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas.

A viscosidade das misturas analisadas é constante e independente para uma determinada taxa de cisalhamento, nas temperaturas consideradas, evidenciando um comportamento típico newtoniano.

A caracterização reológica do tipo de fluido das próximas misturas não será apresentada, devido ao número bastante elevado de gráficos e por não ser um dos objetivos desse trabalho. Desta forma, somente será apresentado o comportamento da viscosidade em função da temperatura desses fluidos como puros e com suas respectivas misturas.

A Figura 31 representa graficamente a comparação da viscosidade do metanol com dados da literatura (CARR *et al.*, 1951) e do presente trabalho. Os valores elevados da viscosidade do metanol do presente trabalho, comparando com os da literatura, deve-se as medidas realizadas pelo equipamento, confiáveis até 1 cP; valores abaixo deste limite não são confiáveis.

A comparação da viscosidade da glicerina com valores da literatura (PRAUSNITZ *et al.*, 1999), representada na Figura 32, demonstra a eficácia das medidas realizadas.

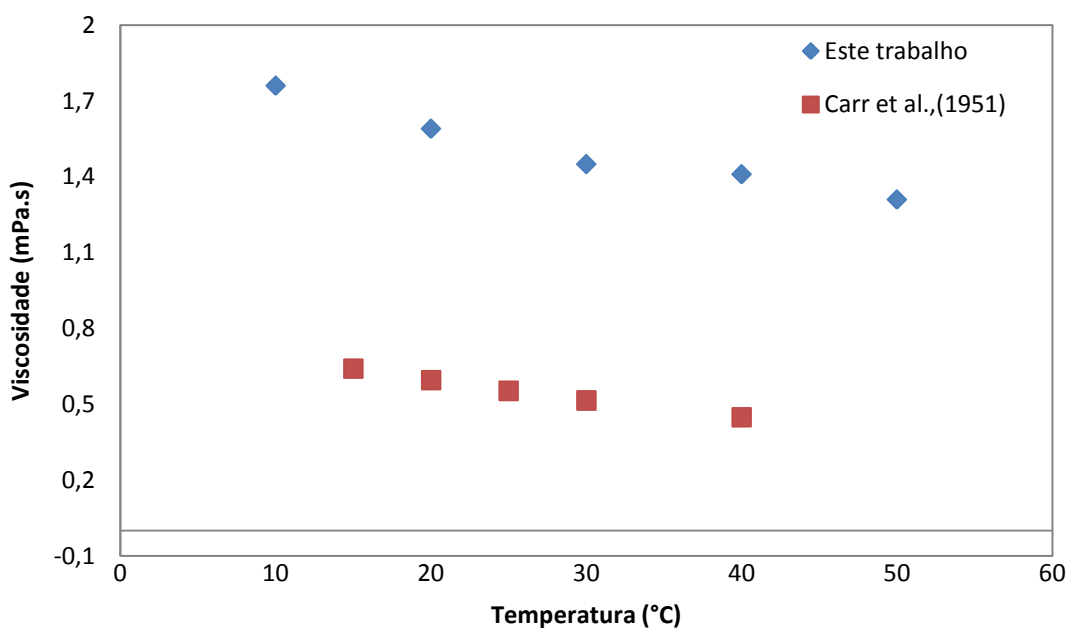


Figura 31- Variação da viscosidade do metanol em função da temperatura.

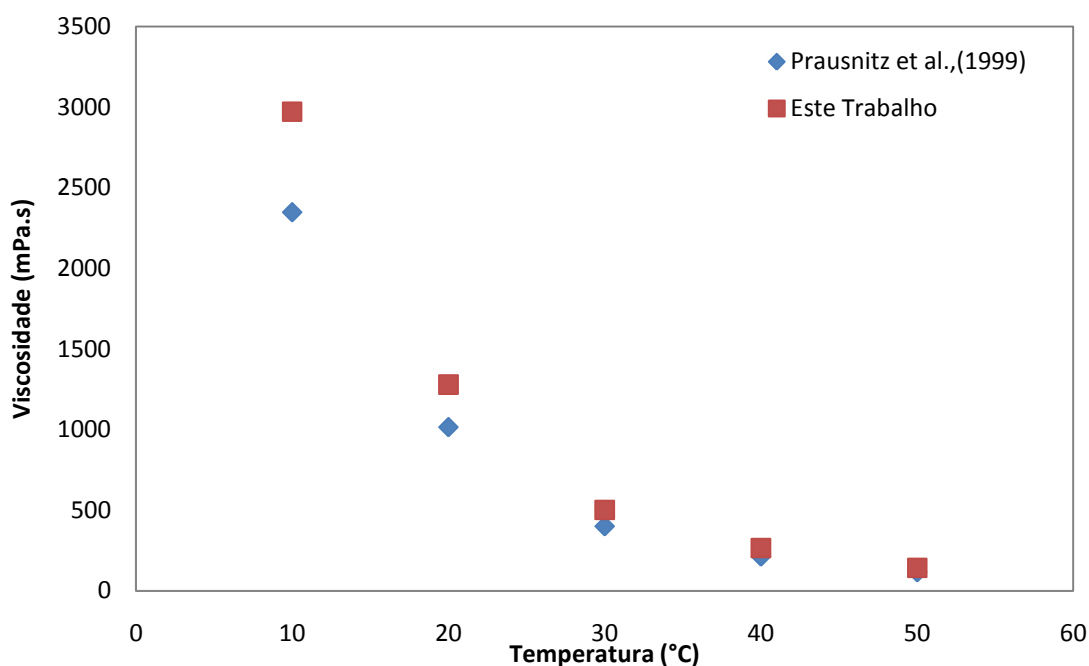


Figura 32- Variação da viscosidade da glicerina em função da temperatura.

Conforme Figura 33, observa-se a variação da viscosidade da glicerina, metanol e das misturas em três composições molares em função da temperatura. Os valores da viscosidade são totalmente diferenciados entre as duas extremidades, fato justificado pela diferença na composição dos dois fluidos considerados. Quanto às misturas, pode-se destacar que quanto maior a composição molar da glicerina na mistura, maior é a viscosidade em relação aos demais composições.

Na Figura 34, apresenta-se a variação da viscosidade da glicerina, metanol e da mistura equimolar glicerina-metanol-água com a variação da temperatura. De acordo com os resultados obtidos, pode-se considerar que a mistura proporcionou uma diminuição significativa nos valores da viscosidade.

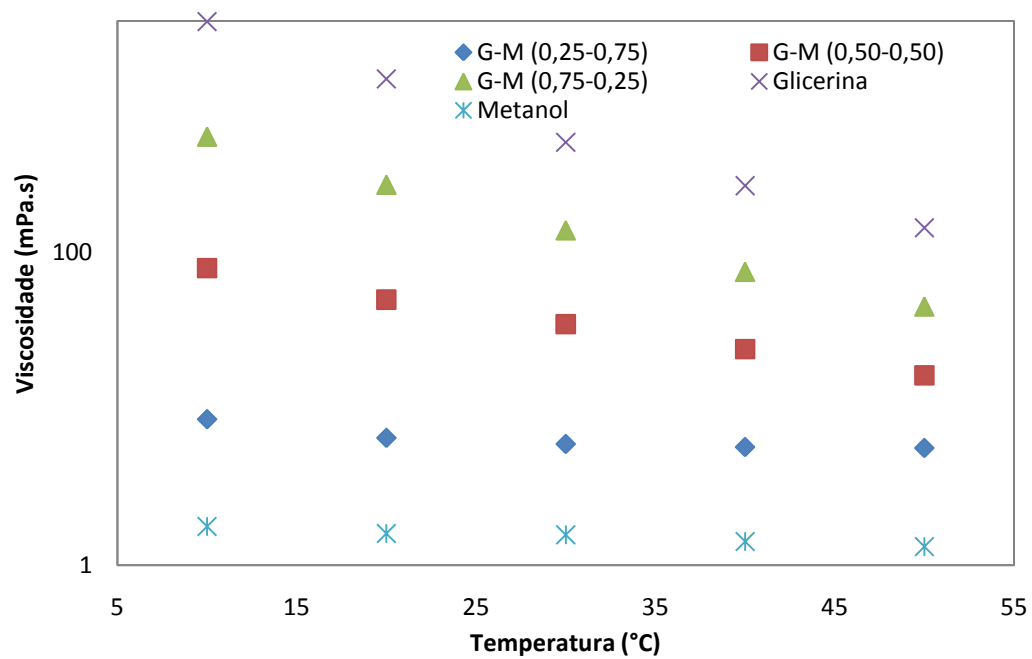


Figura 33- Variação da viscosidade das misturas G-M, glicerina e do metanol em função da temperatura.

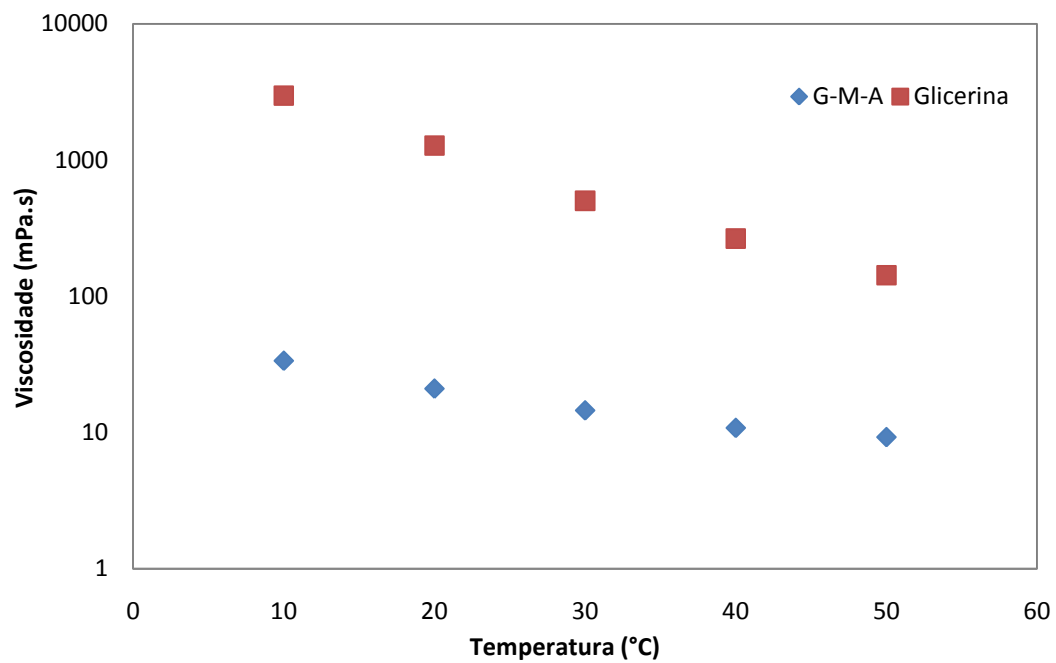


Figura 34- Variação da viscosidade da mistura G-M-A da glicerina em função da temperatura.

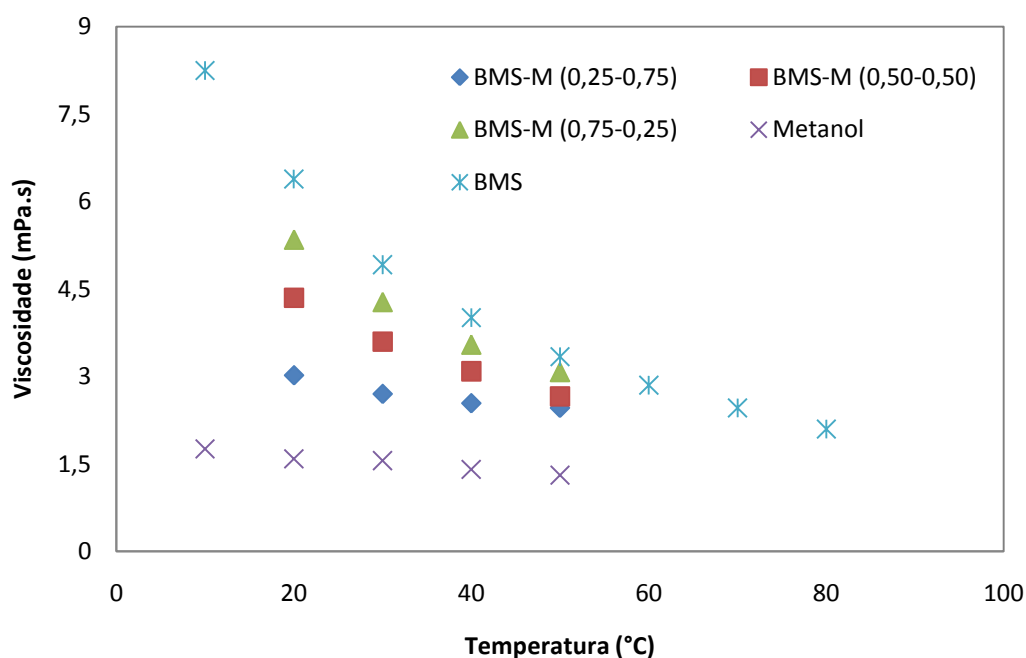


Figura 35- Variação da viscosidade da mistura BMS-M, metanol e BMS em função da temperatura.

A variação da viscosidade em função da temperatura do BMS, metanol e das misturas entre o BMS e metanol em três diferentes composições molares, está representada na Figura 35. Tendo como destaque os maiores valores de viscosidade para o BMS e os menores para o metanol, quanto para as misturas esses valores são mantidos em valores médios.

Na Figura 36, apresenta-se a variação da viscosidade em função da temperatura do BMM, metanol e das misturas entre o BMM e metanol em três diferentes composições molares. Os valores da viscosidade da mistura foram obtidas dentro do que era esperado.

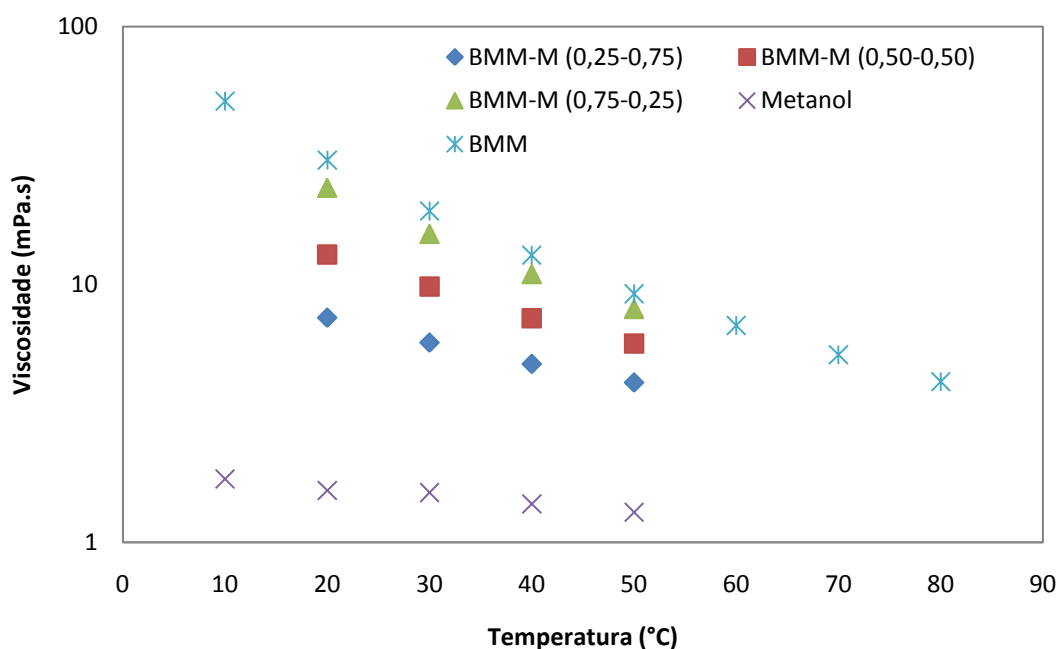


Figura 36- Variação da viscosidade da mistura BMM-M, metanol e BMM em função da temperatura.

A Figura 37 apresenta a variação da viscosidade em função da temperatura do BMS, metanol, glicerina e das misturas entre os mesmos em três diferentes composições mássicas (10%-80%-10%). Os valores da viscosidade para essas composições mássicas mantiveram-se próximos dos valores da viscosidade para o metanol quando considerado puro.

Quanto à variação da viscosidade, considerando o BMM e diferentes composições mássicas (25%-50%-25%), pode-se considerar que o BMM teve uma maior influência na mistura, quando comparado com os resultados obtidos da viscosidade do BMS.

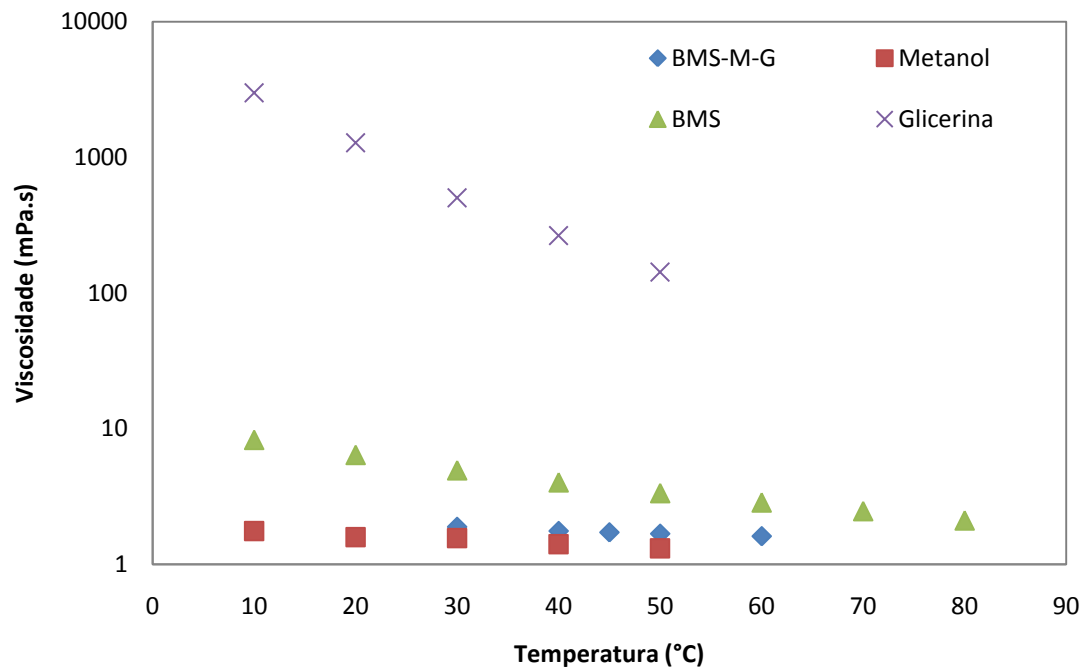


Figura 37- Variação da viscosidade da mistura BMS-M-G, metanol, glicerina e BMS em função da temperatura.

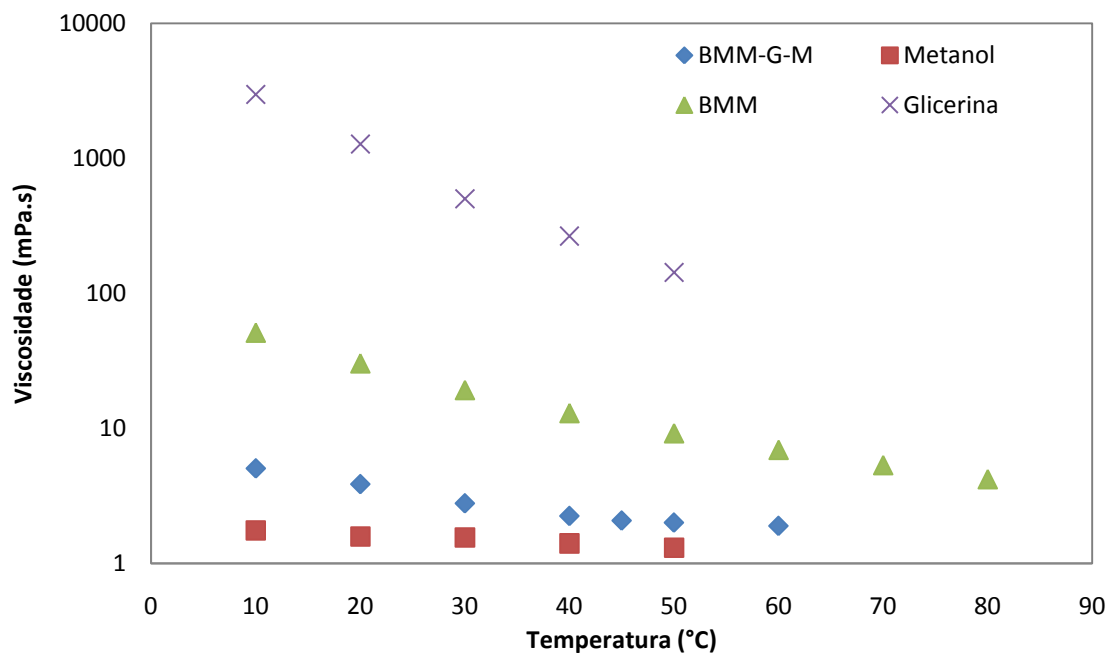


Figura 38- Variação da viscosidade da mistura BMM-M-G, metanol, glicerina e BMM em função da temperatura.

4.3.3 Propriedades Calorimétricas

Conforme mencionado, o comportamento do fluido com a temperatura é relevante para a determinação da condução de calor. De certa forma, tais propriedades se fazem necessárias para o desenvolvimento de projetos e processos que envolvem transferência de calor, como por exemplo, o sistema de injeção eletrônico dos motores.

Nas figuras abaixo, encontra-se a representação gráfica da condutibilidade térmica do BMS, BMM, das misturas (B10, B30 e B50) em proporção volumétrica; da mistura G-M em base molar (0,25; 0,50; 0,75); mistura equimolar G-M-A; mistura BMS-M e BMM-M em base molar (0,25; 0,50; 0,75); mistura BMS-G-M na composição mássica (10%-80%-10%); mistura BMM-G-M na composição mássica (25%-50%-25%) em função da temperatura. Os referidos valores da condutividade em função da temperatura encontram-se no Apêndice F (F1 a F19).

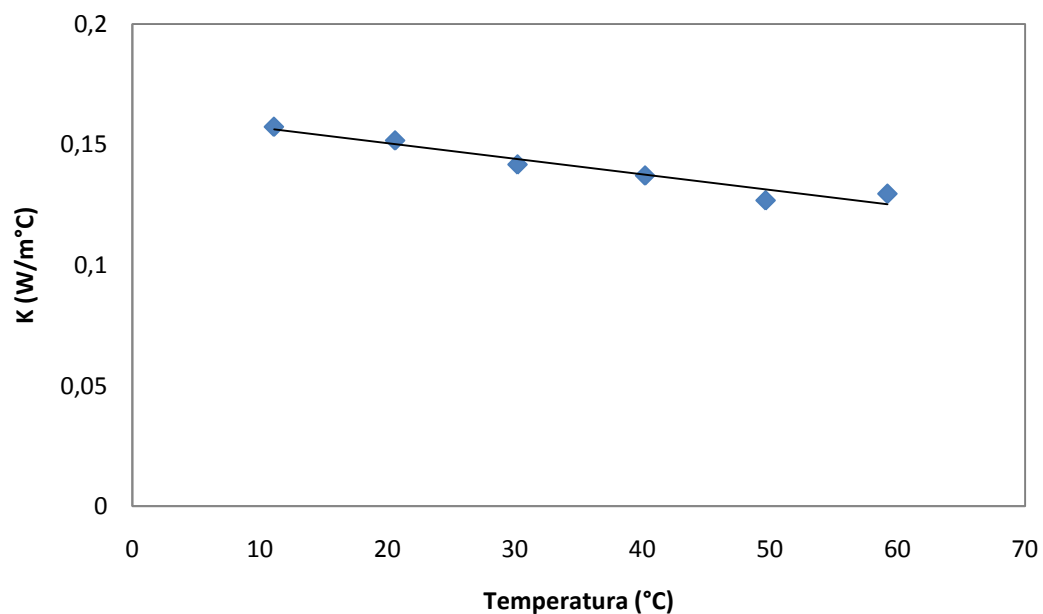


Figura 39- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica do BMS.

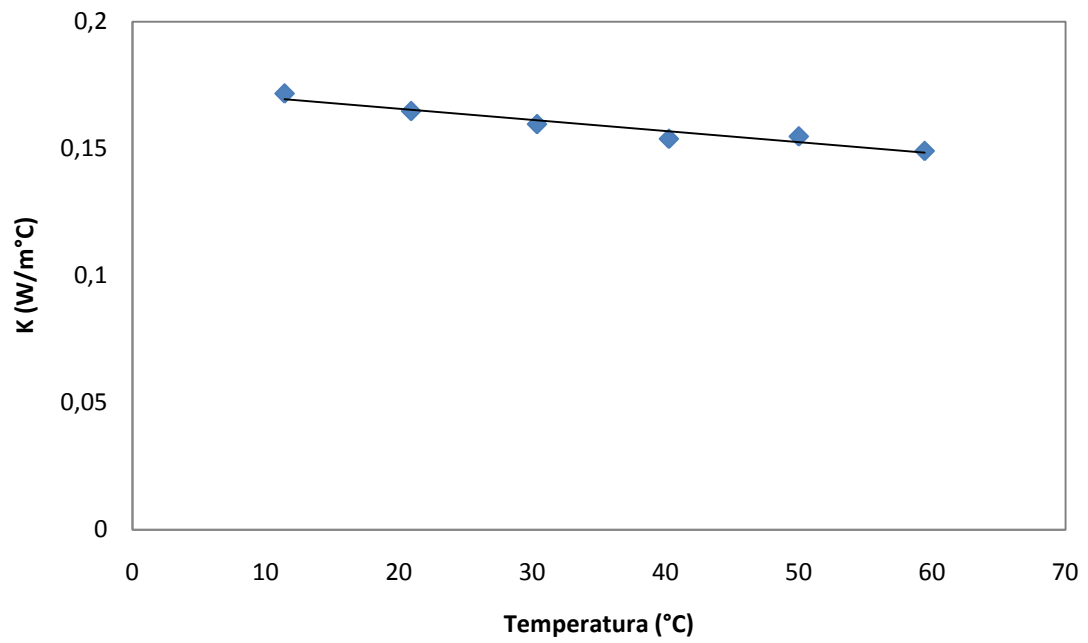


Figura 40- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica do BMM.

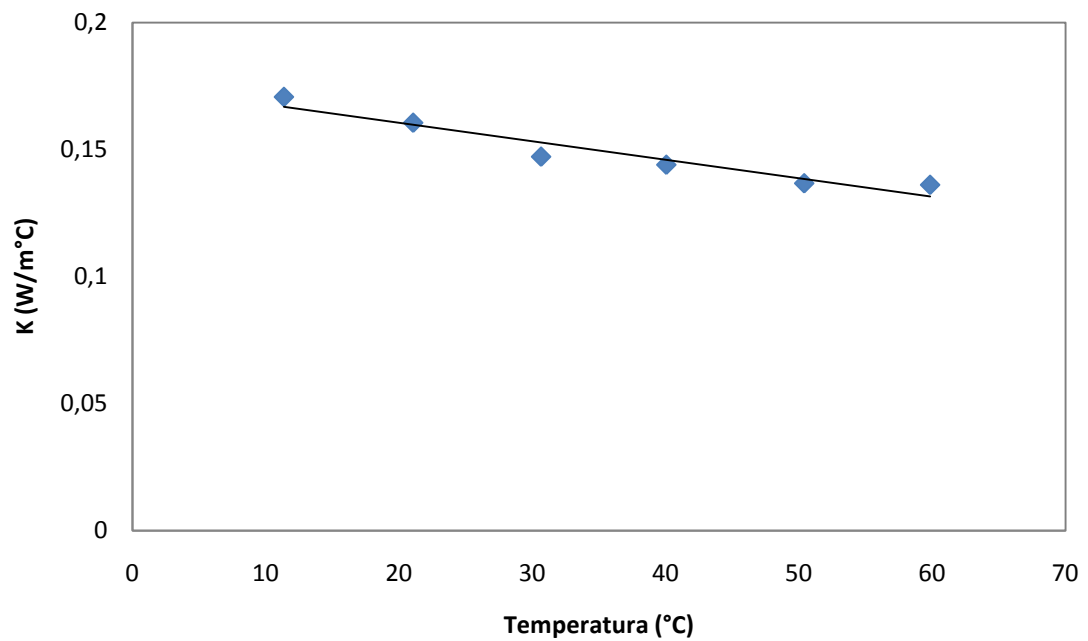


Figura 41- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica B10.

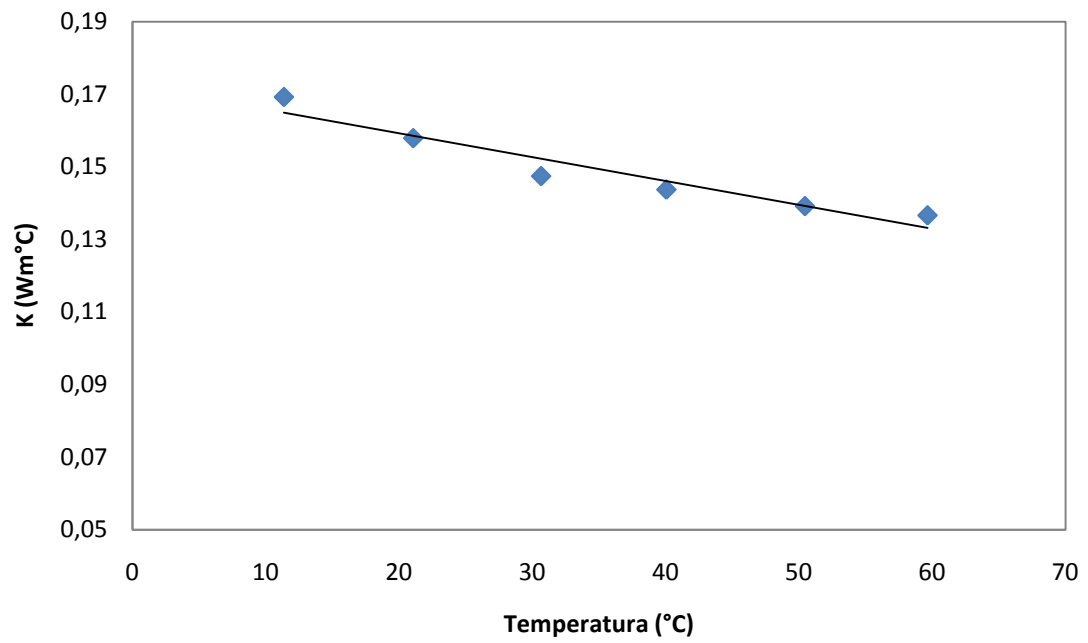


Figura 42- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica B30.

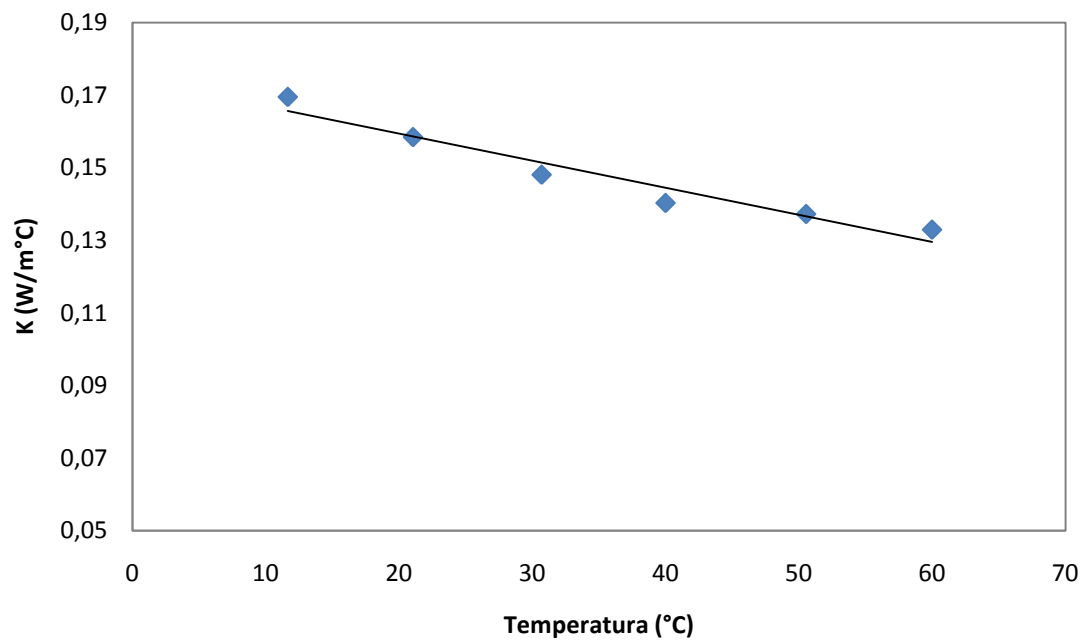


Figura 43- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica B50.

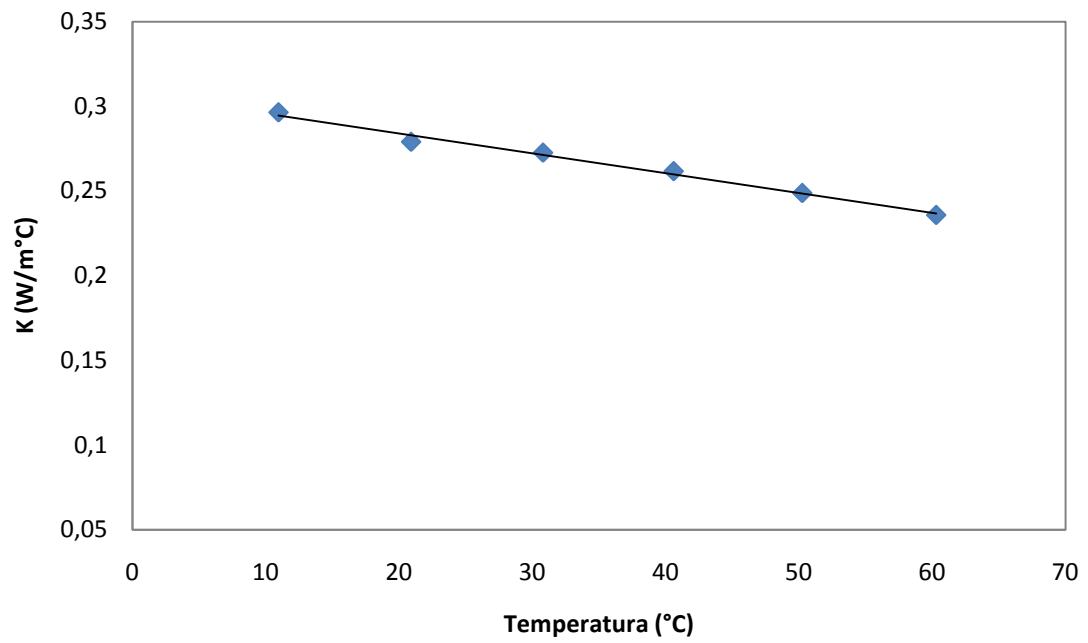


Figura 44- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da glicerina.

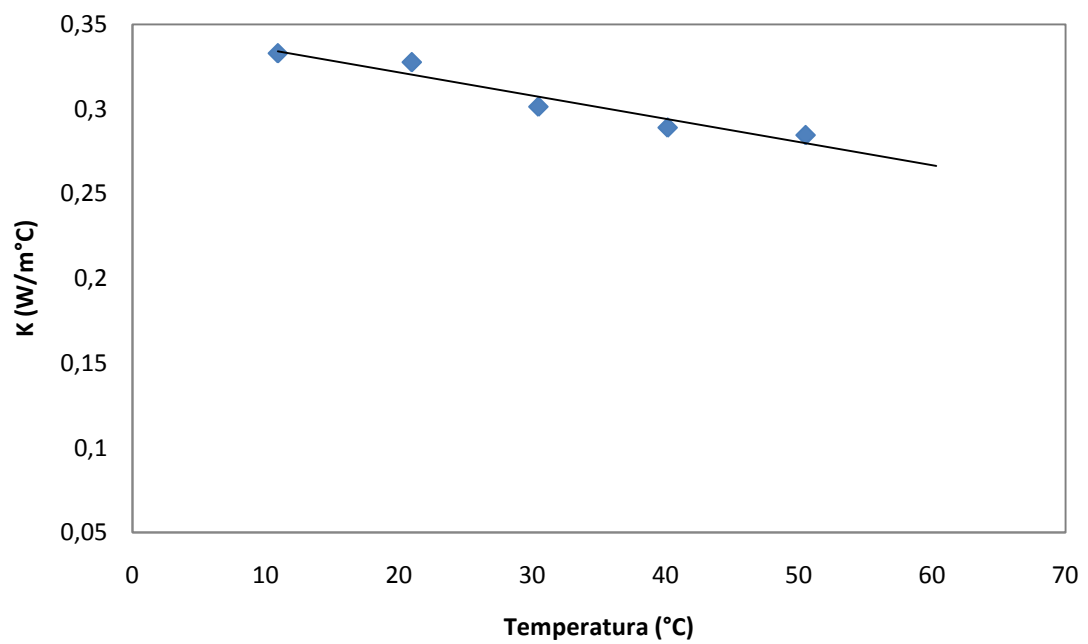


Figura 45- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica do metanol.

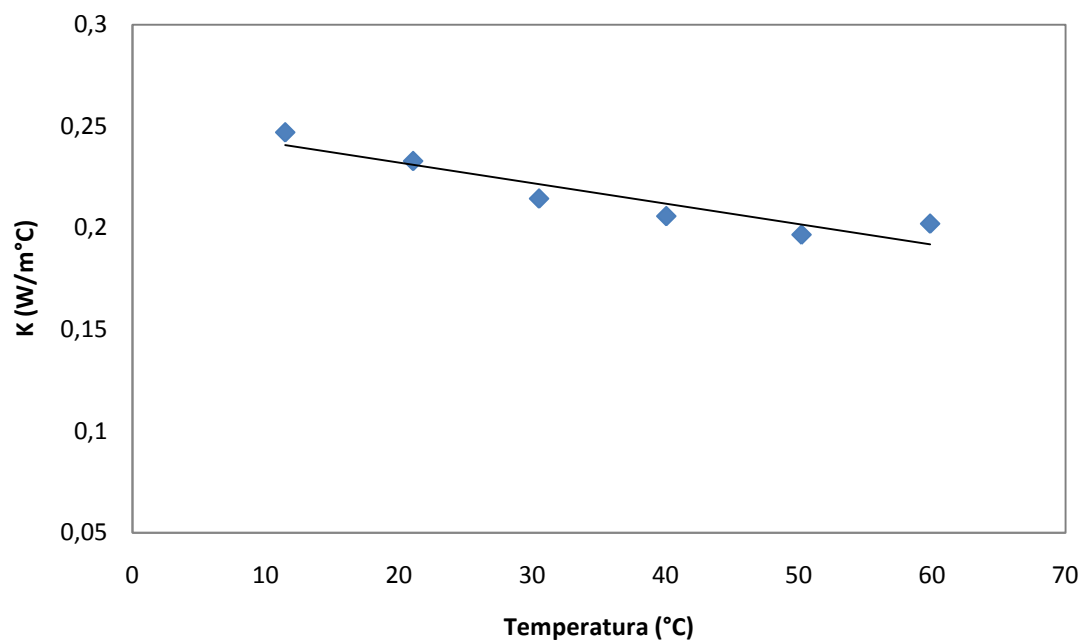


Figura 46- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura G-M (0,25-0,75).

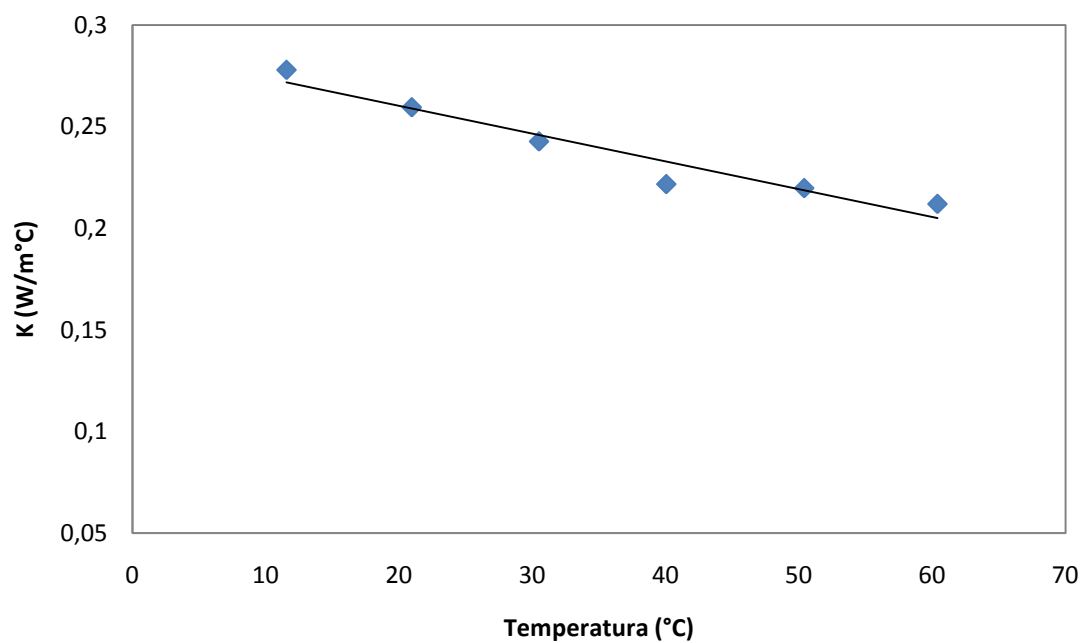


Figura 47- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura G-M (0,50-0,50).

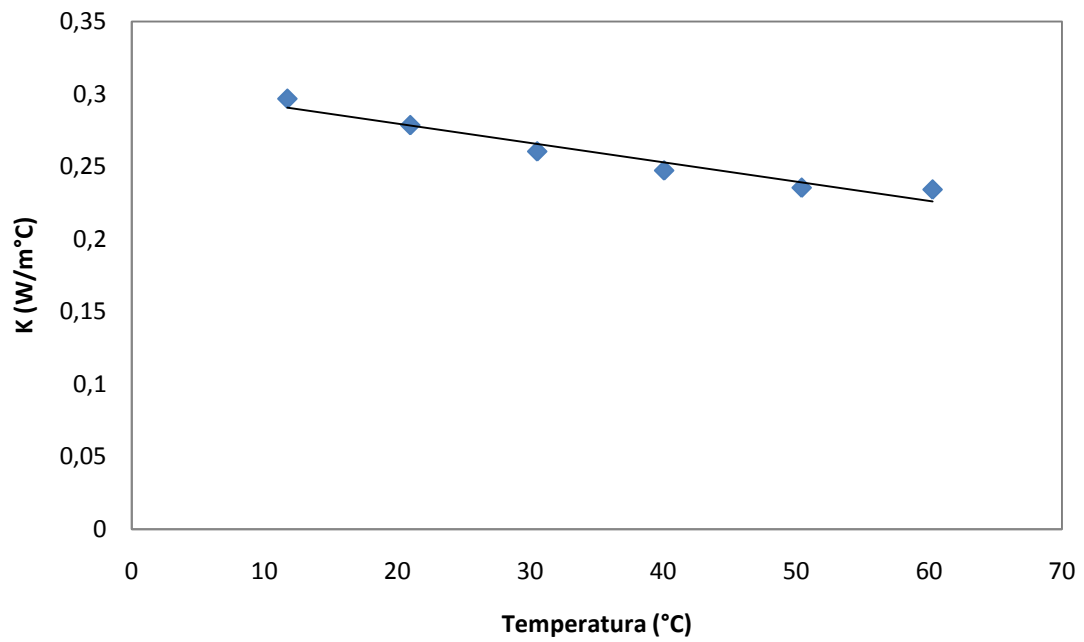


Figura 48- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura G-M (0,75-0,25).

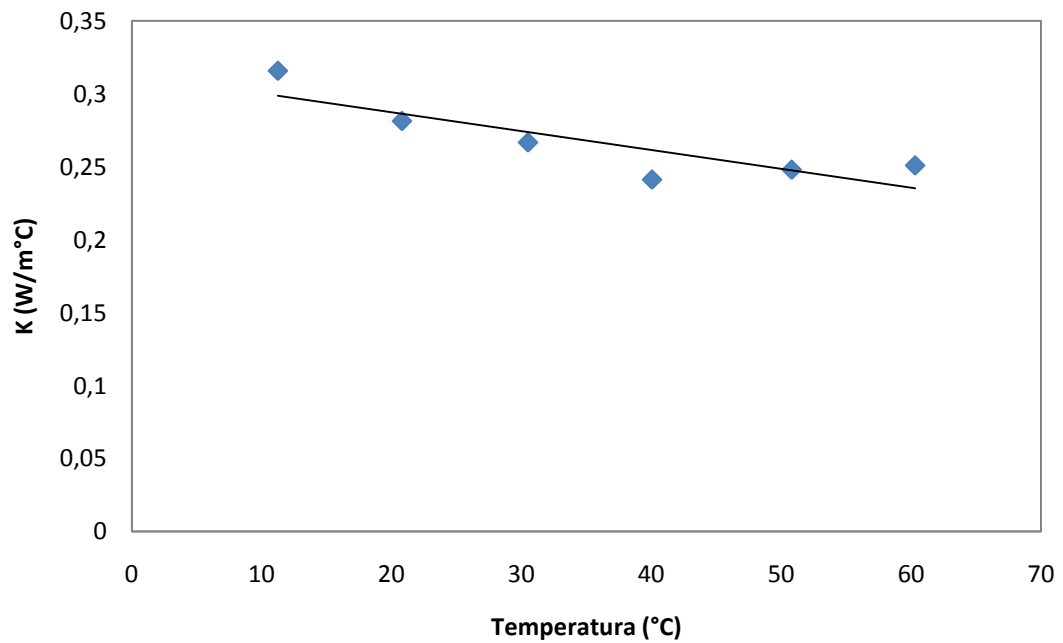


Figura 49- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura equimolar G-M-A.

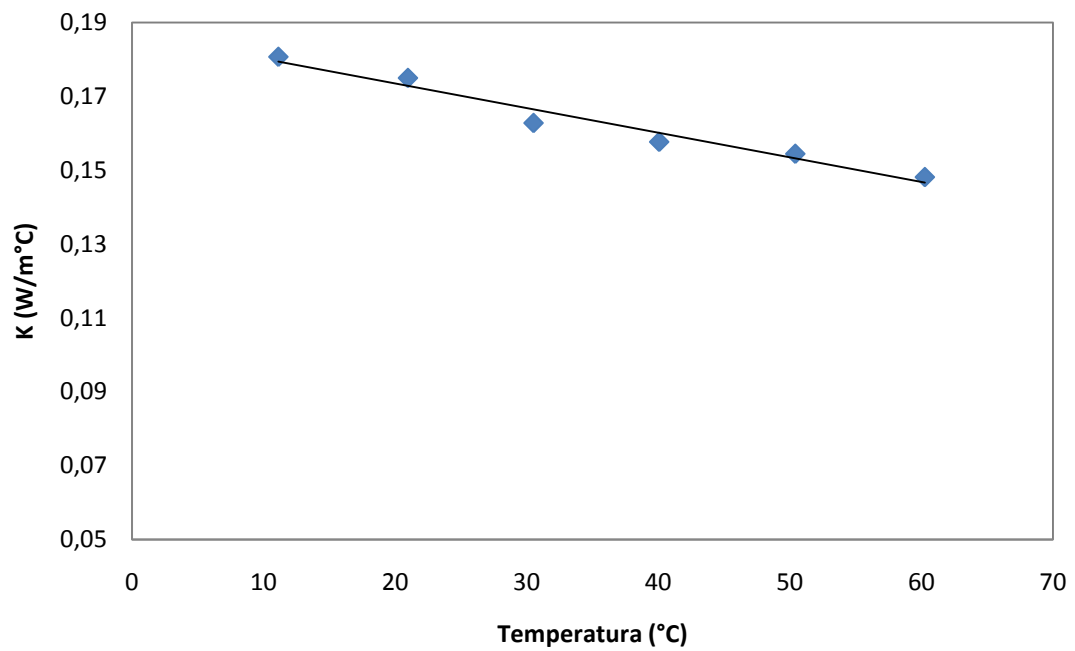


Figura 50- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura BMS-M (0,25-0,75).

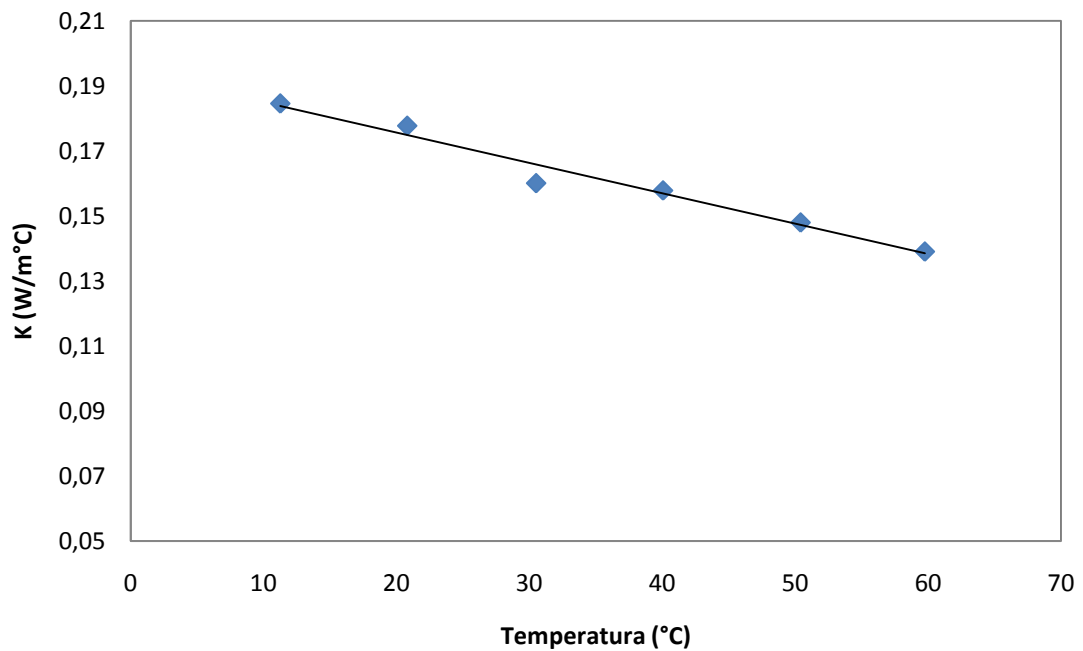


Figura 51- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura BMS-M (0,50-0,50).

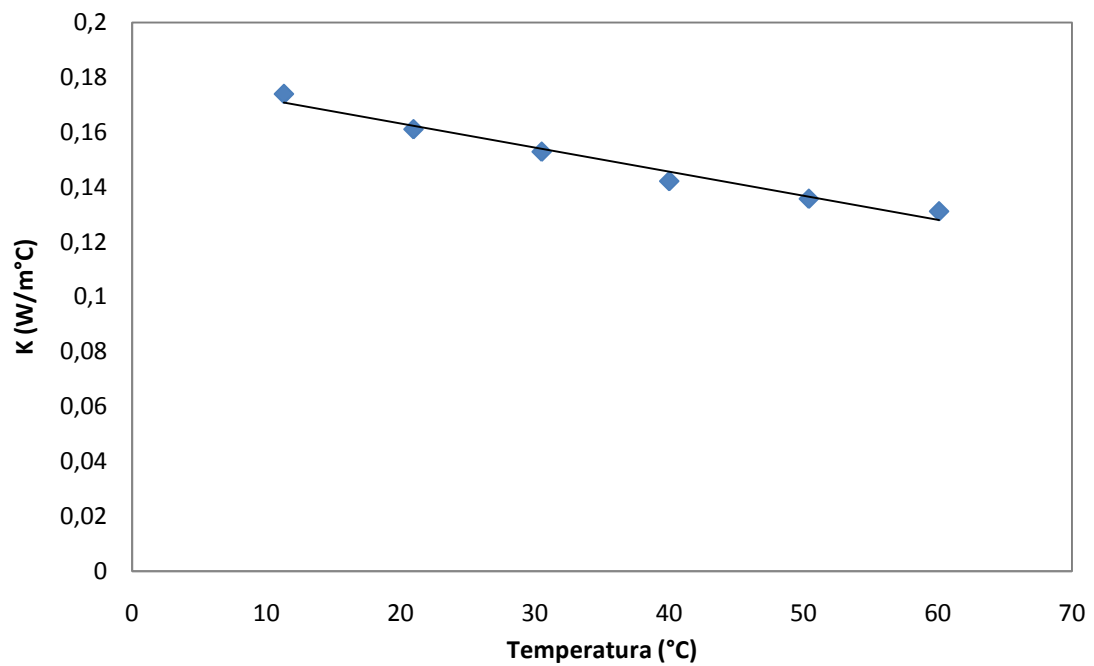


Figura 52- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica do sistema BMS/metanol (0,25-0,75).

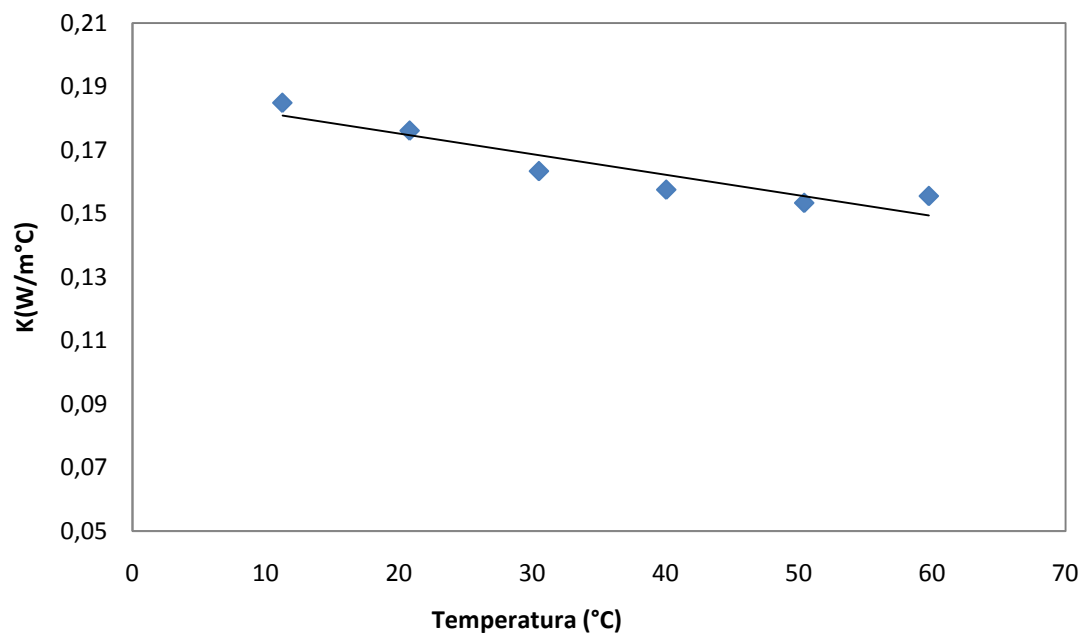


Figura 53- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura BMM-M (0,25-0,75).

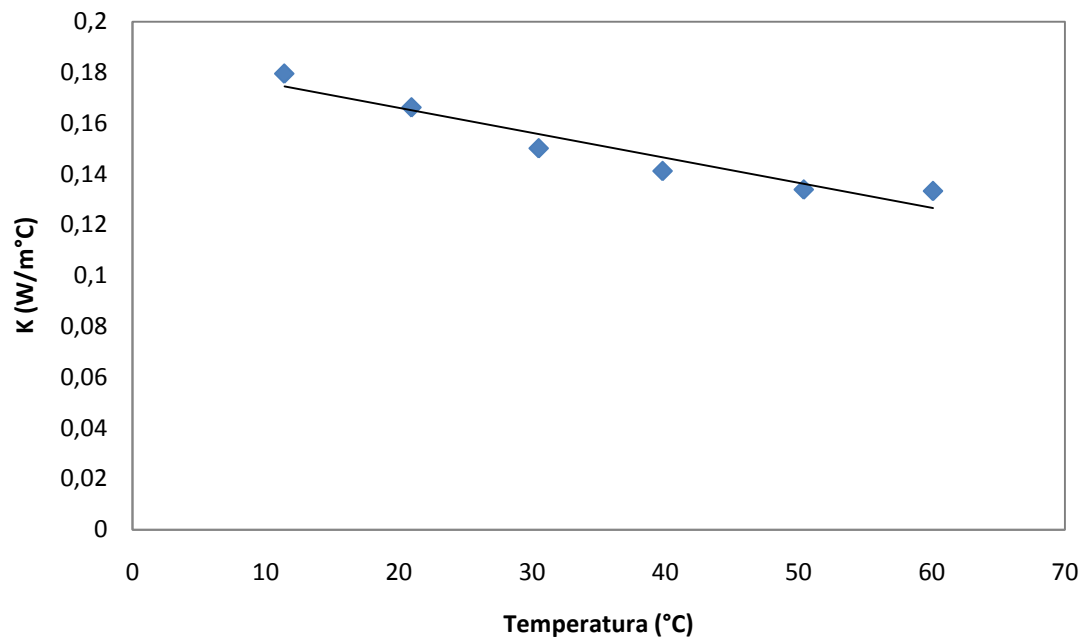


Figura 54- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura BMM-M (0,50-0,50).

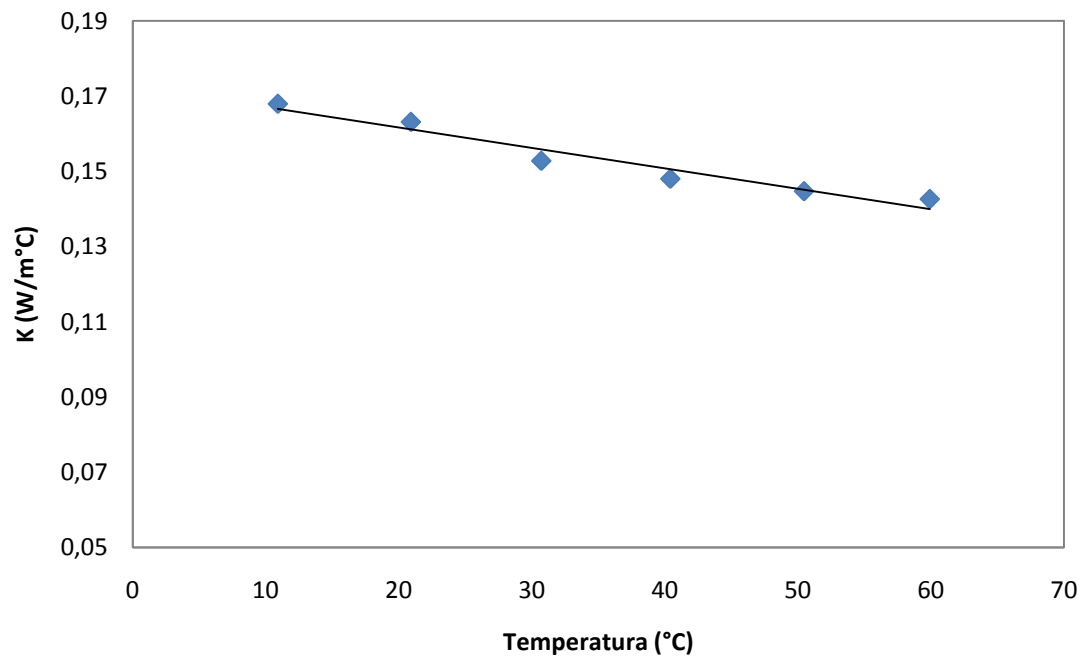


Figura 55- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura BMM-M (0,75-0,25).

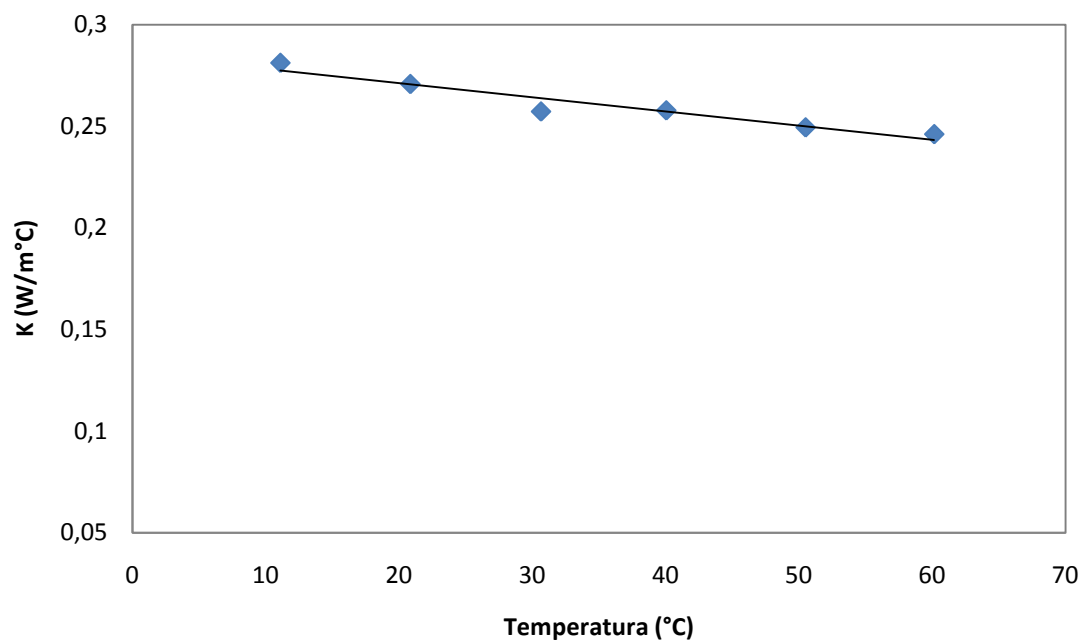


Figura 56- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura BMS-M-G.

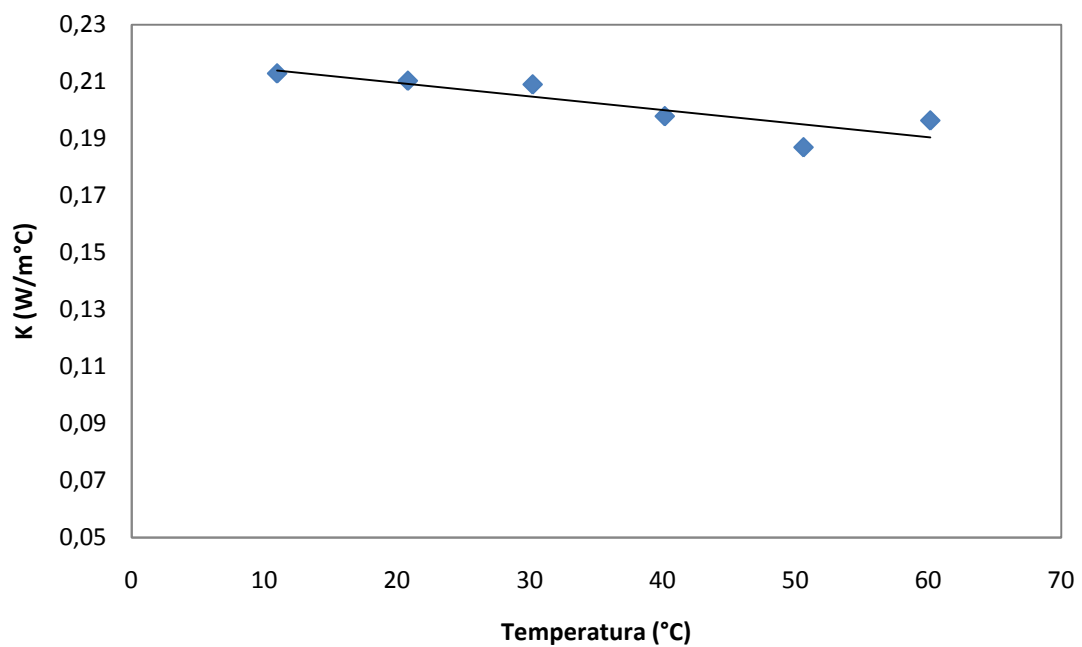


Figura 57- Valores médios experimentais para a condutibilidade térmica da mistura BMM-M-G.

A condutibilidade térmica (K) dos diferentes tipos de biodiesel e das misturas apresenta um comportamento similar, conforme demonstração das Figuras anteriores. Foi utilizado um modelo linear para correlacionar os valores experimentais da condutibilidade térmica em função da temperatura, resultando num comportamento linear e numa diminuição dos valores desta propriedade no intervalo de temperatura investigado, devido à redução das forças de atração associadas com a dilatação térmica.

Isso mostra que a condutibilidade apresenta variação diferente da viscosidade, pois nesta o efeito da temperatura implica numa variação exponencial.

Comparando os valores da condutibilidade e da difusividade térmica, os mesmos não apresentam variação significativa; isso demonstra que a composição do biodiesel e suas misturas apresentam pouca influência sobre tais propriedades. A difusividade térmica apresentou valor praticamente invariante nas medidas ($\alpha = 0,10 \pm 0,005$), sendo por sua vez pouco influenciada pela temperatura.

A glicerina e o metanol apresentam um valor de (K) condutibilidade mais elevado, o que é devido ao melhor arranjo da estrutura molecular da solução em melhor conduzir energia térmica.

Na Tabela 9 são apresentados os valores de condutibilidade térmica (K) medidos para as diferentes soluções estudadas em função da variação da temperatura.

Tabela 9- Valores experimentais na faixa de temperatura investigada para a condutibilidade térmica das soluções.

Soluções	K (W/m°C)	R ²
BMS	0,157-0,129	0,9335
BMM	0,171-0,149	0,9351
B10	0,170-0,136	0,9204
B30	0,169-0,136	0,9228
B50	0,170-0,133	0,9429
Glicerina	0,296-0,236	0,9896

Metanol	0,333-0,284	0,9295
G-M (0,25-0,75)	0,247-0,202	0,8654
G-M (0,50-0,50)	0,278-0,212	0,9341
G-M (0,75-0,25)	0,298-0,234	0,9436
G-M-A	0,315-0,250	0,7361
BMS-M (0,25-0,75)	0,181-0,148	0,9621
BMS-M (0,50-0,50)	0,184-0,139	0,9710
BMS-M (0,75-0,25)	0,174-0,131	0,9735
BMM-M (0,25-0,75)	0,185-0,155	0,8666
BMM-M (0,50-0,50)	0,179-0,133	0,9219
BMM-M (0,75-0,25)	0,168-0,143	0,9456
BMS-M-G	0,281-0,246	0,9252
BMM-M-G	0,213-0,196	0,7557

4.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC), dos diferentes tipos de biodiesel e das misturas, foram realizadas com o objetivo de verificar o comportamento quanto às transições físicas e/ou químicas durante a variação da temperatura.

Dados referentes a essa propriedade são de grande importância para o cálculo de rendimento térmico ou na eficiência global dos motores, que é simplesmente a relação entre a energia útil fornecida pelo motor e a energia disponível no combustível (RABELO, 2001).

As Figuras 58, 59, 60, 61 e 62 apresentam, respectivamente, as curvas DSC para o (BMS), (BMM) e as misturas (B10, B30, B50). Nestas, apresentam-se também as mesmas curvas considerando escalas maiores, nas quais se pode inferir acerca do comportamento esperado. Os desvios registrados na escala menor

parecem indicar falha do equipamento ou falha de operação do equipamento. Estas análises foram desenvolvidas no laboratório do grupo de materiais poliméricos do Departamento de Química da UFSC. Os valores de c_p encontram-se no Apêndice G (Tabelas G1 a G5).

Na curva de DSC, referente ao BMS, pode-se observar que em dois momentos ocorre a transição de fase. O primeiro é registrado em torno dos 15°C, quando possivelmente esteja ocorrendo o fenômeno de cristalização, natural nessa faixa de temperatura. O segundo ocorre por volta dos 110°C, quando ocorre a volatilização dos ésteres.

Os valores de c_p para o BMS (0,258-0,281Cal/g.°C)/(1,078-1,177J/gK) apresentam uma variação significativa para as temperaturas iniciais (15-50°C), tendo um valor mais coerente e seguro (0,274-0,294Cal/g.°C)/(1,145-1,229J/gK) na faixa de temperatura entre 55 a 100 °C.

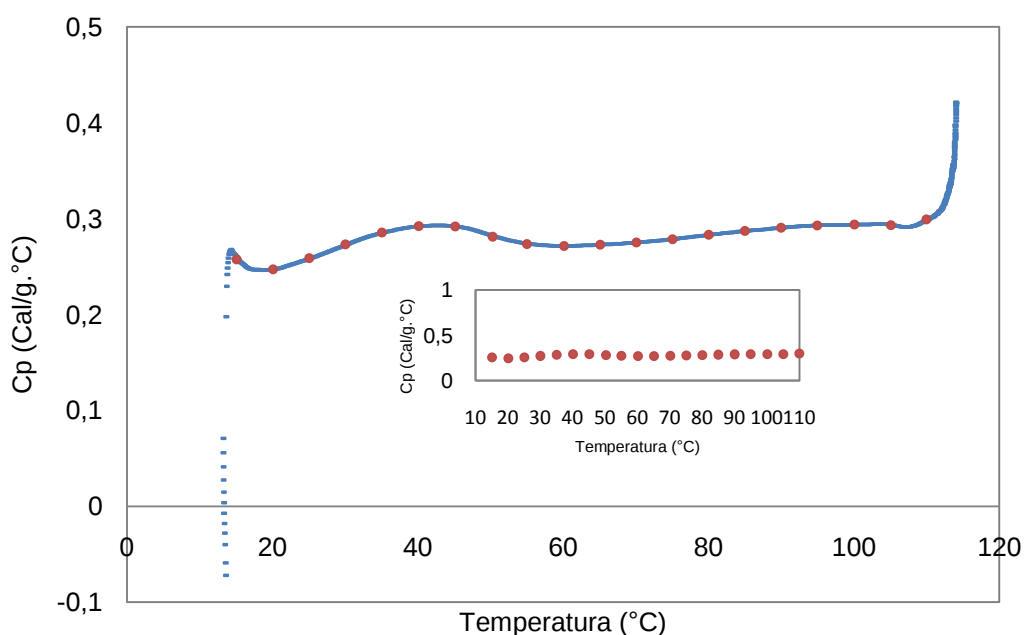


Figura 58- Curva DSC do BMS.

Na curva de DSC referente ao BMM pode observar-se que em dois momentos ocorre a transição de fase: em 15°C e em 104°C.

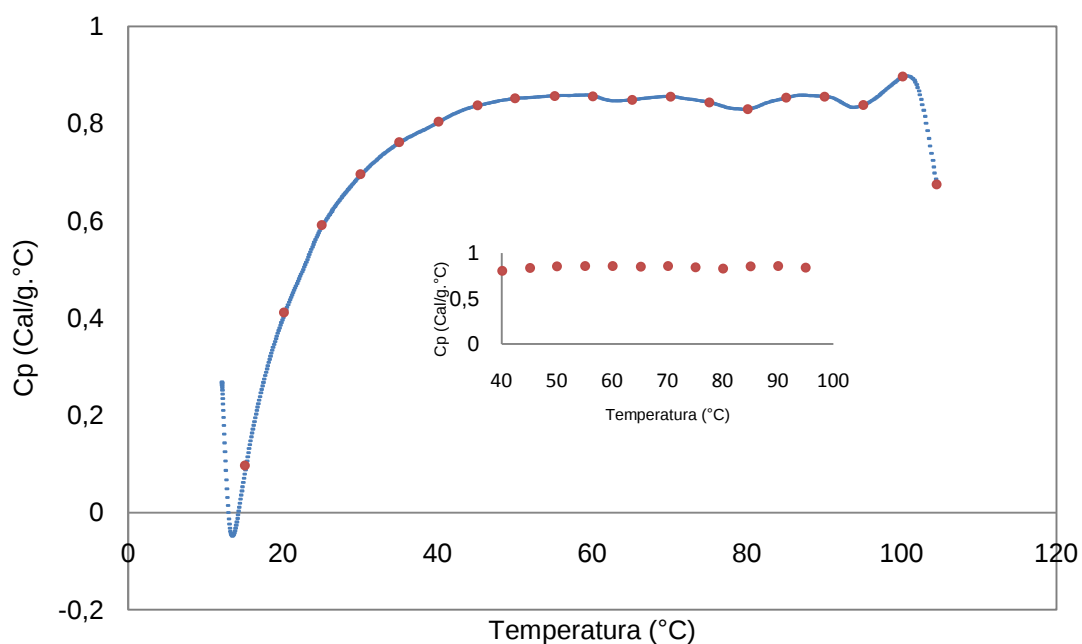


Figura 59- Curva DSC do BMM.

A capacidade calorífica do BMM é superior comparada com a do BMS, devido alto teor do ricinoleato, que contém uma hidroxila. Na presença dos ácidos graxos saturados, existe uma tendência de cristalização do éster em temperaturas mais baixas, podendo ocasionar problemas de fluxo do combustível principalmente na partida a frio (nos motores).

Os valores de c_p , explicitados na Figura 59 (0,411-0,804 Cal/g°C)/(1,722-3,365 J/gK), apresentam uma variação significativa para as temperaturas iniciais (20-40 °C), com um valor mais coerente e seguro (0,837-0,838 Cal/g°C)/(3,504-3,508 J/gK) na faixa de temperatura entre 45 a 95 °C.

A curva de DSC, referente à mistura de biodiesel B10, permite observar que o mesmo apresenta um comportamento similar às curvas DSC do BMS. A primeira transição das fases ocorre em 15°C, mantendo-se constantes nas demais temperaturas. A segunda transição ocorre em 110°C.

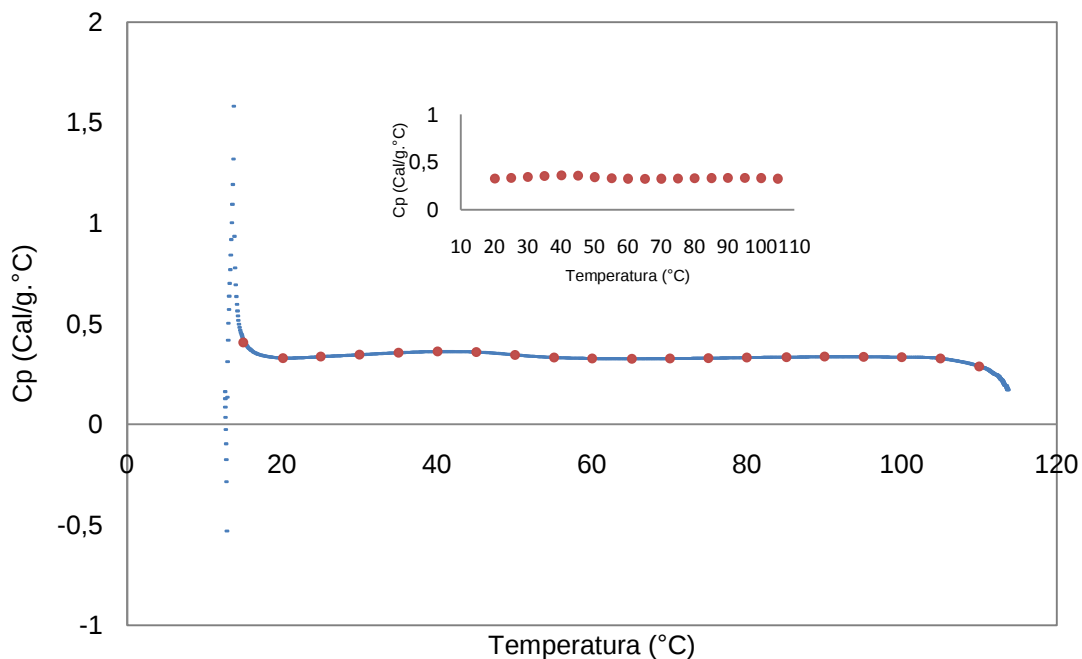


Figura 60- Curva DSC da mistura de biodiesel B10.

Os valores de c_p para a Figura 60 variam de $(0,407-0,287\text{Cal/g.}^\circ\text{C})/(1,703-1,202\text{J/gK})$, coerentes em toda a faixa de temperatura estudada.

Para os valores de c_p da Figura 61, os mesmos apresentam uma variação de $(0,381-0,793\text{Cal/g.}^\circ\text{C})/(1,596-3,317\text{J/gK})$ em toda a faixa de temperatura estudada, tendo um valor mais coerente e seguro a partir de 40°C $(0,825\text{Cal/g.}^\circ\text{C})/(3,453\text{J/gK})$.

Para os valores de c_p da Figura 62, os mesmos apresentam uma variação de $(0,263-0,821\text{Cal/g.}^\circ\text{C})/(1,103-3,435\text{J/gK})$ em toda a faixa de temperatura estudada, tendo um valor de c_p $(0,741-0,760\text{Cal/g.}^\circ\text{C})/(3,103-3,180\text{J/gK})$ mais coerente e seguro entre 45 a 95°C

Fazendo uma análise dos valores dos c_p das misturas (B10, B30 e B50) com os valores de c_p (BMS e BMM), teoricamente, pode-se dizer que tanto os valores concentração do BMM, quanto os valores de c_p aumentam. Para as misturas B10 e B50, os valores de c_p estão de acordo com a previsão teórica; para o caso do B30, os valores médios do c_p estão muito elevados, em comparação com os valores de B50. Neste caso, provavelmente ocorreu algum erro de medida.

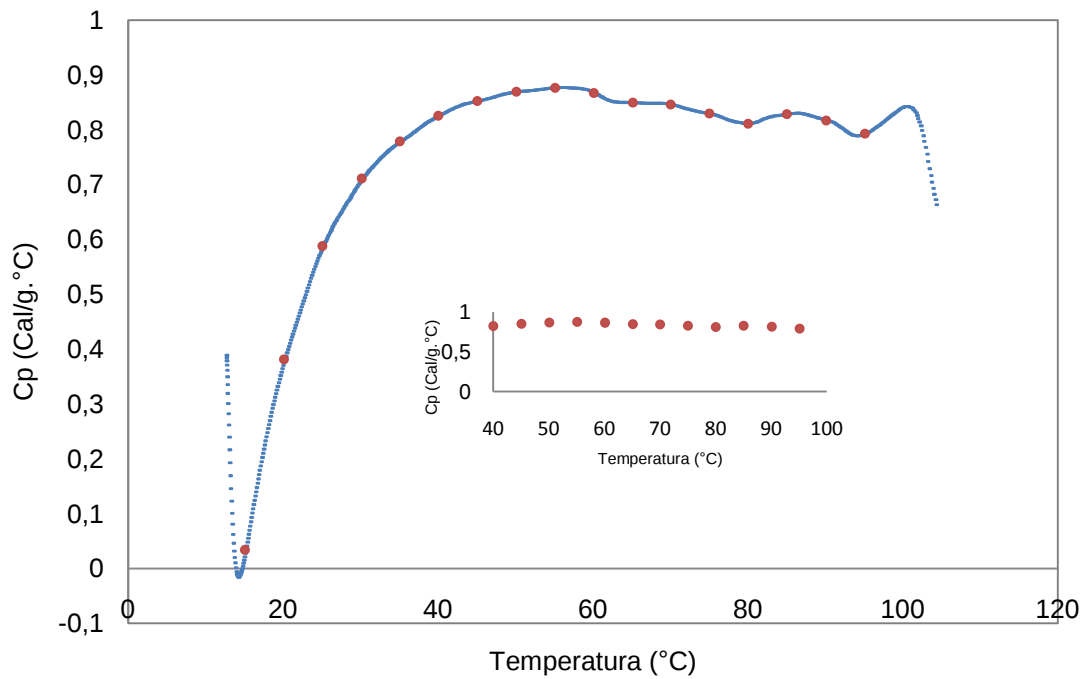


Figura 61- Curva DSC da mistura de biodiesel B30.

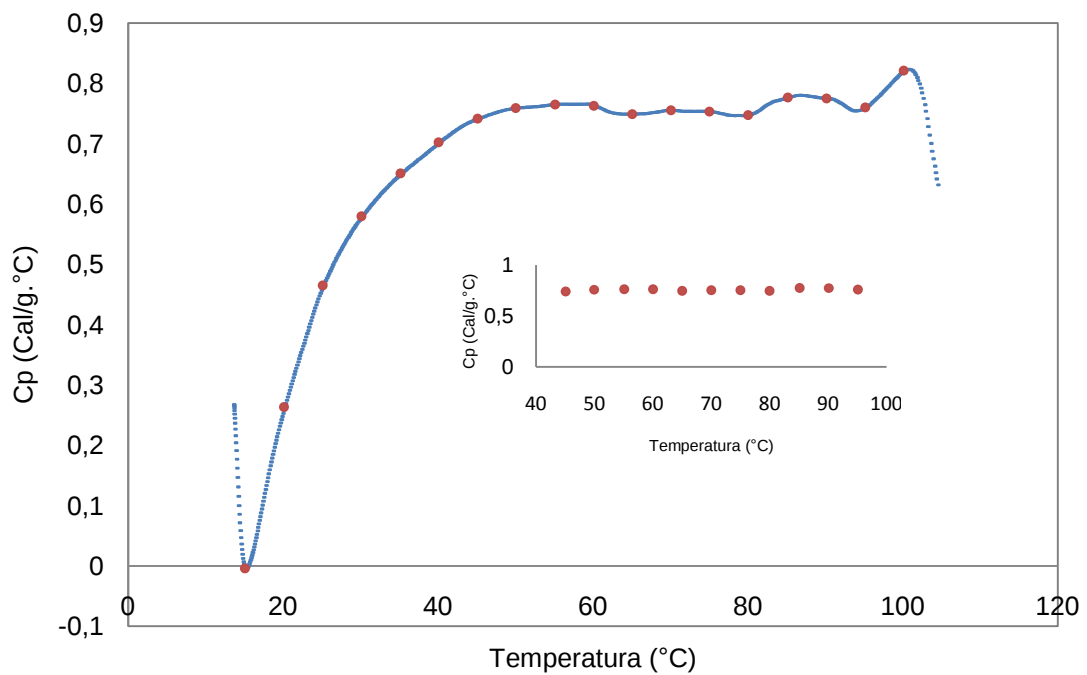


Figura 62- Curva DSC da mistura de biodiesel B50.

Na literatura da área, encontram-se valores diferentes para a capacidade calorífica do BMM (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007), os quais estão em anexo (G). Estas

diferenças podem estar relacionadas às características físico-químicas do óleo considerado utilizado nas análises.

4.4 Volume molar em excesso (v^E)

Utilizando dados de densidade e peso molecular do BMS, BMM, glicerina, metanol e suas misturas, determinaram-se os valores de volume molar em excesso (v^E) dessas soluções binárias em função da temperatura e da composição em base molar.

A análise gráfica desses dados tem por objetivo verificar o comportamento das misturas, o qual é descrito por meio de grandezas termodinâmicas através de funções em excesso. As propriedades do volume em excesso de misturas líquidas dependem principalmente da temperatura, da sua composição e, conseqüentemente, a comparação de dados de diferentes misturas é mais visível para valores de temperatura e base molar fixos.

As expressões utilizadas nos cálculos estão apresentadas abaixo;

$$v^E = v^R - v^{SI} \quad (15)$$

$$v^{SI} = \sum_i x_i v_i \quad (16)$$

$$v_i = \frac{1}{\rho_i} \times PM_i \quad (17)$$

$$v^R = \frac{1}{\rho_{\text{mistura}}} \times \overline{PM} \quad (18)$$

$$\overline{PM} = \sum_i x_i PM_i \quad (19)$$

Onde:

- v^R representa o volume molar real da mistura;
- v^{SI} o volume molar da solução ideal;
- v_i o volume molar do componente i puro;
- PM_i o peso molecular do component i ;
- $\overline{PM}$ o peso molecular médio da mistura;
- x_i fração molar do component i .

Nas Figuras 63, 64 e 65 está representada graficamente a variação do volume molar em excesso das misturas binárias, em função da temperatura e da composição em base molar.

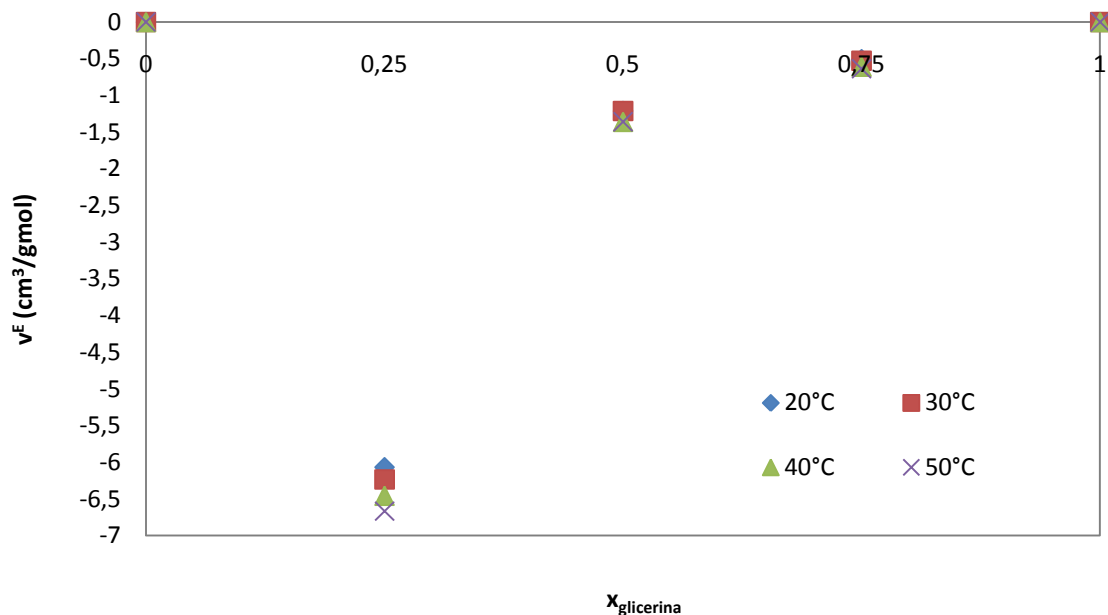


Figura 63- Variação do v^E da mistura G-M em três composições molares em função da temperatura.

Das três composições molares analisadas na Figura 63, a mistura apresentou valores de v^E negativos para baixas concentrações de glicerina, aumentando conforme aumenta a concentração da glicerina. Tais valores negativos de v^E refletem as fortes interações intermoleculares existentes entre moléculas distintas (i-j), mais intensas que entre seus pares (i-i e j-j).

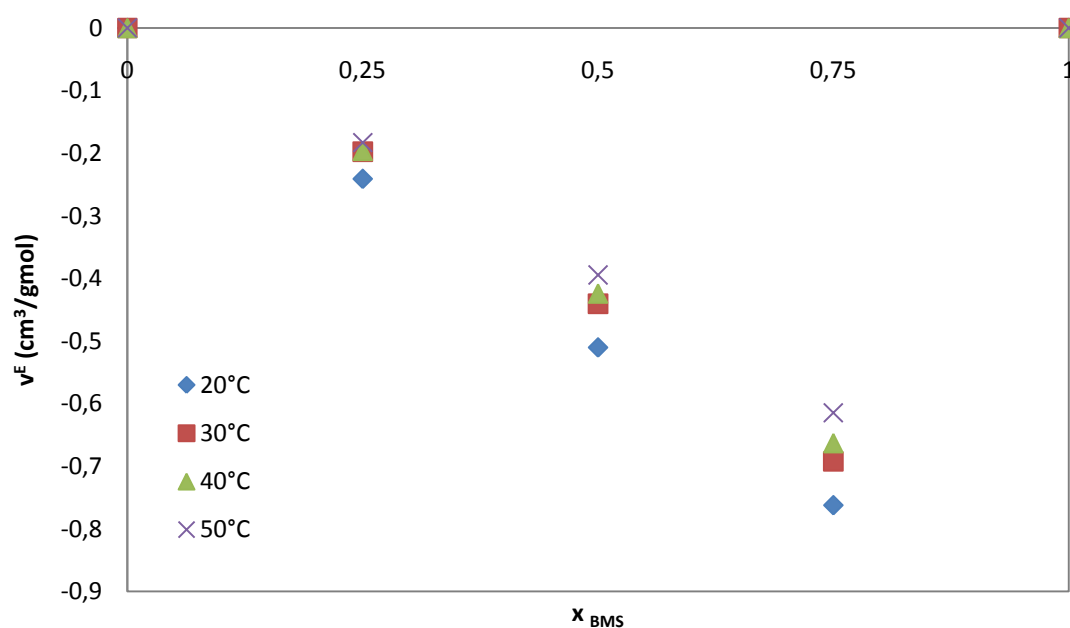


Figura 64- Variação do v^E da mistura BMS-M em três composições molares em função da temperatura.

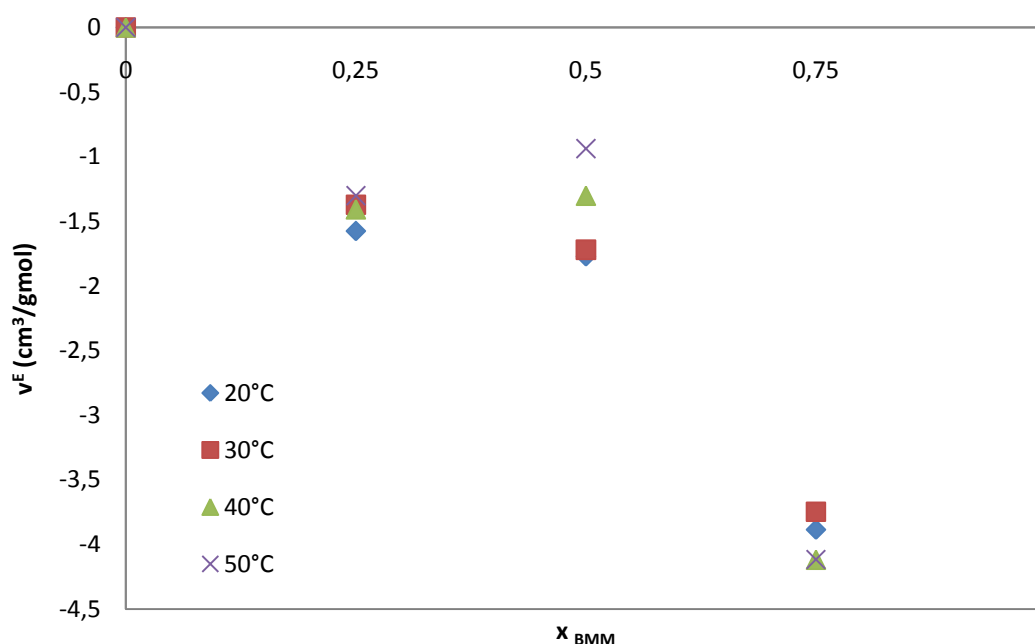


Figura 65- Variação do v^E da mistura BMM-M em três composições molares em função da temperatura.

De acordo com os resultados, as três soluções apresentaram valores negativos de v^E em todas as temperaturas analisadas. Essa dependência de v^E sobre a composição das soluções é resultado das interações moleculares dos diferentes componentes (NOUKHANI *et al.*, 2006). Essas interações moleculares devem-se aos efeitos químicos, físicos e estruturais, variando de composição para composição, e resultando em um maior “empacotamento” das mesmas, o que acarreta em uma diminuição do volume ocupado, em relação aos componentes puros.

Cabe notar que o dado experimental relativo à composição molar $x = 0,50$ da Figura 65 a 50°C não segue a tendência dos demais, provavelmente devido a algum erro na medida da densidade.

4.5 Modelagem da viscosidade

Nesta seção, será apresentada uma comparação entre os valores de viscosidade de 11 amostras sintéticas de ésteres (palmitato, oleato, linoleato, linolenato, estearato), 5 tipos de biodiesel, misturas de biodiesel de soja e mamona em diferentes proporções e uma mistura em base molar de glicerina e metanol. Foi utilizado o modelo empírico UNIFAC-VISCO para prever a viscosidade das misturas.

A partir dos valores experimentais de densidade dos ésteres puros, obtidos da literatura NOUREDDINI *et al.* (1992); GOUW *et al.* (1966); KNOTHE *et al.* (2007); YAO *et al.* (2007) os parâmetros da Equação 20 foram ajustados:

$$\rho = a.T + b \quad (20)$$

onde ρ é a densidade, a e b são parâmetros ajustáveis e T é a temperatura do sistema. Os parâmetros ajustados e o coeficiente de correlação encontram-se na Tabela 10. Os valores da densidade calculada dos ésteres puros encontram-se apresentados no Apêndice C (Tabela C5).

Tabela 10- Parâmetros ajustados da Equação 20 para os ésteres puros.

Ésteres	Parâmetros		
	a	b	R ²
Palmitato	-0,0007	0,8995	0,9999
Oleato	-0,0007	0,9094	0,9999
Linoleato	-0,0007	0,9065	0,9999
Linolenato	-0,0007	0,9125	0,9999
Estearato	-0,0006	0,8885	0,9999

A Figura 66 apresenta os valores da densidade calculada para os ésteres puros em função da temperatura. Dentre os componentes puros presentes no biodiesel, o éster linolenato aparece com o valor de densidade mais elevado, seguido de oleato, linoleato, palmitato e estearato.

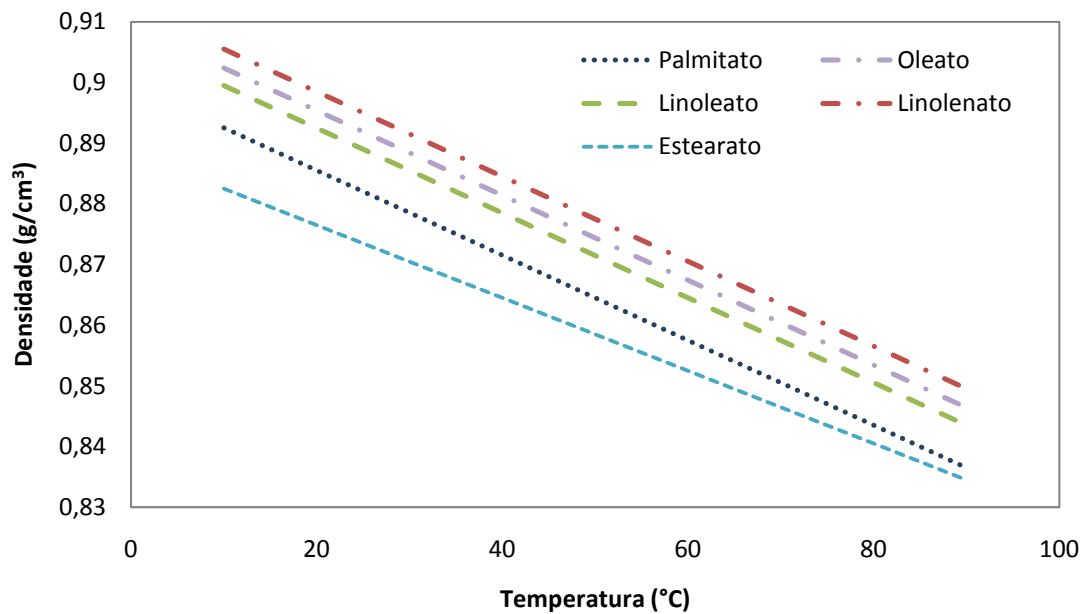


Figura 66- Valores da densidade calculada em função da temperatura.

Utilizando os dados de viscosidade dos ésteres puros, obtidos da literatura (NOUREDDINI *et al.*, 1992, GOUW *et al.*, 1966; KNOTHE *et al.*, 2007; YAO *et al.*, 2007), foi realizada uma modelagem de viscosidade em função da temperatura:

$$v = \exp\left(\frac{AC + AT + B}{C + T}\right) \quad (21)$$

onde v é a viscosidade cinemática (mm^2/s), A, B e C são parâmetros ajustáveis e T é a temperatura.

Para a regressão do modelo, foi utilizada a função de mínimos quadrados, usando-se o solver do Excel:

$$FO = \sum (v^{cal} - v^{lite})^2 \quad (22)$$

onde v^{cal} e v^{lite} são os valores da viscosidade cinemática calculada pelo modelo e literatura. Os parâmetros ajustados e o coeficiente de correlação encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11- Parâmetros dos ésteres puros para o cálculo da viscosidade usando a Equação 21.

Ésteres	Parâmetros			
	A	B	C	R ²
Palmitato	-1,6205	500,4133	106,7553	0,9999
Oleato	-1,40645	465,0211	114,1183	0,9998
Linoleato	-1,60949	464,3847	119,0545	0,9999
Linolenato	-10,570	6688,7321	539,6888	0,9947
Estearato	-11,082	8162,7190	601,2957	0,9981
Ricinoleato	-2,7835	809,6086	106,4362	0,9997

As Figuras 67 e 68 apresentam a comparação entre os valores da viscosidade cinemática dos componentes puros da literatura e os previstos através do modelo. A tabela com os valores da viscosidade dos componentes puros estão apresentados no Apêndice E (Tabelas E5, E6 e E7).

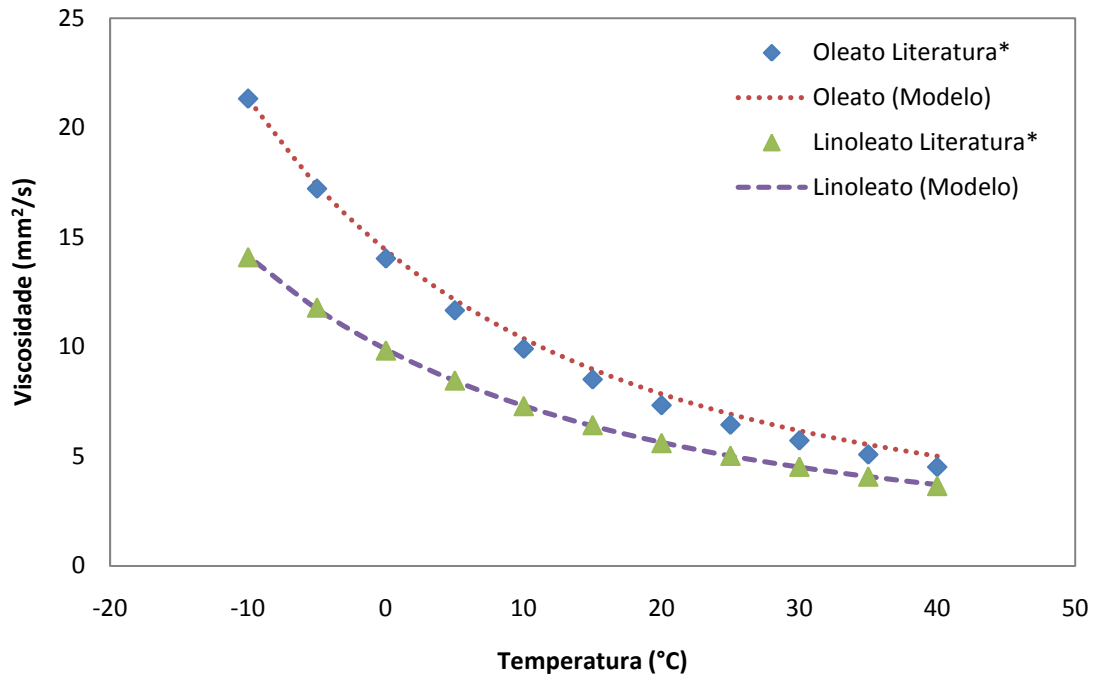


Figura 67- Valores da viscosidade cinemática literatura e do modelo do Oleato e Linoleato. *NOUREDDINI et al. (1992); GOUW et al. (1966); KNOTHE et al. (2007); YAO et al. (2007).

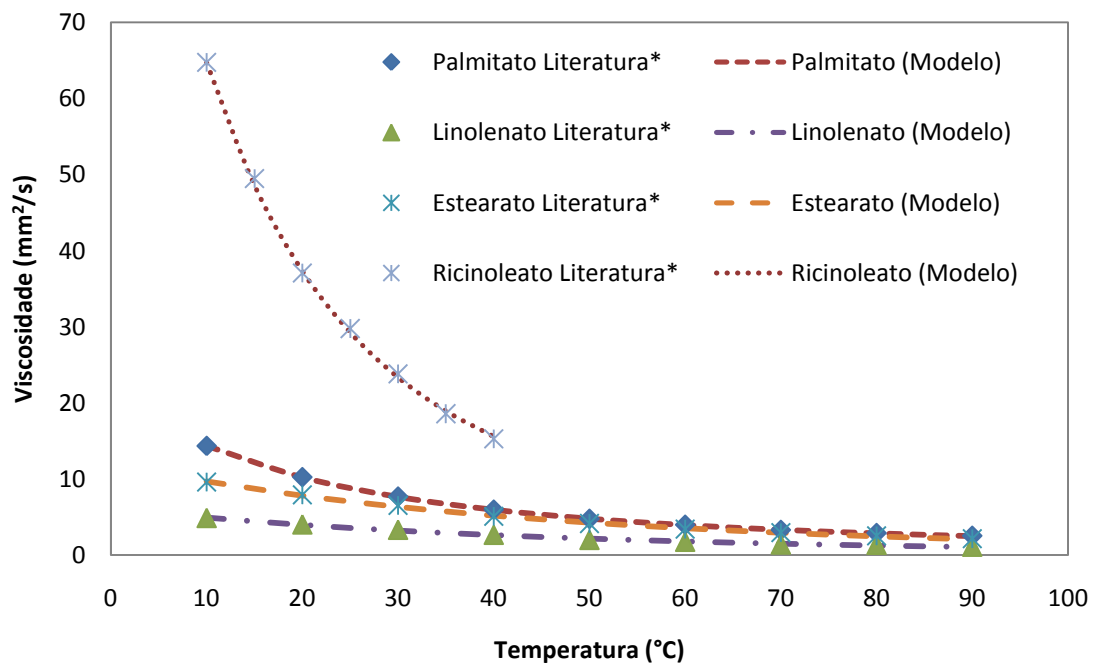


Figura 68- Valores da viscosidade cinemática da literatura e do modelo, do Palmitato, Linolenato, Estearato e Ricinoleato. *NOUREDDINI et al. (1992); GOUW et al. (1966); KNOTHE et al. (2007); YAO et al. (2007).

De acordo com os resultados da Figura 68, os valores da viscosidade calculados pelo modelo apresentam uma boa concordância com os da literatura.

Na Tabela 12 está apresentado o número de subgrupos de cada molécula dos componentes puros, sendo que os quais estão presentes no BMS e BMM.

Tabela 12- Definição do número de cada subgrupo em cada molécula dos componentes puros.

Ésteres	Número de subgrupos
Palmitato	$2\text{CH}_3 + 14\text{CH}_2 + 1\text{COO} + 0\text{CH}=\text{CH} + 0\text{OH}$
Oleato	$2\text{CH}_3 + 14\text{CH}_2 + 1\text{COO} + 1\text{CH}=\text{CH} + 0\text{OH}$
Linoleato	$2\text{CH}_3 + 12\text{CH}_2 + 1\text{COO} + 2\text{CH}=\text{CH} + 0\text{OH}$
Linolenato	$2\text{CH}_3 + 10\text{CH}_2 + 1\text{COO} + 3\text{CH}=\text{CH} + 0\text{OH}$
Estearato	$2\text{CH}_3 + 16\text{CH}_2 + 1\text{COO} + 0\text{CH}=\text{CH} + 0\text{OH}$
Ricinoleato	$1\text{CH}_3 + 15\text{CH}_2 + 1\text{COO} + 1\text{CH}=\text{CH} + 1\text{OH}$

Todos os subgrupos dos componentes puros foram reunidos e divididos em 11 grupos funcionais, conforme a Tabela 13.

Os parâmetros de interação de grupos do UNIFAC-VISCO, publicados na literatura, estão apresentados na Tabela 13, usando valores da interação das misturas binárias dos seguintes grupos: CH_2 , CH_3 , $\text{CH}_{2\text{cy}}$, CH_{ar} , Cl , CO , COO , OH e CH_3OH (GASTON-BOHOMME *et al.*, 1994) e OCOO (RODRIGUEZ *et al.*, 2003), com a adição de um grupo $\text{CH}=\text{CH}$, para o qual o parâmetro de interação foi estimado a partir da interação com os seguintes grupos CH_3 , CH_2 , COO e OH , realizado neste trabalho e encontram-se em destaque na Tabela 13.

Tabela 13- Parâmetros de interação entre grupos α_{nm} UNIFAC-VISCO.

n	m										
	CH ₂	CH ₃	CH _{2cy}	CH _{ar}	Cl	CO	COO	OH	CH ₃ OH	OCOO	CH=CH
CH ₂	0,0	66,53	224,9	406,7	60,30	859,5	1172,0	498,6	-219,7	367,2	910,3
CH ₃	-709,5	0,0	-130,7	-119,5	82,41	11,86	-172,4	594,4	-228,7	328,6	1173,2
CH _{2cy}	-538,1	187,3	0,0	8,949	251,4	-125,4	-165,7	694,4	-381,53	214,6	0,0
CH _{ar}	-623,7	237,2	50,90	0,0	177,2	128,4	-49,85	419,3	-88,81	0,0	0,0
Cl	-710,3	375,3	-163,3	-139,8	0,0	-404,3	-525,4	960,2	-165,4	0,0	0,0
CO	586,2	21,56	740,6	-117,9	-4,145	0,0	29,20	221,5	55,52	0,0	0,0
COO	541,6	-44,3	416,2	-36,17	240,5	22,92	0,0	186,8	69,62	0,0	1269,1
OH	-634,5	1209,0	-138,0	197,7	195,7	664,1	68,35	0,0	416,4	3237,5	952,34
CH ₃ OH	-526,1	635,1	751,3	51,37	-140,9	-22,59	-286,2	-23,91	0,0	162,2	0,0
OCOO	276,5	-334,4	-1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	105,9	-208,1	0,0	0,0
CH=CH	-757,01	1701,8	0,0	0,0	0,0	0,0	138,69	-841,42	0,0	0,0	0,0

Os valores relativos ao volume R_k e à área Q_k são propriedades dos subgrupos, e seus valores foram obtidos da literatura (SMITH, 2000), conforme Tabela 14.

Tabela 14- Parâmetros de área e volume dos subgrupos.

Grupo K	R_k	Q_k
$\text{CH}_2, \text{CH}_{2\text{cy}}$	0,6744	0,5400
CH_3	0,9011	0,8480
CH_{ar}	0,5313	0,4000
Cl	0,7910	0,7240
CO	0,7713	0,6400
COO	1,3800	1,2000
OH	1,0000	1,2000
CH_3OH	1,4411	1,4320
OCOO	1,5821	1,3937
$\text{CH}=\text{CH}$	1,1167	0,8670

Conforme comentado no Capítulo 3, as misturas dos diferentes tipos de biodiesel foram realizadas em proporções volumétricas; para o modelo UNIFAC-VISCO é necessário que o valor de cada éster seja considerado em frações mássicas e não volumétricas, utilizando a seguinte equação;

$$M_3 C_{3,i} = M_1 C_{1,i} + M_2 C_{2,i} \quad (23)$$

Tabela 15- Composição das amostras sintéticas em diferentes misturas, em fração mássica.

Amostras	Ésteres					
	Palmitato	Oleato	Linoleato	Linolenato	Estereato	Ricinoleato
C1	1.e-14	0,5000	0,5000	1.e-14	1.e-14	1.e-14
C2	0,05	0,95	1.e-14	1.e-14	1.e-14	1.e-14
C3	0,10	0,90	1.e-14	1.e-14	1.e-14	1.e-14
C4	0,15	0,85	1.e-14	1.e-14	1.e-14	1.e-14
C5	1.e-14	0,95	1.e-14	1.e-14	0,05	1.e-14
C6	1.e-14	0,90	1.e-14	1.e-14	0,10	1.e-14
C7	1.e-14	0,85	1.e-14	1.e-14	0,15	1.e-14
C8	0,05	1.e-14	0,95	1.e-14	1.e-14	1.e-14
C9	0,10	1.e-14	0,90	1.e-14	1.e-14	1.e-14
C10	0,15	1.e-14	0,85	1.e-14	1.e-14	1.e-14
C11	1.e-14	1.e-14	0,95	1.e-14	0,05	1.e-14
M1	0,2870	0,1300	0,5740	1.e-14	0,0090	1.e-14
M2*	0,1070	0,2266	0,5455	0,0417	0,0713	1.e-14
M2	0,1107	0,2473	0,5456	0,0742	0,0221	1.e-14
M3	0,0640	0,1770	0,7290	1.e-14	0,0290	1.e-14
M4	0,2337	0,2666	0,2987	1.e-14	0,2641	1.e-14
M5	0,0136	0,0328	0,0389	1.e-14	1.e-14	0,8676

Amostras sintéticas: (C1–C11); M1 (Biodiesel metílico de algodão); M2 (Biodiesel metílico de soja); M2* (Biodiesel metílico de soja-Produzido); M3 (Biodiesel metílico de girassol); M4 (Biodiesel metílico de sebo); M5 (Biodiesel metílico de mamona).

Os valores de M2* correspondem ao BMS produzido em laboratório; os valores da densidade e da viscosidade foram determinados no presente trabalho, e os

referentes ao M2, M3, M4 são valores obtidos em trabalhos anteriores, utilizados com intuito de comparação. Quanto aos valores de densidade e viscosidade do M5, os mesmos também foram obtidos em laboratório.

Na Tabela 16, apresentam-se as composições dos ésteres puros presentes em cada mistura realizada. Na Tabela 17 são apresentados os valores da viscosidade cinemática em função da variação da temperatura das amostras sintéticas, do BMS produzido, valores medidos em relação a BMM e os demais são dados já obtidos em trabalhos anteriores.

Tabela 16- Composição das misturas feitas com os diferentes tipos de biodiesel (em fração mássica).

Misturas	Ésteres					
	Palmitato	Oleato	Linoleato	Linolenato	Estereato	Ricinoleato
B10	0,0986	0,2092	0,4993	0,0379	0,0647	0,0903
B30	0,0799	0,1706	0,3981	0,0295	0,0504	0,2714
B50	0,0613	0,1319	0,2965	0,0211	0,0361	0,4532

Tabela 17- Viscosidade cinemática das amostras sintéticas em função da temperatura.

Amostras	T(°C)										
	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	80
C1	9,14	7,92	6,90	6,02	5,40	4,83	4,28	0,00	0,00	0,00	0,00
C2	9,80	8,51	7,31	6,46	5,67	5,08	4,55	0,00	0,00	0,00	0,00
C3	9,87	8,25	7,24	6,32	5,63	5,05	4,39	0,00	0,00	0,00	0,00
C4	9,94	8,35	7,26	6,36	5,63	5,06	4,42	0,00	0,00	0,00	0,00

C5	9,94	8,35	7,26	6,36	5,63	5,06	4,42	0,00	0,00	0,00	0,00
C6	0,00	8,73	7,51	6,59	5,83	5,30	4,57	0,00	0,00	0,00	0,00
C7	0,00	0,00	7,75	6,69	5,96	5,34	4,65	0,00	0,00	0,00	0,00
C8	7,66	6,76	5,81	5,11	4,70	4,19	3,78	0,00	0,00	0,00	0,00
C9	7,68	6,69	5,71	5,06	4,57	4,13	3,74	0,00	0,00	0,00	0,00
C10	7,78	6,74	5,85	5,16	4,62	4,20	3,76	0,00	0,00	0,00	0,00
C11	7,69	6,63	5,72	5,07	4,64	4,23	3,74	0,00	0,00	0,00	0,00
M1	0,00	0,00	7,25	0,00	5,73	0,00	4,71	4,02	3,48	3,01	2,53
M2*	9,28	0,00	7,25	0,00	5,63	0,00	4,62	3,88	3,34	2,91	2,50
M2	9,00	0,00	7,41	0,00	5,65	0,00	4,66	3,93	3,37	2,97	2,50
M3	0,00	0,00	6,78	0,00	5,57	0,00	4,51	3,78	3,19	2,84	2,40
M4	0,00	0,00	9,59	0,00	7,46	0,00	6,02	4,94	4,39	3,71	3,11
M5*	55,89	0,00	33,39	0,00	21,35	0,00	14,53	10,38	7,88	6,12	4,86
M5	55,90	0,00	33,40	0,00	19,31	0,00	13,54	9,92	7,61	6,10	4,01

Amostras sintéticas: (C1–11); M1 (Biodiesel metílico de algodão); M2 (Biodiesel metílico de soja) M2* (Biodiesel metílico de soja); M3 (Biodiesel metílico de girassol); M4 (Biodiesel metílico de sebo); M5 (Biodiesel metílico de mamona); M5* (Biodiesel metílico de mamona).

Na Tabela 18, apresentam-se os valores da viscosidade cinemática das misturas entre os dois tipos de biodiesel (BMS e BMM), em composição volumétrica denominada por (B10, B30 e B50), em função da temperatura.

Tabela 18- Viscosidade cinemática das misturas de biodiesel (em composição volumétrica) em função da temperatura.

Misturas	T(°C)										
	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	80
B10	10,31	0,00	7,78	0,00	6,14	0,00	4,97	4,22	3,55	3,02	2,62
B30	13,99	0,00	10,13	0,00	7,61	0,00	6,03	4,89	4,09	3,47	3,00
B50	20,58	0,00	13,93	0,00	10,02	0,00	7,49	5,93	4,81	4,04	3,25

Para verificar a confiabilidade do modelo proposto na determinação da viscosidade cinemática, foi calculado o desvio médio absoluto percentual (DMA), definido como:

$$DMA = \frac{100}{N} \times \sum_n \frac{|v_i^{expt} - v_i^{calc}|}{v_i^{expt}} \quad (24)$$

onde: N representa o número de dados considerados, v_i^{expt} refere-se aos dados experimentais; e v_i^{calc} representa os valores da viscosidade predita.

A Figura 69 mostra graficamente a correlação entre os valores da viscosidade cinemática experimental em função dos valores da viscosidade cinemática calculado pela solução ideal para as amostras sintéticas (C1-C11).

Na figura 70 é apresentada a correlação entre os valores de viscosidade cinemática experimental, em função dos valores da viscosidade cinemática calculado pelo modelo UNIFAC-VISCO, para as amostras sintéticas (C1-C11).

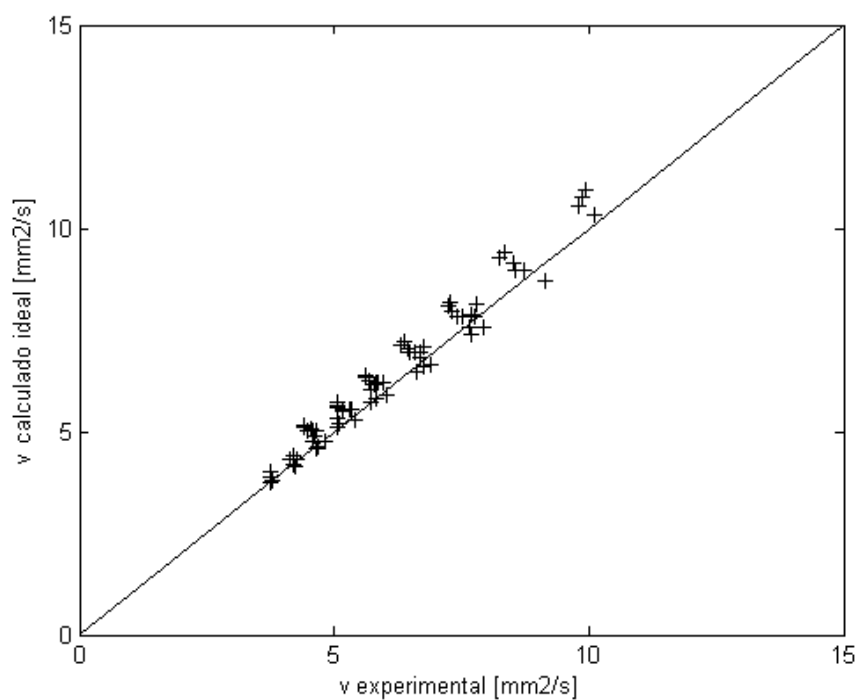


Figura 69- Valores da viscosidade cinemática experimental versus valores calculados pela solução ideal (C1–C11).

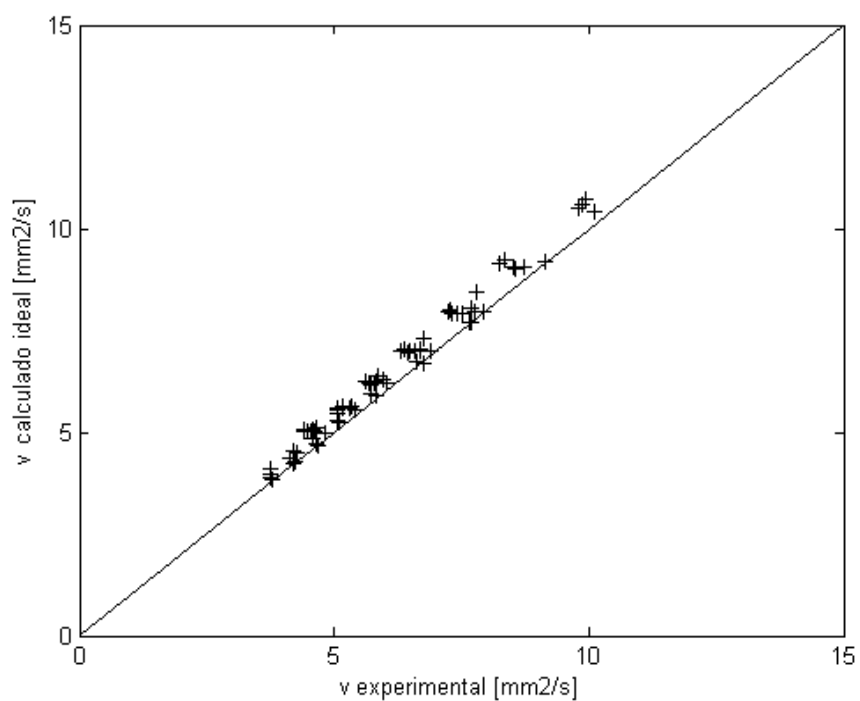


Figura 70- Valores da viscosidade cinemática experimental versus valores calculados pelo modelo UNIFAC-VISCO (C1-C11).

Através da Equação 24, foi calculado o desvio médio absoluto percentual (DMA) da correlação da viscosidade cinemática experimental com o valor calculado, utilizando solução ideal e modelo UNIFAC-VISCO. A comparação dos valores de viscosidade para solução ideal (DMA = 7,52%) com os previstos no modelo UNIFAC-VISCO (DMA = 6,75%) evidenciam uma boa correlação, demonstrando que o modelo UNIFAC-VISCO tem uma boa aplicabilidade para os dados considerados, conforme a demonstração gráfica nas Figuras 71 e 72, tendo os valores da viscosidade das amostras sintéticas e dos diferentes tipos de biodiesel.

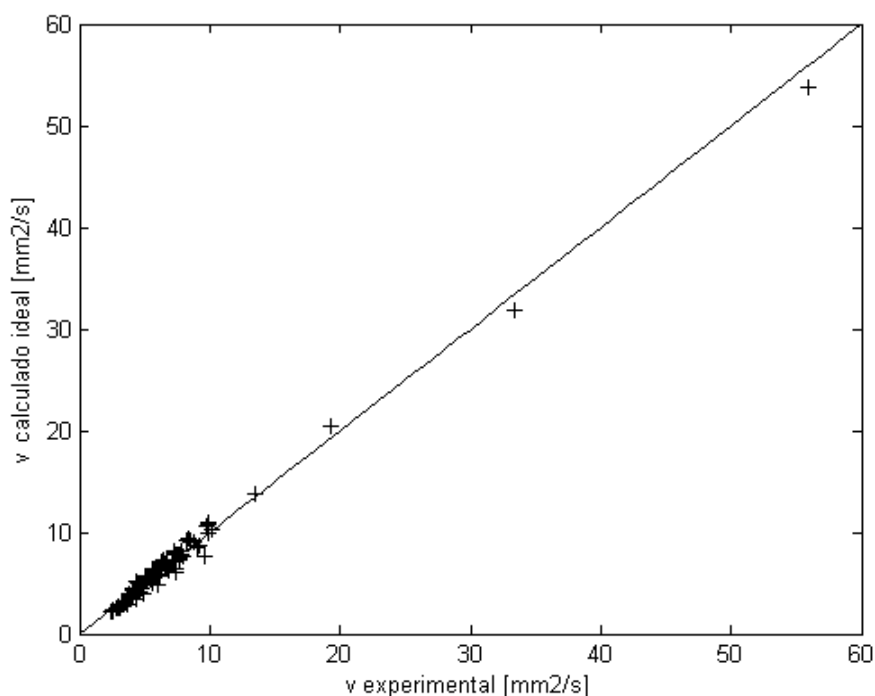


Figura 71- Valores da viscosidade cinemática experimental versus valores calculados pela solução ideal (C1–C11; M1–M5).

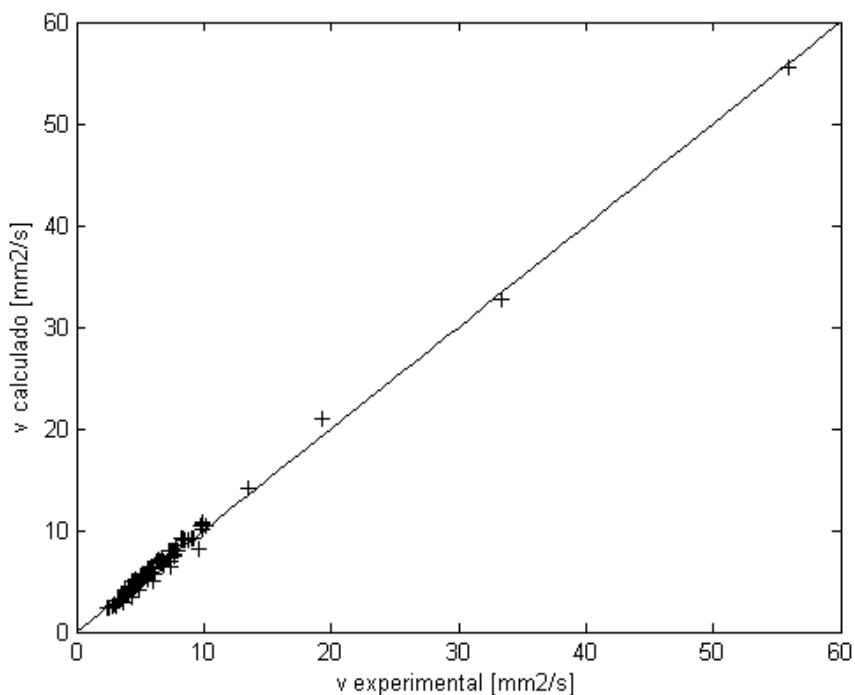


Figura 72- Valores da viscosidade cinemática experimental versus valores calculados pelo modelo UNIFAC-VISCO (C1–C11; M1–M5).

Na Figura 73 está representado graficamente o comportamento da viscosidade cinemática do BMS, cujos valores foram obtidos através da solução ideal, UNIFAC-VISCO e dos dados experimentais. O modelo UNIFAC-VISCO consegue uma boa correlação com o comportamento da solução ideal e dos dados experimentais, principalmente para as temperaturas mais elevadas.

Para o BMM na Figura 75 a representação gráfica, utilizando os modelos e os dados experimentais, evidenciou boa correlação, tanto para os modelos como também para os dados experimentais, para qualquer faixa de temperatura.

As Figuras 74 e 76 apresentam a variação da energia livre de Gibbs em excesso (G^{Ex}), em função da temperatura para o BMS e BMM, tendo pouca variação de G^{Ex} .

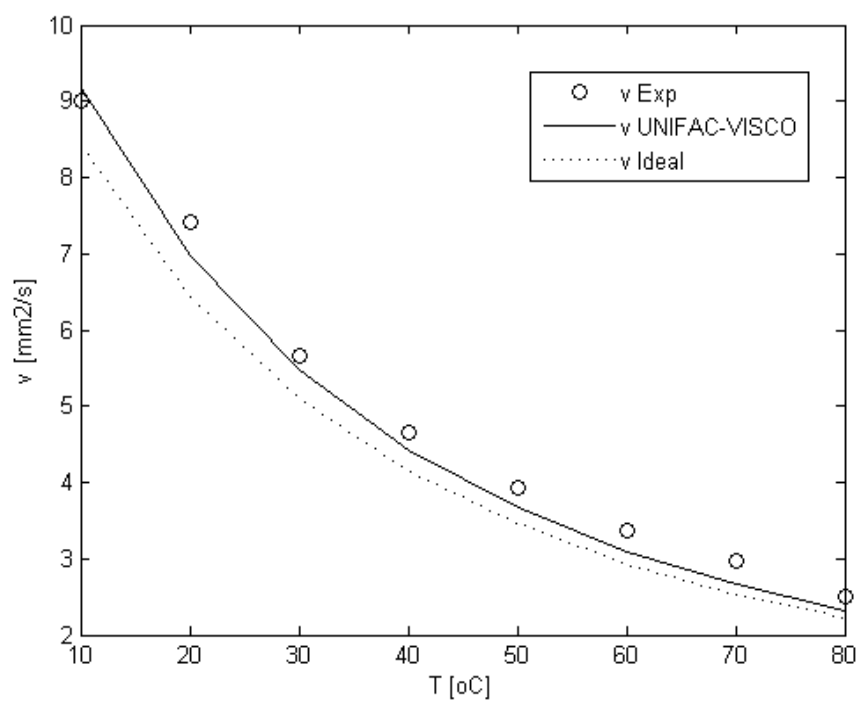


Figura 73- Viscosidade cinemática para o BMS.

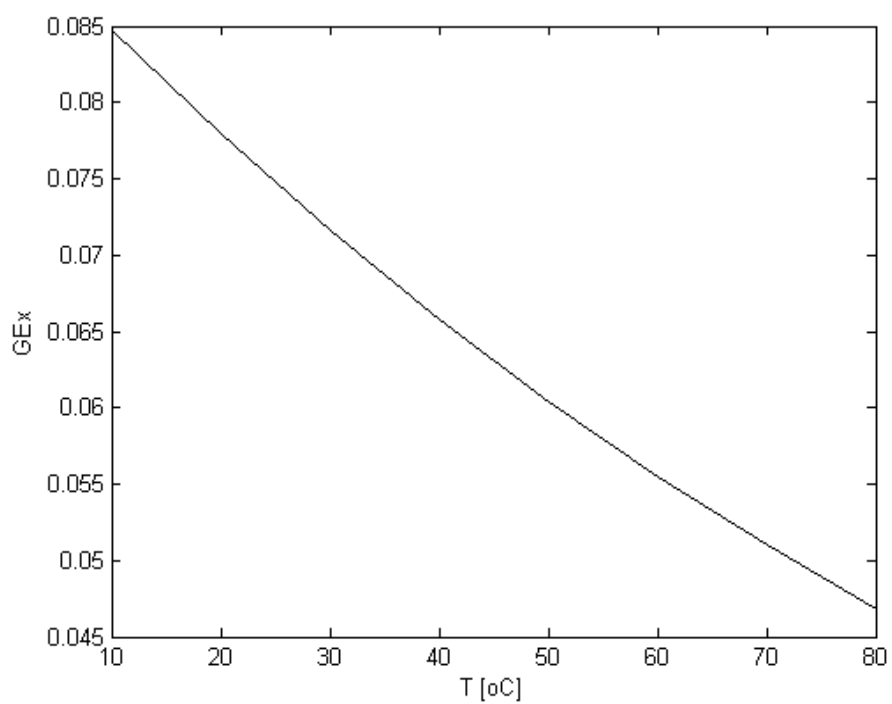


Figura 74- Variação do G^{Ex} para BMS.

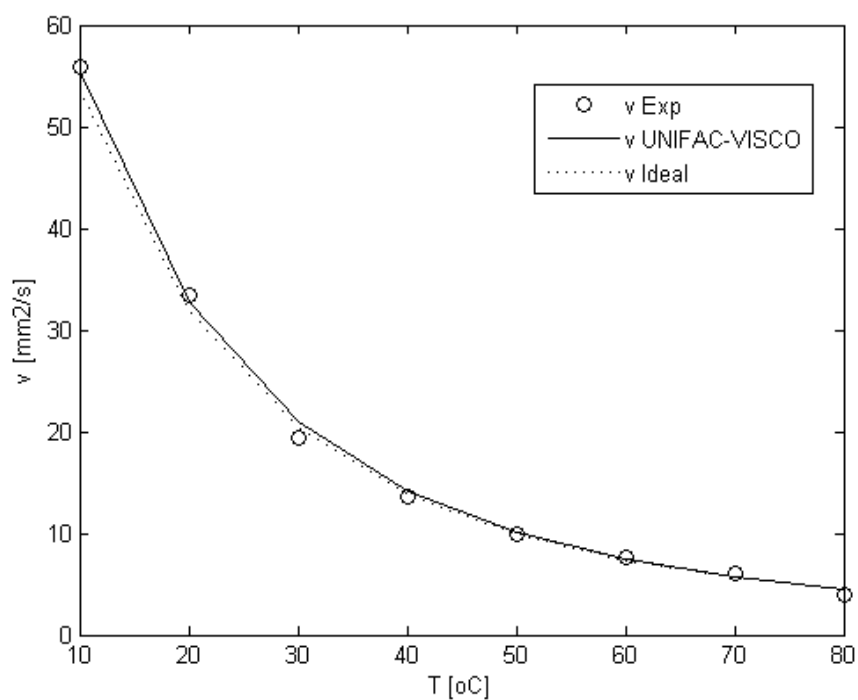


Figura 75- Viscosidade cinemática para o BMM.

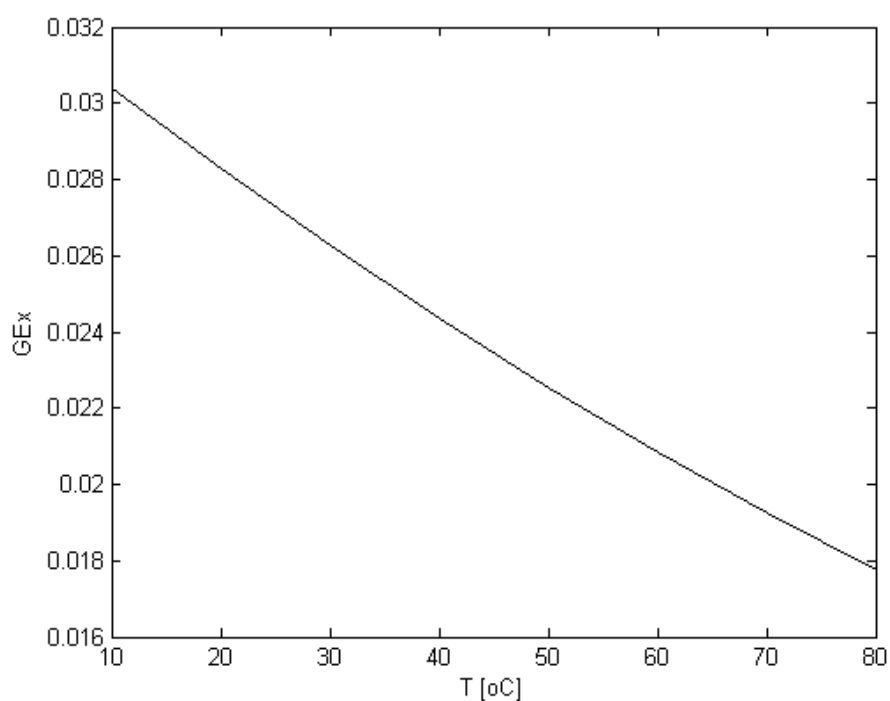


Figura 76- Variação do G^{Ex} para o BMM.

As Figuras 77, 78 e 79 apresentam a variação da viscosidade em função da temperatura, através do modelo UNIFAC-VISCO e considerando do comportamento

da solução ideal. De acordo com os resultados, para as três misturas, o modelo UNIFAC-VISCO não forneceu um bom ajuste, para as temperaturas mais baixas ($< 40^{\circ}\text{C}$). Para as temperaturas mais elevadas, o modelo UNIFAC-VISCO conseguiu ajustar-se melhor aos dados experimentais e ao comportamento previsto na solução ideal.

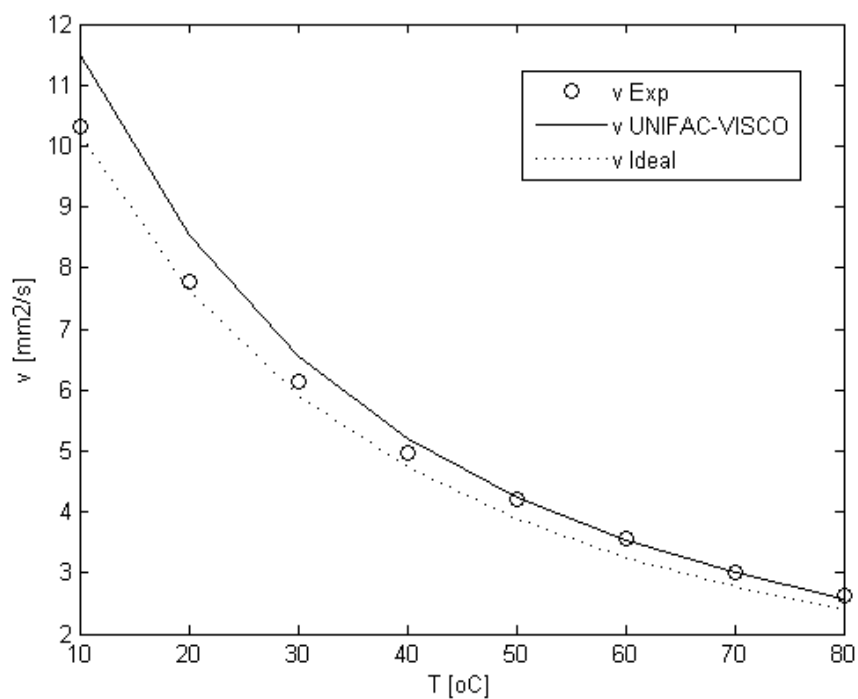


Figura 77- Viscosidade cinemática para a mistura B10.

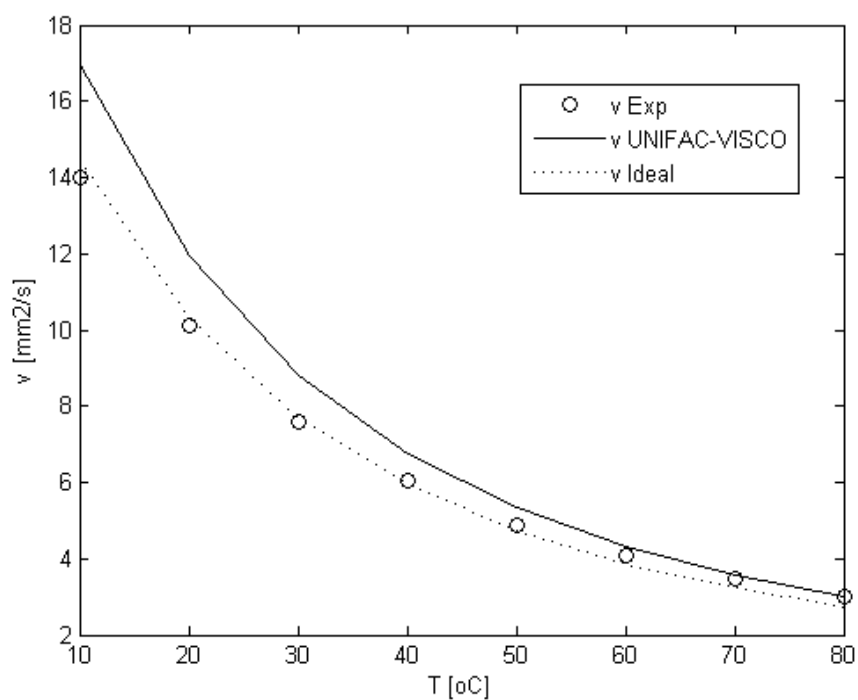


Figura 78- Viscosidade cinemática para a mistura B30.

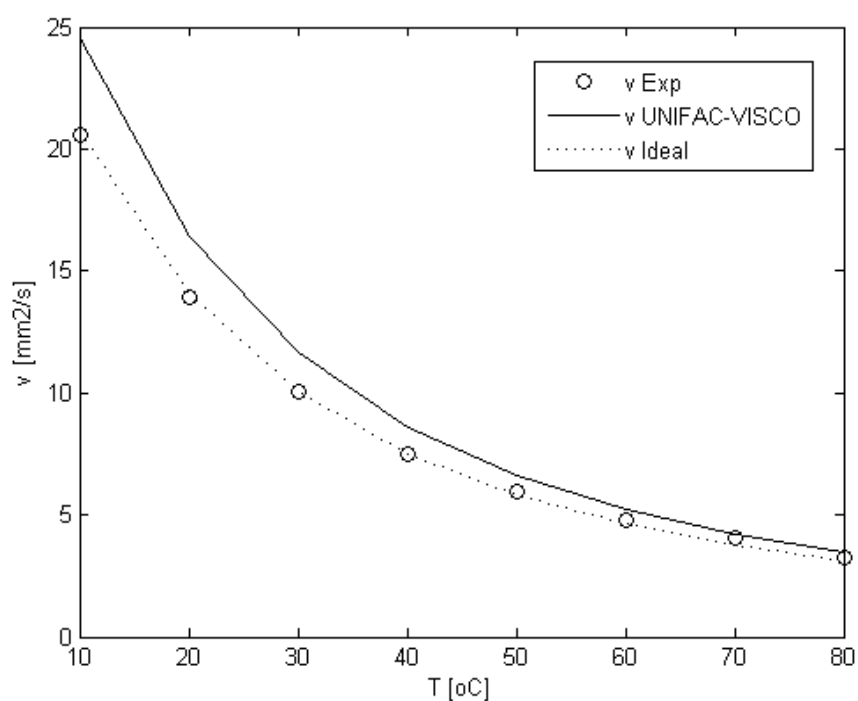


Figura 79- Viscosidade cinemática para a mistura B50.

A Figura 80 apresenta a variação da viscosidade em função da temperatura, através dos dados experimentais e dos valores da solução ideal para a mistura G-M.

Para temperaturas mais baixas os valores apresentam uma diferença significativa, quando comparados aos das temperaturas mais altas. O modelo UNIFAC-VISCO não foi utilizado para essa mistura, por não fazer parte dos objetivos do trabalho.

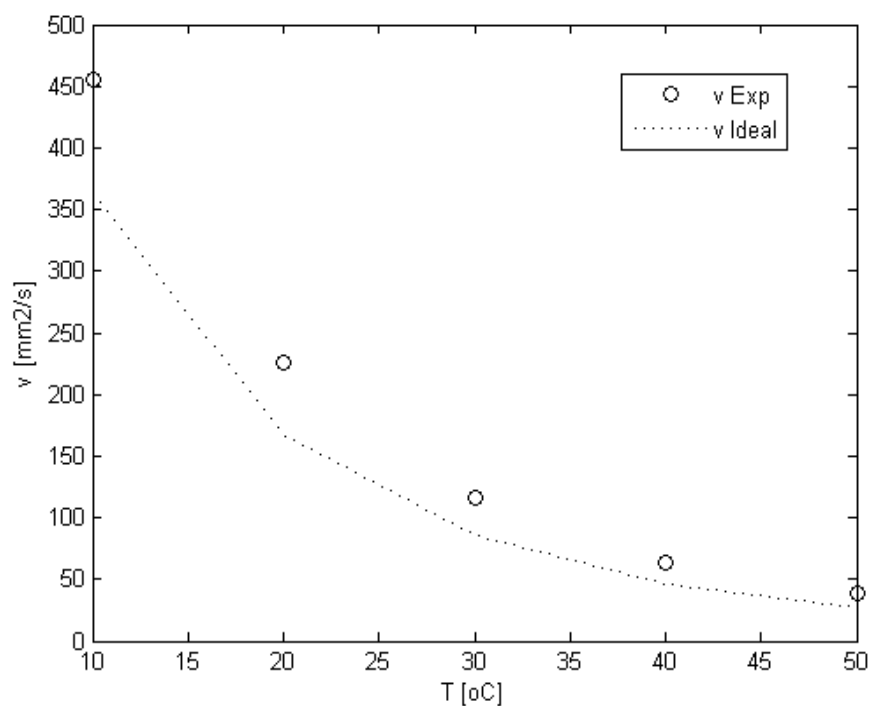


Figura 80- Viscosidade cinemática para a mistura G-M (composição em base molar (0,75-0,25)).

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Nos esforços para a substituição parcial ou total dos combustíveis fósseis por um combustível de queima mais limpa, deve ser considerada a possibilidade de efeitos negativos da escolha da fonte da obtenção dessa matriz energética, sobre os aspectos de ordem social, econômica e ambiental.

Quanto ao biodiesel de soja ou mamona, que foi objeto de estudo desse trabalho, os mesmos apresentam aspectos importantes a serem considerados. No caso do biodiesel de soja, devido às suas características físico-químicas semelhantes às do óleo diesel e também por conseguir enquadrar-se nas especificações estabelecidas tanto pela norma brasileira como pela européia, observa-se que aquele possui um apelo muito forte na questão alimentícia.

Quanto ao biodiesel de mamona, que não contempla as especificações dos parâmetros avaliados pela normativa que regem a qualidade do biodiesel, o mesmo pode ser utilizado como aliado na mistura com outro biodiesel, óleo diesel e até como aditivo. Devido às suas restrições tóxicas, próprias da natureza físico-química da matriz oleaginosa, é impróprio para o consumo humano, favorecendo sua utilização, sob aspectos socioeconômicos principalmente em regiões que estão no processo de desenvolvimento econômico.

O processo utilizado para a obtenção do biodiesel metílico de soja mostrou-se satisfatório, pois logrou um rendimento de 96,5%. No que se refere às características físico-químicas e propriedades termofísicas, estas se enquadraram nas especificações estabelecidas, tanto na norma brasileira como na européia (ABNT/ASTM).

A fim de investigar os efeitos que as diferentes condições de temperaturas proporcionam nas propriedades termofísicas dos diferentes tipos de biodiesel e de suas misturas, determinaram-se variações na densidade, viscosidade, comportamento reológico, propriedades calorimétricas e capacidade calorífica para a faixa de 10 a 80°C, para consultas futuras de projetos e operações de processos que envolvem sistemas com biodiesel, misturas destes e com os demais fluidos estudados.

Com base nos resultados obtidos, foi possível constatar:

- Valores referentes à densidade do biodiesel metílico de soja e mamona diminuem gradualmente com o aumento da temperatura. De acordo com os limites estabelecidos pelas normas da ABNT/ASTM, os valores da densidade do biodiesel metílico de soja na temperatura de 20°C são aceitáveis. Entretanto, os valores deste mesmo parâmetro para o biodiesel metílico de mamona não ficaram dentro dos limites estabelecidos pelas normas.
- Valores referentes à densidade das misturas B10, B30, B50 aumentam proporcionalmente com o aumento da proporção de BMM da mistura e decrescem gradualmente de acordo com o aumento da temperatura. Das três formulações binárias realizadas com os dois tipos de biodiesel, apenas para o B50 os valores não se enquadraram nos limites aceitáveis.
- Valores referentes à viscosidade dinâmica do BMS e BMM decrescem com o aumento da temperatura, sendo esse decréscimo mais acentuado para o BMM comparado com o BMS. Quanto aos valores da viscosidade de ambos, o BMM ficou fora dos limites aceitáveis.
- Valores referentes à viscosidade dinâmica das misturas (B10; B30; B50) decrescem com o aumento da temperatura de forma linear, comparando-se com o BMM, principalmente nas temperaturas mais baixas. Quanto aos valores da viscosidade das misturas, estes aumentam conforme a proporção do BMM aumenta.
- Quanto ao comportamento reológico do BMS e BMS e suas misturas, verificou-se um comportamento típico newtoniano para taxas de cisalhamento maiores de $5s^{-1}$, para temperaturas baixas ou elevadas.
- A partir dos valores obtidos da viscosidade pelo modelo UNIFAC-VISCO para as soluções estudadas, o mesmo pode ser aplicado como uma primeira aproximação para a estimativa da viscosidade para a mistura de ésteres, principalmente para temperaturas mais elevadas.
- O modelo UNIFAC-VISCO obteve melhores resultados, comparado com o modelo ideal, para os casos do BMS e BMM. Enquanto para as

diferentes misturas entre os dois tipos de biodiesel, o modelo ideal obteve melhores resultados comparado com o UNIFAC-VISCO.

A partir do desenvolvimento do trabalho, ora apresentado, sugere-se para trabalhos futuros uma melhor reestruturação no banco de dados do modelo UNIFAC, juntamente com acréscimo de outros valores correspondentes aos componentes presentes no biodiesel.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. www.abiove.com.br
- ANDRADE, B. F.; MENEZES, B. C.; SAKAIS, P. N.; MARTINI, R. F.; PAREDES M. L. L.; REIS R. A. **Utilização de viscosidade, densidade e o UNIFAC-VISCO para a caracterização de frações de petróleo.** 4º PDPETRO, Campinas, outubro, 2007.
- ANP: Agência Nacional de Petróleo. www.anp.gov.br. Acessado em novembro de 2008.
- BAJPAI, D.; TYAGI, V. K. **Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits.** Journal of oleo Science. v. 55, nº10, pp. 487-502, 2006.
- BENAZZI, T. L. **Estudo do comportamento de fases de sistemas contendo glicerol e óleo de oliva em propano na presença de surfactante.** Dissertação de M. Sc., Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões-URI, Erechim, 2005.
- BIODIESEL. www.biodieselbr.com. Acessado em dezembro de 2008.
- BHIDE, S.; MORRIS, D.; LEROUX, J.; WAIN, J. M. P.; BOEHMAN, A. L. **Characterization of the Viscosity of Blends of Dimethyl Ether with various Fuels and Additives.** Energy & Fuels, 17, pp. 1126-1132, 2003.
- Cadernos NAE/Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. – nº 2 (jan. 2005). – Brasília: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, 2005.
- CANOSA, J.; RODRÍGUEZ, A.; TOJO, J. **Prediction of dynamic viscosity of mixtures with alcohols.** XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XIX Interamerican Congress of Chemical Engineering, Águas de São Pedro, CD-ROM, 2000.
- CERIANI, R.; GONÇALVES, C. B.; RABELO, J.; CARUSO, M.; CUNHA, A. C. C.; CAVALERI, F. W.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. **Group**

- Contribution Model for Predicting Viscosity of Fatty Compounds.** J. Chem. Eng. 52, pp. 965-972, 2007.
- CARR, C.; RIDDICK, J. A. **Physical Properties of Methanol-Water System.** Industrial and Engineering Chemistry. v. 43, n° 3, 1951.
- COCKS, L. V.; VAN REDE, C. Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysis, Londres, Academic Press, 1966.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução métodos cromatográficos.** 7ª ed. Editora UNICAMP, Campinas, 1997.
- CONCEIÇÃO, M. M., CANDEIA, R. A., SILVA F. C., BEZERRA, A. F., FERNANDES Jr, V. J., SOUZA, A. G. **Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, pp. 964-975, 2007.
- COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L. F. S; ZAGONEL G. F.; RAMOS L. P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.** Química Nova, 23 (4), pp.531-537, 2000.
- CHEVALIER, J. L.; PETRINO, P.; GASTON-BONHOMME, Y. **Estimation Method for the kinematic Viscosity of a Liquid-Phase Mixture.** Chemical Engineering Science, v. 43, n° 6, pp.1303-1309, 1988.
- CLEMENTS, D. L. **Blending Rules for Formulating Biodiesel Fuel.** 1966.
- CNPE. www.anp.gov.br. Acessado em 16 de setembro de 2008
- DEMIRBAS, A. **Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods.** Progress in Energy and Combustion Science, v. 31, pp. 466–487, 2005
- ENCINAR, J. M; GONZALES, J. F; REINARES, A R. **Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel.** Ind. Eng. Chem. Res., v.44, n°. 15, pp. 5491-5499, 2005.
- ENCINAR, J. M; GONZÁLES, J. F; RODRÍGUEZ, J. J; TEJEDOR, A. **Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynara cardunculus L. Oils with Ethanol.** Energy & Fuels, v.16, n° 02, p. 443-450, 2002.

- FACCIO, C. **Estudo da produção de ésteres etílicos a partir da alcoólise de óleos vegetais**. Dissertação de M. Sc., Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões-URI, Erechim, 2004.
- FANGRUI, M.; MILFORD A. H. **Biodiesel production: a review**. Bioresource Technology 70, pp. 1-15, 1999.
- FASINA, O. O.; HALMAN, H.; CRAING-SCHMIDT, M.; CLEMENTS, C. **Predicting Temperature-Dependence Viscosity of Vegetable Oils from Fatty Acid Composition**. JAOCS, v.83, n°10, 2006.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils**. Journal of Bioscience and Bioengineering. v. 92, n° 5, pp. 405-416, 2001.
- FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-Liquid Equilibrium Using UNIFAC**; Elsevier: Amsterdam, 1977.
- GASTON-BONHOMME, Y.; PETRINO, P.; CHEVALIER, J. L. **UNIFAC-VISCO Group Contribution method for predicting kinematic viscosity: extension and temperature dependence**. Chemical Engineering Science. v. 49, n° 11, pp. 1799-1806, 1994.
- GERPEN, J. H. V.; HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. J.; MARLEY, S. J.; YU, L.; LEE, I.; MONYEM, A. **Determining the Influence of contaminants on Biodiesel Properties**. Iowa State University. July, 1996.
- GERPEN, J. V. **Biodiesel processing and production**. Fuel Processing Technology, 86, pp. 1097-1107, 2005.
- GOES, T.; MARRA, R. Biocombustíveis – **Uma alternativa para o mundo, uma oportunidade para o Brasil**. Disponível em: www.embrapa.gov.br. Acessado em setembro de 2008.
- GONÇALVES, C. B.; CERIANI, R.; RABELO, J.; MAFFIA, M. C.; MEIRELLES, A. J. **A. Viscosities of Fatty Mixtures: Experimental data and Prediction**. Journal Chem. Eng. 52, pp. 2000-2006, 2007.
- GONZÁLES, B.; DOMÍNGUEZ, A.; TOJO, J. **Physical properties of the binary systems methylcyclopentane with ketones (acetone, butanone and 2-**

- pentanone) at T=(293,15; 298,15 and 303,15)K. New UNIFAC-VISCO interaction parameters.** J. Chem. Thermodynamics, 38, pp.707-716, 2006.
- GOUW, T. H.; VLUGTER, T. J. C.; ROELANOS, C. J. A. Physical Properties of Fatty Acid Methyl Esters. VI Viscosity. Journal of the American Oil Chemists Society, v. 43, pp. 433-434, 1966.
- KNOTHE, G.; DUNN, R. O.; BAGBY, M. O. **Biodiesel: the use of vegetable oils and their derivates as alternative diesel fuels.** Oil Chemical Research, National Center for Agricultural Utilization Research, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, Peoria, IL61604, 2002.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The biodiesel Handbook.** AOCS PRESS, 2005.
- KNOTHE, G.; STEIDLEY K. R. **Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components.** Fuel, 84, pp. 1059-1065, 2005.
- KNOTHE, G.; STEIDLEY K. R. **Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures.** Fuel, 86, pp. 2560-2567, 2007.
- KRISHNA, C. R.; THOMASSEN, K.; BROWN, C.; BUTCHER, T. A.; ANJOM, M.; MAHAJAN, D. **Cold Flow Behavior of Biodiesel Derived from Biomass Sources.** Ind. Eng. Chem., v. 46, n° 26, pp. 8846-8851, 2007.
- LEE, C. S., PARK S. W. and KWON S. **An Experimental Study on the atomization and combustion characteristics of biodiesel-blended fuels.** Energy & Fuels, 19, pp. 2201-2208, 2005.
- LIEW, K. Y.; SENG, C. E.; LAU E. K. **Viscosities of some Long-Chain Fatty Acids and Their Relationship with Chainlength.** JAOCS. v. 68, n° 7, 1991.
- MACHADO, Y. L.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; FIRMIANO, L. R.; PARENTE Jr., E. J. S.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE Jr., C. L. **Blends de biodiesel usando diferentes fontes de biomassa.** Tecnologias Bioenergéticas (TECBIO), p. 268-271, 2006, Fortaleza, CE, Brasil. Disponível em www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Caracterizacao/BlendsBiodiesel8.pdf.

- MARCOTTE, M.; TAHERIAN, A.; R.; KARIMI, Y. **Thermophysical properties of processed meat and poultry products**. Journal of Food Engineering, 2008.
- MCNAUGHTON, J. L.; MORTIMER, C. T. **Differential Scanning Calorimetry**. Série 2, v. 10, University of Keele, 1975.
- NÓBREGA, G. A. S.; AMORIN, J.A.; PEGADO, R. M.; NETO, A. A. D.; FILHO, O. C.; PAREDES, M. L. L. **Utilização dos Modelos de Ronningsen e Eyring para avaliação da Viscosidade de Gel de Fraturamento Hidráulico**. 4º PD PETRO, 21-24 outubro, Campinas, SP, 2007.
- NOUKHANI, H.; KHANLARZADEH, K. **Densities, Viscosities, and Refractive Indices for Binary and Ternary Mixtures of N, N-Dimethylacetamide (1) + 2-Methylbutan-2-ol (2) + Ethyl Acetate (3) at 298.15 K for the Liquid Region and at Ambient Pressure**. J. Chem. Eng., v. 51, nº 04, pp. 1226-1231, 2006.
- NOUREDDINI, H.; TEOH, B. C.; CLEMENTS, L. D. **Densities of vegetable oils and fatty acids**. J. Am. Oil Chem. Soc., v. 69, nº 12, pp. 1184-1188, 1992.
- OLIVEIRA, D.; DI LUCCIO, M.; FACCIO, C.; ROSA, C. D.; BENDER, J. P.; LIPKE, N.; AMROGINSKI, C.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. **Optimization of alkaline transesterification of soybean oil and castor oil for biodiesel production**. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 121-124, pp. 553-559, 2005.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. I.; GOMES de AZEVEDO, E. J. **Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria**. Prentice Hall, 3rd edition, 1999.
- RABELO, I. D.; **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. Dissertação de Mestrado submetido ao Programa de pós-graduação em tecnologia, Centro Federal de Educação Tecnológico do Paraná, Curitiba, Brasil, 2001.
- RASHID, U., ANWAR, F. **Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil**. Fuel. v.87, pp. 265-273, 2008.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLICE, B. E. **The properties of Liquids an Gases**, 4 th ed, McGraw-Hill, New York, 1987.

- RODRIGUES, J. A.; CARDOSO, F. P.; LACHTER, E R; ESTEVÃO, L. R M; LIMA , E and NASCIMENTO, R. S. V. **Correlating Chemical Struture and Physical Properties of Vegetable Oil Esters**. JAOCS, v. 83, n° 4 (2006).
- RODRÍGUEZ, A.; CANOSA J.; DOMÍNGUEZ, A.; TOJO, J. **Viscosities of Dimethyl Carbonate or Diethyl Carbonate with Alkanes at Four Temperatures. New UNIFAC-VISCO Parameters**. J. Chem. Eng, 48, pp. 146-151, 2003.
- SANTANA, C.; W.; S. **Ajuste de equações para a viscosidade de produtos de petróleo em função da temperatura**. 3° Congresso Brasileiro de P&D em petróleo e gás, Salvador, outubro/2005.
- SANTOS, J. C. O.; SANTOS I. M. G.; SOUZA, A. G. **Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils**. Journal of Food Engineering, n°. 67, pp. 401–405, 2005.
- SANTOS, M. A. dos. **Inserção do biodiesel na matriz energética brasileira: aspectos técnicos e ambientais relacionados ao seu uso em motores de combustão**. Dissertação de M. Sc., Universidade São Paulo-USP, São Paulo, 2007.
- SMITH, J. M., Frank; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. McGraw-Hill, 6th edition, 2000.
- SRIVASTAVA, A. E.; PRASAD, R. **Triglycerides-based diesel fuels**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.4, pp. 111-133, 2000.
- STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; MAEDA Y. **Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy**. Ultrasonics Sonochemistry, v. 12, pp. 367–372, 2005.
- WANG, T.; BRIGGS, J. L. **Rheological and Thermal Properties of Soybean Oils with Modified FA Compositions**. JAOCS, v 79, n°8, 2002.
- YAO, L.; HAMMOND, E.; WANG, T. **Melting Points and Viscosities of Fatty Acid Esters that are Potential Targets for Engineered Oilseed**. J. Am. Oil Chem. Soc. 85, pp. 77-82, 2007.
- YOON, S. H., PARK, S. H., LEE, C. S. **Experimental Investigation on the Fuel Properties of Biodiesel and Its Blends at Various Temperatures**. Energy & Fuels 22, pp. 652-656, 2008.

YU, B.; TILL V.; THOMAS, K. **Modeling of thermo-physical properties for FRP composites under elevated and high temperature.** Composites Science and Technology, 67, pp. 3098–3109, 2007.

APÊNDICE A- RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 2008

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19,3,2008 - DOU 20,3,2008

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições, que lhe foram conferidas, art, 8º da Lei nº 9,478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11,097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 207, de 19 de março de 2008.

Considerando a Lei nº 11,097 de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil.

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado; e considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

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

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

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

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

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação específica;

IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel;

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool

combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

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

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

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

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

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

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

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

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório próprio do produtor ou contratado, os quais deverão ser cadastrados pela ANP conforme Resolução ANP nº 31 de 21 de outubro de 2008,

(Nota)

§ 5º (Revogado),

(Nota)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Art, 9º O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº 9,847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11,097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2,953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

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

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

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

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

APÊNDICE B- REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1- Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

2- Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

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

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling).

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

2.1- Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital,
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica

NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total, e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

2.2- Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer

ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

2.3- Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products, Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration

EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104

Teor de Água, máx, (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx,	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín, (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx,	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx,	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx,	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx,	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx,	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx,	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx,	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx,	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx,	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) - -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx,	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol	% massa	Anotar	15342	6584	-

(7)			(5) 15344 (5)	(10)	- EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx,	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín,(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio;

(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador;

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol;

(4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal;

(5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:

a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;

b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;

c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;

d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343;

(6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra;

(7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas;

(8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano;

(9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona;

(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção ética.

APÊNDICE C- TABELAS COM VALORES DE DENSIDADE

Tabela C 1- Densidade do BMS e BMM e as correspondentes misturas (composição em base volumétrica) em função da temperatura.

T (°C)	Densidade (g/cm ³)				
	BMS	BMM	B10	B30	B50
10	0,889	0,918	0,892	0,902	0,909
15	0,885	0,913	0,889	0,898	0,906
20	0,881	0,909	0,885	0,895	0,902
25	0,878	0,905	0,880	0,891	0,898
30	0,874	0,901	0,875	0,887	0,895
40	0,867	0,893	0,868	0,880	0,888
50	0,860	0,887	0,861	0,873	0,880
60	0,853	0,879	0,854	0,865	0,873
70	0,846	0,872	0,847	0,858	0,866
80	0,839	0,865	0,839	0,851	0,858
90	0,831	0,856	0,833	0,844	0,851

Notação: $\pm\sigma$ maior valor 0,011 no BMM; os demais $\pm\sigma$ 0,000 (BMS, B10, B30 e B50)

Tabela C 2- Densidade da glicerina e do metanol e suas correspondentes misturas (composição em base molar) em função da temperatura.

Densidade (g/cm ³)					
T (°C)	Glicerina	Metanol	G-M (0,25-0,50)	G-M (0,50-0,50)	G-M (0,75-0,25)
10	1,266	0,800	1,111	1,123	1,202
15	1,263	0,796	1,108	1,120	1,199
20	1,260	0,791 0,791 ^a	1,105	1,116	1,196
25	1,257	0,786 0,786 ^a	1,101	1,113	1,192
30	1,254	0,782	1,098	1,109	1,189
40	1,247	0,772 0,772 ^a	1,090	1,102	1,183
50	1,241	0,762	1,083	1,093	1,176
60	1,235	-	-	-	-
70	1,228	-	-	-	-
80	1,221	-	-	-	-
90	1,215	-	-	-	-

Ref: ^a Rodrigues, (2005)

Tabela C 3- Densidade das misturas equimolar G-M-A; BMS-M; BMM-M (composição em base molar) em função da temperatura.

Densidade (g/cm ³)					
T (°C)	G-M-A	BMS-M (0,25-0,75)	BMS-M (0,50-0,50)	BMS-M (0,75-0,25)	BMM-M (0,25-0,75)
10	1,111	0,868	0,880	0,888	0,898
15	1,108	0,864	0,877	0,884	0,895
20	1,104	0,859	0,874	0,880	0,890
25	1,101	0,856	0,869	0,877	0,887
30	1,097	0,851	0,866	0,873	0,881
40	1,090	0,843	0,859	0,865	0,872
50	1,082	0,835	0,851	0,858	0,863
60	-	-	-	-	-
70	-	-	-	-	-
80	-	-	-	-	-
90	-	-	-	-	-

Tabela C 4- Densidade das misturas BMM-M (composição em base molar), BMS-M-G (composição mássica de 10%-80%-10%), BMM-M-G (composição mássica de 25%-50%-25%) em função da temperatura.

Densidade (g/cm ³)				
T (°C)	BMM-M (0,50-0,50)	BMM-M (0,75-0,25)	BMS-M-G	BMM-M-G
10	0,912	0,925	-	-
15	0,909	0,922	-	-
20	0,905	0,915	-	-
25	0,901	0,914	0,832	0,914
30	0,896	0,909	0,827	0,905
40	0,886	0,902	0,818	0,893
50	0,877	0,895	0,813	0,884
60	-	-	0,809	0,875

Tabela C 5- Densidade calculada dos ésteres em função da temperatura.

T (°C)	Densidade (g/cm ³)				
	Palmítico	Oléico	Linoléico	Linolênico	Esteárico
10	0,8925	0,9024	0,8995	0,9055	0,9055
20	0,8855	0,8954	0,8925	0,8985	0,8985
30	0,8785	0,8884	0,8855	0,8915	0,8915
40	0,8715	0,8814	0,8785	0,8845	0,8845
50	0,8645	0,8744	0,8715	0,8775	0,8775
60	0,8575	0,8674	0,8645	0,8705	0,8705
70	0,8505	0,8604	0,8575	0,8635	0,8635
80	0,8435	0,8534	0,8505	0,8565	0,8565
90	0,8365	0,8464	0,8435	0,8495	0,8495

APÊNDICE D- TABELAS COM VALORES DE VISCOSIDADE

DINÂMICA

Tabela D 1- Viscosidade dinâmica do BMS e BMM e suas correspondentes misturas (composição em base volumétrica) em função da temperatura.

Viscosidade dinâmica (mPa.s)					
T (°C)	BMS	BMM	B10	B30	B50
10	8,25	51,3	9,2	12,62	18,72
20	6,39	30,36	6,89	9,06	12,57
30	4,92	19,24	5,37	6,75	8,97
40	4,01	12,98	4,31	5,31	6,65
50	3,34	9,2	3,63	4,27	5,22
60	2,85	6,93	3,03	3,54	4,2
70	2,46	5,34	2,56	2,98	3,5
80	2,10	4,2	2,2	2,55	2,79

Tabela D 2- Viscosidade dinâmica da glicerina, metanol e da mistura G-M (composição em base molar) em função da temperatura.

Viscosidade dinâmica (mPa.s)					
T (°C)	Glicerina	Metanol	G-M (0,25-0,50)	G-M (0,50-0,50)	G-M (0,75-0,25)
10	2972,37	1,76	8,55	78,85	547,79
20	1279,23	1,59	6,49	49,64	269,94
30	502,07	1,56	5,93	34,64	137,97
40	265,21	1,41	5,67	23,99	74,98
50	142,81	1,31	5,59	16,35	44,99

Tabela D 3- Viscosidade dinâmica da mistura equimolar G-M-A; BMS-M; BMM-M (composição em base molar) em função da temperatura.

Viscosidade dinâmica (mPa.s)					
T (°C)	G-M-A	BMS-M (0,25-0,75)	BMS-M (0,50-0,50)	BMS-M (0,75-0,25)	BMM-M (0,25-0,75)
20	21,67	2,74	3,96	5,27	7,69
30	14,85	2,55	3,58	4,07	5,99
40	11,00	2,34	3,03	3,55	5,08
50	9,37	2,07	2,83	3,11	4,23

Tabela D 4- Viscosidade dinâmica da mistura BMM-M (composição em base molar), BMS-M-G (composição mássica de 10%-80%-10%), BMM-M-G (composição mássica de 25%-50%-25%) em função da temperatura.

Viscosidade dinâmica (mPa.s)				
T (°C)	BMM-M (0,50-0,50)	BMM-M (0,75-0,25)	BMS-M-G	BMM-M-G
10	-	-	-	-
20	13,30	24,17	-	-
25	-	-	-	-
30	9,94	16,42	1,89	3,36
40	7,29	11,38	1,76	2,81
45	-	-	1,72	2,65
50	5,90	8,17	1,68	2,58
60	-	-	1,61	2,50

APÊNDICE E- TABELAS COM VALORES DE VISCOSIDADE

CINEMÁTICA

Tabela E 1- Viscosidade cinemática do BMS e BMM e suas correspondentes misturas (composição em base volumétrica) em função da temperatura.

Viscosidade cinemática (mm ² /s)					
T (°C)	BMS	BMM	B10	B30	B50
10	9,28	55,89	10,31	13,99	20,58
20	7,25	33,39	7,78	10,13	13,93
30	5,63	21,35	6,14	7,61	10,02
40	4,62	14,53	4,97	6,03	7,49
50	3,88	10,38	4,22	4,89	5,93
60	3,34	7,88	3,55	4,09	4,81
70	2,91	6,12	3,02	3,47	4,04
80	2,50	4,86	2,62	3,00	3,25

Tabela E 2- Viscosidade cinemática da glicerina, metanol e da mistura G-M (composição em base molar) em função da temperatura.

Viscosidade cinemática (mm ² /s)					
T (°C)	Glicerina	Metanol	G-M (0,25-0,50)	G-M (0,50-0,50)	G-M (0,75-0,25)
10	2347,84	2,20	7,70	70,21	455,73
20	1015,26	2,01	5,87	44,48	225,70
30	400,37	1,85	5,40	31,24	116,04
40	212,68	1,82	5,20	21,77	63,38
50	115,07	1,71	3,05	14,96	38,26

Tabela E 3- Viscosidade cinemática da mistura G-M-A; BMS-M; BMM-M (composição em base molar) em função da temperatura.

Viscosidade cinemática (mm ² /s)					
T (°C)	G-M-A	BMS-M (0,25-0,75)	BMS-M (0,50-0,50)	BMS-M (0,75-0,25)	BMM-M (0,25-0,75)
20	19,62	3,19	4,53	5,98	8,63
30	13,53	2,99	4,14	4,66	6,79
40	10,09	2,77	3,54	4,10	5,82
50	8,66	2,48	3,34	3,62	4,90

Tabela E 4- Viscosidade cinemática da mistura BMM-M (composição em base molar), BMS-M-G (composição mássica de 10%-80%-10%), BMM-M-G (composição mássica de 25%-50%-25%) em função da temperatura.

Viscosidade cinemática (mm ² /s)				
T (°C)	BMM-M (0,50-0,50)	BMM-M (0,75-0,25)	BMS-M-G	BMM-M-G
10		-		
20	14,69	26,34		
25	-	-		
30	11,08	18,06		3,08
40	8,23	12,61		2,52
45		-		2,35
50	6,72	9,13		2,30
60		-		2,22

Tabela E 5- Viscosidade cinemática obtidos de NOUREDDINI *et al.* (1992); GOUW *et al.* (1966); KNOTHE *et al.* (2007); YAO *et al.* (2007) e viscosidade cinemática calculada pelo modelo dos ésteres puros em função da temperatura.

T (°C)	Palmitato		Oleato	
	$\nu_{literatura}$ (mm ² /s)	$\nu_{calculado}$ (mm ² /s)	$\nu_{literatura}$ (mm ² /s)	$\nu_{calculado}$ (mm ² /s)
-10	-	-	21,33	21,32
-5	-	-	17,22	17,38
0	-	-	14,03	14,42
5	-	-	11,66	12,15
10	14,37	14,38	9,91	10,38
15	-	-	8,51	8,98
20	10,26	10,25	7,33	7,85
25	-	-	6,44	6,93
30	7,70	7,68	5,72	6,17
35	-	-	5,08	5,54
40	5,98	5,99	4,51	5,01
50	4,78	4,82	-	-
60	4,00	3,98	-	-
70	3,31	3,36	-	-
80	2,90	2,88	-	-
90	2,54	2,52	-	-
FO =	0,00		2,04	

Tabela E 6- Viscosidade cinemática obtidos de NOUREDDINI *et al.* (1992); GOUW *et al.* (1966); KNOTHE *et al.* (2007); YAO *et al.* (2007) e viscosidade cinemática calculada pelo modelo dos ésteres puros em função da temperatura.

T (°C)	Linoleato		Linolenato	
	$\nu_{literatura}$ (mm ² /s)	$\nu_{calculado}$ (mm ² /s)	$\nu_{literatura}$ (mm ² /s)	$\nu_{calculado}$ (mm ² /s)
-10	14,10	14,14	-	-
-5	11,80	11,73	-	-
0	9,84	9,89	-	-
5	8,47	8,45	-	-
10	7,30	7,31	4,88	4,94
20	6,43	6,39	4,04	3,98
30	5,61	5,64	3,33	3,23
40	5,03	5,02	2,67	2,63
50	4,53	4,51	2,00	2,17
60	4,08	4,08	1,76	1,79
70	3,65	3,71	1,40	1,49
80	-	-	1,36	1,25
90	-	-	1,11	1,05
FO =	0,01		0,00	

Tabela E 7- Viscosidade cinemática obtidos de NOUREDDINI *et al.* (1992); GOUW *et al.* (1966); KNOTHE *et al.* (2007); YAO *et al.* (2007) e viscosidade cinemática calculada pelo modelo da equação da reta dos ésteres em função da temperatura.

T (°C)	Estearato		Ricinoleato	
	$\nu_{literatura}$ (mm ² /s)	$\nu_{calculado}$ (mm ² /s)	$\nu_{literatura}$ (mm ² /s)	$\nu_{calculado}$ (mm ² /s)
10	9,59	9,69	64,74	64,70
15	-	-	49,47	48,59
20	7,91	7,82	37,07	37,33
25	-	-	29,77	29,26
30	6,52	6,35	23,83	23,35
35	-	-	18,58	18,93
40	5,09	5,19	15,29	15,57
50	4,15	4,27	-	-
60	3,41	3,53	-	-
70	2,94	2,94	-	-
80	2,52	2,46	-	-
90	2,15	2,07	-	-
FO =	0,01		0,08	

APÊNDICE F- TABELAS COM VALORES DAS PROPRIEDADES CALORIMÉTRICAS

Tabela F 1- Propriedades calorimétricas medidas para BMS.

T(°C)	K (W/m°C) ^a ± σ
11,1	0,157±0,006
20,6	0,152±0,008
30,2	0,142±0,001
40,2	0,153±0,001
49,6	0,127±0,001
59,2	0,129±0,012

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 2- Propriedades calorimétricas medidas para BMM.

T(°C)	K (W/m°C) ± σ
11,4	0,172±0,005
20,9	0,165±0,001
30,3	0,159±0,005
40,2	0,154±0,001
50,0	0,153±0,001
59,4	0,149±0,021

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 3- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura (B10).

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
11,1	0,170 $\pm$ 0,001
20,5	0,152 $\pm$ 0,002
30,4	0,145 $\pm$ 0,006
40,2	0,150 $\pm$ 0,001
49,8	0,134 $\pm$ 0,001
59,5	0,144 $\pm$ 0,002

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 4- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura (B30).

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
10,9	0,163 $\pm$ 0,005
20,6	0,158 $\pm$ 0,001
30,3	0,150 $\pm$ 0,001
40,2	0,148 $\pm$ 0,002
50,3	0,158 $\pm$ 0,004
60,6	0,176 $\pm$ 0,008

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 5- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura (B50).

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
11,3	0,175 $\pm$ 0,004
20,5	0,155 $\pm$ 0,003
30,0	0,141 $\pm$ 0,001
40,1	0,141 $\pm$ 0,001
50,5	0,152 $\pm$ 0,010
60,3	0,164 $\pm$ 0,008

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 6- Propriedades calorimétricas medidas para a glicerina.

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
10,9	0,296 $\pm$ 0,001
20,9	0,279 $\pm$ 0,001
30,8	0,272 $\pm$ 0,005
40,6	0,261 $\pm$ 0,016
50,2	0,249 $\pm$ 0,021
60,3	0,236 $\pm$ 0,009

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 7- Propriedades calorimétricas medidas para o metanol.

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
10,9	0,333 $\pm$ 0,007
20,9	0,328 $\pm$ 0,067
30,4	0,301 $\pm$ 0,007
40,1	0,289 $\pm$ 0,030
50,5	0,285 $\pm$ 0,034

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 8- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura G-M (0,25-0,75).

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
11,4	0,247 $\pm$ 0,004
21,0	0,233 $\pm$ 0,003
30,0	0,214 $\pm$ 0,003
40,0	0,206 $\pm$ 0,003
50,2	0,197 $\pm$ 0,003
59,8	0,202 $\pm$ 0,003

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 9- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura G-M (0,50-0,50).

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
11,5	0,278 $\pm$ 0,004
20,9	0,259 $\pm$ 0,003
30,5	0,242 $\pm$ 0,009
40,0	0,222 $\pm$ 0,004
50,4	0,219 $\pm$ 0,001
60,4	0,212 $\pm$ 0,004

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 10- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura G-M (0,75-0,25).

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
11,5	0,297 $\pm$ 0,003
20,9	0,278 $\pm$ 0,001
30,5	0,260 $\pm$ 0,003
40,0	0,247 $\pm$ 0,007
50,4	0,235 $\pm$ 0,011
60,4	0,234 $\pm$ 0,006

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 11- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura equimolar G-M-A.

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
11,2	0,315 $\pm$ 0,002
20,8	0,281 $\pm$ 0,005
30,5	0,266 $\pm$ 0,003
40,0	0,241 $\pm$ 0,001
50,8	0,248 $\pm$ 0,006
60,3	0,250 $\pm$ 0,004

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 12- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMS-M (0,25-0,75).

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
11,1	0,180 $\pm$ 0,017
20,9	0,175 $\pm$ 0,001
30,5	0,163 $\pm$ 0,007
40,0	0,158 $\pm$ 0,004
50,4	0,154 $\pm$ 0,003
60,2	0,148 $\pm$ 0,002

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 13- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMS-M (0,50-0,50).

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
11,1	0,180 $\pm$ 0,017
20,9	0,175 $\pm$ 0,001
30,5	0,163 $\pm$ 0,007
40,0	0,158 $\pm$ 0,004
50,4	0,154 $\pm$ 0,003
60,2	0,148 $\pm$ 0,002

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 14- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMS-M (0,75-0,25).

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
11,3	0,174 $\pm$ 0,006
20,9	0,161 $\pm$ 0,001
40,0	0,142 $\pm$ 0,001
50,4	0,136 $\pm$ 0,006
60,1	0,131 $\pm$ 0,002

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 15- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMM-M (0,25-0,75).

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
11,2	0,185 $\pm$ 0,003
20,8	0,176 $\pm$ 0,004
30,5	0,163 $\pm$ 0,005
40	0,157 $\pm$ 0,003
50,4	0,153 $\pm$ 0,001
59,7	0,155 $\pm$ 0,005

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 16- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMM-M (0,50-0,50).

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
11,4	0,179 $\pm$ 0,001
20,9	0,166 $\pm$ 0,001
30,5	0,150 $\pm$ 0,001
39,8	0,141 $\pm$ 0,001
50,4	0,134 $\pm$ 0,004
60,1	0,133 $\pm$ 0,000

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 17- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMM-M (0,25-0,75).

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
10,9	0,168 $\pm$ 0,002
20,9	0,163 $\pm$ 0,000
30,7	0,153 $\pm$ 0,000
40,4	0,148 $\pm$ 0,001
50,4	0,145 $\pm$ 0,002
59,9	0,143 $\pm$ 0,000

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 18- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMS-M-G.

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
11,1	0,281 $\pm$ 0,012
20,8	0,270 $\pm$ 0,007
30,6	0,257 $\pm$ 0,011
40,0	0,258 $\pm$ 0,006
50,5	0,250 $\pm$ 0,050
60,1	0,247 $\pm$ 0,004

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

Tabela F 19- Propriedades calorimétricas medidas para a mistura BMM-M-G.

T(°C)	K (W/m°C) $\pm \sigma$
10,9	0,213 $\pm$ 0,005
20,8	0,210 $\pm$ 0,008
30,2	0,209 $\pm$ 0,000
40,1	0,198 $\pm$ 0,008
50,6	0,187 $\pm$ 0,000
60,1	0,196 $\pm$ 0,004

^a valores do desvio padrão nas medidas de k foram obtidos através de medidas em triplicatas; valor da medida de $\alpha = 0,10 \pm 0,005$.

APÊNDICE G- TABELAS COM VALORES DE CAPACIDADE CALORÍFICA

Tabela G 1- Capacidade calorífica (c_p) do BMS.

T(°C)	C_p (J/gK)	C_p (Cal/g°C)
15,08	1,078	0,257648
20,10	1,034	0,247132
25,10	1,083	0,258843
30,05	1,143	0,273184
35,07	1,195	0,285612
40,13	1,222	0,292065
45,15	1,221	0,291826
50,30	1,177	0,28131
55,05	1,145	0,273662
60,15	1,136	0,271511
65,12	1,141	0,272706
70,11	1,152	0,275335
75,06	1,166	0,278681
80,06	1,185	0,283222
85,02	1,202	0,287285
90,01	1,216	0,290631
95,00	1,226	0,293021
100,1	1,229	0,293738
105,1	1,227	0,29326
110,0	1,252	0,299235

Tabela G 2- Capacidade calorífica (c_p) do BMM.

T(°C)	C_p (J/gK)	C_p (Cal/g°C)
25,01	2,475	0,591539
30,01	2,913	0,696224
35,02	3,188	0,76195
40,09	3,365	0,804254
45,14	3,504	0,837476
50,00	3,565	0,852055
55,11	3,586	0,857075
55,40	1,855 ^a	0,443356 ^a
60,06	3,583	0,856358
60,40	1,964 ^a	0,469407 ^a
65,15	3,553	0,849187
65,40	1,988 ^a	0,475143 ^a
70,12	3,579	0,855402
70,40	1,876 ^a	0,448375 ^a
75,10	3,529	0,843451
75,40	2,044 ^a	0,488529 ^a
80,09	3,472	0,829828
80,40	2,029 ^a	0,484943 ^a
85,06	3,571	0,853489
85,40	2,047 ^a	0,489245 ^a
90,01	3,580	0,855641
90,40	2,135 ^a	0,510277 ^a
95,01	3,508	0,838432
95,40	2,215 ^a	0,529398 ^a
100,10	3,753	0,896989
100,40	2,143 ^a	0,512189 ^a
104,50	2,825	0,675191
105,40	2,203 ^a	0,526530 ^a

Ref: ^a Conceição, (2007)

Tabela G 3- Capacidade calorífica (c_p) da mistura B10.

T(°C)	C_p (J/gK)	C_p (Cal/g°C)
20,14	1,378	0,32935
25,00	1,408	0,33652
30,01	1,448	0,34608
35,05	1,490	0,356119
40,08	1,513	0,361616
45,09	1,502	0,358987
50,08	1,441	0,344407
55,14	1,389	0,331979
60,05	1,369	0,327199
65,16	1,365	0,326243
70,09	1,369	0,327199
75,06	1,377	0,329111
80,01	1,389	0,331979
85,13	1,398	0,33413
90,06	1,406	0,336042
95,10	1,405	0,335803
100,00	1,397	0,333891
105,00	1,369	0,327199
110,00	1,202	0,287285

Tabela G 4- Capacidade calorífica (c_p) da mistura B30.

T(°C)	C_p (J/gK)	C_p (Cal/g°C)
20,13	1,596	0,381453
25,07	2,461	0,588193
30,13	2,974	0,710803
35,08	3,259	0,778920
40,01	3,453	0,825287
45,05	3,566	0,852294
50,10	3,637	0,869264
55,11	3,666	0,876195
60,11	3,626	0,866635
65,13	3,553	0,849187
70,03	3,538	0,845602
75,01	3,470	0,829350
80,03	3,393	0,810946
85,01	3,465	0,828155
90,11	3,418	0,816922
95,10	3,317	0,792782

Tabela G 5- Capacidade calorífica (c_p) da mistura B50.

T(°C)	C_p (J/gK)	C_p (Cal/g°C)
20,11	1,103	0,263623
25,09	1,945	0,464866
30,10	2,425	0,579589
35,15	2,722	0,650574
40,08	2,937	0,701960
45,10	3,103	0,741635
50,00	3,176	0,759082
55,12	3,200	0,764818
60,08	3,192	0,762906
65,05	3,134	0,749044
70,04	3,159	0,755019
75,01	3,152	0,753346
80,02	3,126	0,747132

APÊNDICE H- CROMATOGRAMAS DO BIODIESEL DE SOJA E MAMONA

Biodiesel de soja

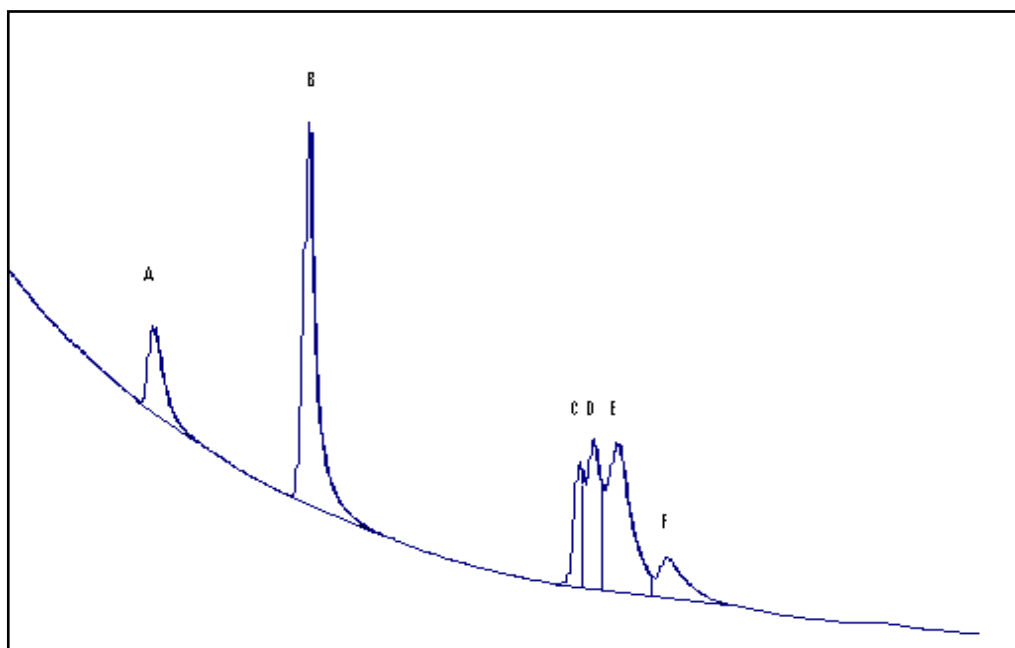


Figura 81- Cromatograma da amostra do biodiesel metílico de soja a uma concentração de 1000ppm. Identificação dos picos: A – metil palmitato, B – etil palmitato, C – metil linolenato, D - metil oleato, E – metil linoleato, F – metil estearato.

Tabela H 1- Área média (A) referente a duas injeções da amostra de biodiesel metílico de soja.

Composto	Área média	[] ppm	Percentual do composto na amostra
M. Palmitato	499156	119.5	11.07%
M. Linolenato	483431	80.10	7.42%
M. Oleato	787170	266.9	24.73%
M. Linoleato	1376622	588.9	54.56%
M. Estearato	410840	23.80	2.21%

Biodiesel de mamona

Apresenta-se em seguida o cromatograma do biodiesel metílico de mamona a uma concentração de 100 ppm.

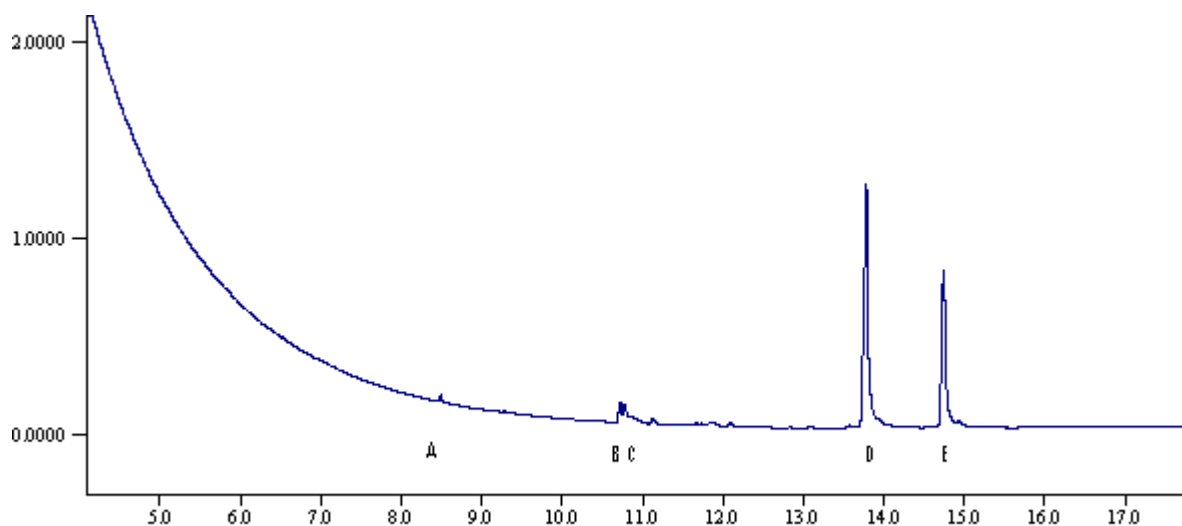


Figura 82- Cromatograma da amostra do biodiesel metílico de mamona a uma concentração de 100ppm. Identificação dos picos: A – metil palmitato, B – metil oleato, C – metil linoleato, D - metil ricinoleato, E – etil ricinoleato.

Tabela H 2- Fatores de resposta (FR) para cada composto da amostra padrão a uma concentração de (aproximadamente) 100ppm (A denota a área cromatográfica de cada composto).

Composto	[] ppm	A	FR
Metil palmitato	2	8293,00	1,0853
Metil linoleato	5	21683,00	1,1351
Metil oleato	5	30998,00	1,6227
Metil ricinoleato	88	332460,50	0,9889

Com os fatores de resposta calculados, procedeu-se à análise da amostra de biodiesel metílico de mamona diluída em n-heptano.

Tabela H 3- Área média (A) referente a duas injeções da amostra de biodiesel metílico (destilado) de mamona fornecida pelo Cenpes/Petrobras.

Composto	A (obtida)	[] ppm (calculada)
Etil ricinoleato (PI)	272643,50	50,00
Metil palmitato	8094,50	1,37
Metil linoleato	24087,00	3,89
Metil oleato	29006,00	3,28
Metil ricinoleato	467836,50	86,76