

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DALNI MALTA DO ESPIRITO SANTO FILHO

METROLOGIA APLICADA À ANÁLISE DE BIODIESEL

NITERÓI
2010

DALNI MALTA DO ESPIRITO SANTO FILHO

METROLOGIA APLICADA À ANÁLISE DE BIODIESEL

Tese de Doutorado apresentada no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor. Área de Concentração: Termociências

Orientador: Prof. Dr. ROBERTO GUIMARÃES PEREIRA

Niterói
2010

DALNI MALTA DO ESPIRITO SANTO FILHO

METROLOGIA APLICADA À ANÁLISE DE BIODIESEL

Tese submetida ao corpo docente da coordenação dos programas de pós-graduação de engenharia da universidade federal fluminense (PGMEC-UFF), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em ciências em engenharia mecânica.

BANCA EXAMINADORA

Prof. D.Sc. Roberto Guimarães Pereira - Orientador

PGMEC-UFF

Prof. Ednilton Tavares de Andrade, D.Sc.

PGMEC-UFF

Prof. Fabiana Rodrigues Leta, D.Sc.

PGMEC-UFF

Prof. Marcelo José Colaço, D.Sc.

Coppe/UFRJ

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.

IME

Niterói

2010

RESUMO

Nesta tese, foram apresentados estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade, realizados em amostras de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, tendo sido determinadas: a massa específica; a viscosidade e a tensão superficial em uma faixa extensa de temperaturas. Nos estudos de homogeneidade, várias amostras foram analisadas nas mesmas temperaturas, no menor intervalo de tempo possível, para se observar se o comportamento das grandezas estudadas manteve-se estável. Já nos estudos de estabilidade, as amostras foram medidas ao longo de um determinado tempo (pelo menos três meses, que é um tempo considerável em que se costuma armazenar um combustível) e estocadas em diferentes temperaturas, para que fossem simuladas diversas condições de estocagem e transporte do produto, de modo a observar se suas características se modificariam ao longo deste tempo. Também foi analisada a estabilidade de massa específica de biodiesel de canola transesterificado com metanol. Foram, também, caracterizados biodieseis de girassol, mamona, milho, soja e sebo bovino (todos em rota metflica), com relação à viscosidade e caracterizados biodieseis de canola (rota metflica) e de dendê (rota etflica), com relação à massa específica. Para todos esses estudos, foram elaborados gráficos com os dados obtidos com relação à temperatura e procurou-se encontrar qual o melhor modelo matemático para cada grandeza estudada. Foi apresentado um modelo polinomial para a análise de viscosidade e diversos modelos para outras grandezas. Todas as medições foram realizadas no Laboratório de Fluidos (Laflu) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro), o qual é responsável por prover a rastreabilidade no Brasil das grandezas acima mencionadas. Todos os equipamentos utilizados são padrões nacionais, ou seja, todos os resultados obtidos são, do ponto de vista metrológico, internacionalmente aceitos, uma vez que o Inmetro é signatário de acordos de reconhecimento mútuo com Institutos Nacionais de Metrologia do Mundo. Este estudo permite analisar a viabilidade, para essas grandezas, de se produzir um material de referência que possa servir especificamente para controle de qualidade de laboratórios que analisam viscosidade e massa específica de diversos tipos de biodiesel e para amostra de ensaio de proficiência.

Palavras-chave: Biodiesel. Metrologia. Massa específica. Tensão Superficial. Viscosidade. Caracterização. Homogeneidade. Estabilidade.

ABSTRACT

In this study were presented characterization, homogeneity and stability studies for several samples of tallow beef biodiesel, transesterified with ethanol, being determined: density, viscosity and surface tension in an extended range of temperatures. In homogeneity studies, several samples were analysed at the same temperatures, in the short time possible, to observe if the behavior of the quantities remain stable; In stability studies, the samples were measured during a long term time (at least three months, which is a satisfactory time to stock a fuel), and stocked in different temperatures, to simulate several conditions of stocking and transportation of the product and to observe if the characteristics of the samples become modified during this time. They were studied in three quantities: density, surface tension and viscosity. Were also analyzed the stability of canola biodiesel methyl ester. Considering viscosity, were studied the behaviors of sunflower, castor bean, corn, soy and beef tallow biodiesel (all of them methyl esters). Considering density, were also studied canola (methyl ester) and palm oil (ethyl ester). It was introduced a polynomial model for viscosity and some models for the other studied quantities. With the obtained data, there were elaborated some graphs in relation to temperature. All the measurements were done in the Fluids Laboratory (Laflu) of the Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro), which is the responsible for giving, in Brazil, the traceability of the above mentioned quantities. All the utilized equipments are national standards. The analysis of the obtained results concerning, first of all, the using of all the equipments calibrated, that means all of them were directly or indirectly used in key comparisons, that demonstrate the capability of Inmetro and of Brazil in those measurements. All the results are accepted (metrologically speaking), once Inmetro is a signatory of Mutual Recognized Agreement with other National Metrology Institutes around the world. This study was developed to analyse the possibility of using beef tallow biodiesel only as a quality control sample for the laboratories that perform measurements of the above quantities and for analysis in a proficiency test.

Keywords: Biodiesel. Metrology. Density. Surface Tension. Viscosity. Characterization. Homogeneity. Stability.

DEDICO ESTE TRABALHO

À minha esposa Andrea e minha filha Sabrina.

AGRADECIMENTOS

À direção do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial e a meu Chefe, José Carlos Valente de Oliveira, Chefe da Divisão de Metrologia Mecânica, por me darem a oportunidade de realizar esta pesquisa.

A todos os companheiros do Laboratório de Metrologia de Fluidos do Inmetro, José Júlio, Cláudio Roberto, José Renato, Luiz Fernando, Paulo Marteleto, Alex Pablo, Leandro, Thales, Felipe, Evelyn, Fernando e Cláudia (Lamas), pela grande ajuda e por várias contribuições.

A todas as estagiárias que me auxiliaram: Bianca Noval, Bianca Muniz, Denise, Marcele, Tairini e Tatiane.

Aos companheiros do Laboratório de Metrologia de Pressão Paulo Couto, Luiz Henrique, Leonardo e Jackson, aos do antigo Lamoc, Paulo Lyra e Athanagilde e ao colega Ithamar Rangel, do IME.

Ao Professor D.Sc. Roberto Guimarães Pereira, meu orientador, pelo auxílio na elaboração da pesquisa, sempre me dando bastante liberdade para conduzir os ensaios.

Aos Professores do PGMEC-UFF D.Sc. Fabiana Rodrigues Leta e D.Sc. Ednílton Tavares de Andrade, pelas várias sugestões durante o exame de qualificação, às quais me proporcionaram uma interessante mudança de abordagem na apresentação da tese.

Aos companheiros e professores D.Sc. Renata Martins Horta Borges e P.hD. Renato Reis Machado, pelas várias sugestões, que me auxiliaram na aprovação de vários artigos em periódicos e congressos nacionais e internacionais.

Aos professores da COPPE/UFRJ, P.hD. Gustavo César Rachid Bodstein e P.hD. Manuel Ernani de Carvalho Cruz e ao Professor Antônio Sérgio Netto Cardoso, da UERJ, que me deram uma boa base para poder elaborar esta pesquisa.

A todos que me auxiliaram em algum momento desta empreitada.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 MOTIVAÇÃO, p. 18

I.2 BIODIESEL, p. 22

I.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL , p. 24

I.4 PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE BIODIESEL, p.24

I.5 SEBO BOVINO, p. 26

I.6 MOTIVAÇÃO PARA ESTE ESTUDO, p. 26

I.7 APRESENTAÇÃO DA TESE, p. 27

I.8 PESQUISAS ACERCA DO ASSUNTO, p. 28

CAPÍTULO II

O BIODIESEL NO BRASIL

II.1 MARCOS DO DESENVOLVIMENTO DO BIODIESEL NO BRASIL, p. 33

II.2 PILARES DO PROGRAMA DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL NO BRASIL,
p.34

II.3 PROCESSOS TECNOLÓGICOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR
DE ÓLEOS VEGETAIS NOVOS OU RESIDUAIS OU GORDURAS ANIMAIS, p. 35

II.4 NORMAS, p. 36

II.4.1 II.4.1 Normas Brasileiras de Biodiesel, p. 37

II.5 RESOLUÇÃO N° 7 DA ANP – PARA CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL, p. 38

II.6 CONEXÃO ENTRE METROLOGIA E A RESOLUÇÃO ANP 7, p. 38

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

III.1 INTRODUÇÃO, p. 40

III.1.1 Local das Medições, p. 41

<u>III.1.2 Estudos de Caracterização</u>	p. 41
<u>III.1.3 Estudos de Homogeneidade</u>	p. 41
<u>III.1.4 Estudos de Estabilidade</u>	p. 42
III.2 METODOLOGIA DA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	p. 42
III.3 METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO, ESTABILIDADE E HOMOGENEIDADE DE MASSA ESPECÍFICA, VISCOSIDADE E TENSÃO SUPERFICIAL DE BIODIESEL DE SEBO BOVINO TRANSESTERIFICADO COM ETANOL – BASEADA NO <i>ISO GUIDE 35:2006</i>	p. 45
<u>III.3.1 Caracterização (método utilizado para as três grandezas)</u>	p. 45
<u>III.3.2 Homogeneidade (método utilizado para as três grandezas)</u>	p. 46
<u>III.3.3 Estabilidade de Massa Específica - Repetitividade a 4 °C</u>	p. 48
<u>III.3.4 Repetitividade de Massa Específica a 20 °C</u>	p. 49
<u>III.3.5 Repetitividade de Massa Específica a 45 °C</u>	p. 49
<u>III.3.6 Reprodutibilidade de Massa Específica – Longa Duração</u>	p. 50
<u>III.3.7 Estabilidade – Repetitividade de Viscosidade a 4 °C</u>	p. 50
<u>III.3.8 Estabilidade – Reprodutibilidade de Viscosidade a 45 °C – Ensaio de Curta Duração (ecd)</u>	p. 51
<u>III.3.9 Estabilidade – Reprodutibilidade de viscosidade a 20 °C – Ensaio de Longa Duração (ecd)</u>	p. 52
<u>III.3.10 Estabilidade Tensão Superficial - Repetitividade a 4 °C</u>	p. 52
<u>III.3.11 Repetitividade de Tensão Superficial a 20 °C</u>	p. 53
<u>III.3.12 Repetitividade de Tensão Superficial a 45 °C</u>	p. 53
<u>III.3.13 Reprodutibilidade de Massa Específica – Longa Duração</u>	p. 54
III.4 METODOLOGIA DA MEDIÇÃO DE MASSA ESPECÍFICA DO BIODIESEL DE SEBO BOVINO	p. 54
<u>III.4.1 Diagrama de Rastreabilidade</u>	p. 55
<u>III.4.2 Procedimento para Medição de Massa Específica de Biodiesel</u>	p. 58
<u>III.4.3 Caracterização da Massa Específica de Biodiesel de Sebo Bovino</u>	p. 58
<u>III.4.4 Importância da Elaboração de Uma Tabela de Massa Específica com Estimativa de Incerteza de Medição</u>	p. 59
<u>III.4.5 Densímetros Digitais</u>	p. 61

III.4.5.1 Utilização do Banho Termostático, p. 62

III.4.6 Procedimento de medição, p. 63

III.4.6.1 Condições ambientais (válidas também para viscosidade e tensão superficial), p. 63

III.4.6.2 Precauções, p. 64

III.4.6.3 Preparação, p. 64

III.4.6.4 Método de Medição, p. 65

III.4.7 Equações para Determinação da Massa Específica do Líquido, p. 65

III.4.8 Equação para determinação da massa específica do líquido corrigido no densímetro digital, p. 66

III.4.9 Fator F, p. 67

III.5 METODOLOGIA DA MEDIÇÃO DE VISCOSIDADE DO BODIESEL DE SEBO BOVINO, p. 67

III.5.1 Diagrama de Rastreabilidade de Viscosidade do Laflu, p. 69

III.5.1.1 Procedimento Para a Medição da Viscosidade do Biodiesel de Sebo Bovino, p. 73

III.5.1.1.1 Limpeza, p. 73

III.5.1.2 Procedimento de Enchimento do Viscosímetro, p. 73

III.5.1.3 Procedimentos de Medição, p. 75

III.5.1.4 Equações de Viscosidade, p. 76

III.5.1.4.1 Correção de Hagenbach, p. 76

III.5.1.4.2 Correção de Temperatura, p. 77

III.5.1.4.3 Correção da gravidade, p. 78

III.5.1.4.4 Correção da Tensão Superficial, p. 78

III.5.1.4.5 Correção do Erro de Inclinação, p. 78

III.5.1.4.6 Como Calcular os Resultados, p. 79

III.5.1.4.7 Equação Completa, p. 80

III.5.2 Importância da elaboração de uma tabela de viscosidade com estimativa de incerteza de medição, p. 80

III.6 METODOLOGIA DA MEDIÇÃO DE TENSÃO SUPERFICIAL DO BODIESEL DE SEBO BOVINO, p. 82

III.6.1 Tensão Superficial, p. 82

- III.6.2 Tensão Superficial Aparente, p. 82
- III.6.3 Fator de Correção (F) , p. 83
- III.6.4 Tensiômetro de Célula de Carga, p. 83
- III.6.5 Anel, p. 84
- III.6.6 Diagrama de Rastreabilidade de Tensão Superficial do Laflu, p. 84
- III.6.7 Importância da Elaboração de Uma Tabela de Tensão Superficial com Estimativa de Incerteza de Medição, p. 85
- III.6.8 Procedimentos, p. 87
- III.6.9 Preparação, p. 87
- III.6.10 Método de Medição, p. 87
- III.6.11 Equações, p. 92

CAPÍTULO IV

ESTIMATIVAS DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO

- IV.1 ETAPAS, p. 93
 - IV.1.1 Representação do Mensurando (Iso Gum 4.1, 2003), p. 93
 - IV.1.2 Incertezas Padrão tipo A (Iso Gum 4.2, 2003), p. 94
 - IV.1.3 Incertezas Padrão tipo B (Iso Gum 4.3, 2003), p. 94
 - IV.1.4 Incerteza Padrão Combinada (Iso Gum 5.1.2, 2003), p. 95
 - IV.1.5 Coeficientes de Sensibilidade (Iso Gum 5.1.3, 2003), p. 95
 - IV.1.6 Contribuição para Incerteza (Iso Gum 5.1.3, 2003), p. 96
 - IV.1.7 Graus de Liberdade Efetivos (Iso Gum 5.1.3, 2003), p. 96
 - IV.1.8 Fator de abrangência k (Iso Gum 6.2, 2003), p. 97
 - IV.1.9 Cálculo da Incerteza Expandida (Iso Gum 6.2, 2003), p. 98
 - IV.1.10 Declaração do Resultado de Medição (Iso Gum 7, 2003), p. 98
- IV.2 ESTIMATIVAS DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO DE VISCOSIDADE, p. 99
 - IV.2.1 Incerteza Padrão e Graus de Liberdade Relativos ao Tempo, p. 104
- IV.3 ESTIMATIVAS DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO DE MASSA ESPECÍFICA, p. 104
 - IV.3.1 Pesagem Hidrostática, p. 104
 - IV.3.2 Densímetro digital, p. 106
- IV.4 TENSÃO SUPERFICIAL, p. 108

IV.5 ESTABILIDADE, p. 110

IV.6 HOMOGENEIDADE, p. 112

CAPÍTULO V

ESTABELECIMENTO DE MODELOS MATEMÁTICOS PARA VISCOSIDADE, MASSA ESPECÍFICA E TENSÃO SUPERFICIAL DE BIODIESEL

V.1 INTRODUÇÃO, p.114

V.2 MODELOS DE VISCOSIDADE COM RELAÇÃO À TEMPERATURA, p.114

V.2.1 Equação de Vogel, p. 115

V.2.2 Equação de Walther-Ubbelohde, p. 116

V.2.3 Equação Polinomial de terceiro grau, p. 117

V.3 MODELO DE MASSA ESPECÍFICA COM RELAÇÃO À TEMPERATURA, p. 118

V.4 MODELO DE TENSÃO SUPERFICIAL COM RELAÇÃO À TEMPERATURA, p. 118

V.5 MODELO DE VISCOSIDADE PARA MISTURA DE ÓLEOS – EQUAÇÃO DE REFUTAS, p. 119

CAPÍTULO VI

ANÁLISE DOS RESULTADOS

IV.1 CARACTERIZAÇÃO - RESULTADOS DE MASSA ESPECÍFICA, p. 121

VI.2 CARACTERIZAÇÃO - RESULTADOS DE VISCOSIDADE, p. 126

VI.3 MODELOS DE VISCOSIDADE, p. 128

VI.4 CARACTERIZAÇÃO - RESULTADOS DE TENSÃO SUPERFICIAL, p. 135

VI.5 MODELOS DE TENSÃO SUPERFICIAL, p. 137

VI.6 HOMOGENEIDADE, p.147

VI.6.1 Cálculos de homogeneidade, p.152

VI.7 ESTABILIDADE, p. 155

VI.8 DECLARAÇÃO DOS RESULTADOS, p. 167

VI.9 CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS (*BLENDINGS*) DE BIODIESEL COM ÓLEO DIESEL, p. 169

VI.9.1 Massa Específica, p. 169

VI.9.2 Viscosidade, p. 173

VI.9.3 Tensão Superficial, p. 174

VI.10 OUTROS ESTUDOS, p. 175

VI.10.1 Viscosidade de Outros Tipos de Biodiesel, p. 175

VI.10.1.1 Equações de Vogel, p. 177

VI.10.1.2 Equações de Walther-Ubbelohde, p. 179

VI.10.1.3 Equações Polinomiais, p. 181

VI.10.1.4 Exemplo com todas as equações e análise de “blendings” utilizando-se Refutas, p. 183

VI.10.1.5 Massa Específica de Biodiesel de Canola, p. 186

VI.10.1.6 Caracterização de Massa Específica de Biodiesel de Canola e Análise de Modelos Matemáticos, p.190

CAPITULO VII

CONCLUSÕES, p. 192

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS, p. 197

APÊNDICE I, 12p, p. 209

APÊNDICE II, 9p, p. 221

APÊNDICE III, 3p, p. 230

APÊNDICE IV, 3p, p. 233

APÊNDICE V, 3p, p. 236

APÊNDICE VI, 41p, p. 239

APÊNDICE VII, 3p, p. 280

APÊNDICE VIII, 12p, p. 283

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Fig. 1 Dependência do Brasil com relação aos combustíveis, p. 19.
- Fig. 2 Matriz de combustíveis veiculares no Brasil no ano de 2005, p.20.
- Fig. 3 Matriz de combustíveis veiculares no Brasil no ano de 2008, p. 21.
- Fig. 4 Processo de transesterificação de biodiesel, p. 25.
- Fig. 5 Pilares da Produção de biodiesel no Brasil, p. 35.
- Fig. 6 Biodiesel de sebo transesterificado com etanol sendo posto na cuba, p. 43.
- Fig. 7 Biodiesel de sebo transesterificado com etanol sendo lacrado, p.44.
- Fig. 8 Biodiesel de sebo transesterificado com etanol sendo agitado, p. 44.
- Fig. 9 Diagrama de rastreabilidade de massa específica do Inmetro a partir de 2008, p. 57.
- Fig. 10 Foto do densímetro digital DA 310, utilizado no estudo, um dos padrões de trabalho de massa específica, p. 61.
- Fig. 11 Aspecto visual do biodiesel de sebo bovino em 12 °C – gelatinoso, p. 62.
- Fig. 12 Tubo em U do Densímetro Digital, p. 63.
- Fig. 13 Ilustração com alguns tipos de viscosímetros. Da esquerda para a direita, Zeith-Fuchs, Ubbelohde de fluxo reverso e Cannon-Fenske, p. 69.
- Fig. 14 Laflu – Diagrama de Rastreabilidade de Viscosidade, p. 70.
- Fig. 15 Diagrama esquemático de Viscosímetro do tipo Ubbelöhde, p. 71.
- Fig. 16 Tipos e faixas de medição de Viscosímetros Ubbelöhde, p. 72.
- Fig. 17 Viscosímetro do Tipo Ubbelöhde com biodiesel de sebo bovino, p. 74.
- Fig. 18 Bulbo de medição, p. 75.
- Fig. 19 Bulbo de medição com biodiesel, p. 76.
- Fig. 20 Tensiômetro Lauda TE-1, utilizado no estudo, p. 83.
- Fig. 21 Anel de quatro hastes e amostra de biodiesel de sebo bovino, p. 84.
- Fig. 22 Rastreabilidade de tensão superficial no Laflu, p. 85.
- Fig. 23 Amostra de biodiesel de sebo bovino sendo posta no “cadinho”, p. 88.

- Fig. 24 Fixação do cadinho na cuba do tensiômetro, p. 89.
- Fig. 25 Início da criação de uma lamela durante a medição de tensão superficial, p. 90.
- Fig. 26 Medição de biodiesel de sebo bovino pouco antes do rompimento da lamela, p. 91.
- Fig. 27 Variação de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, com relação à temperatura, p. 124.
- Fig. 28 Caracterização de biodiesel de sebo bovino, transesterificado com etanol, entre 20 °C e 100 °C, p. 130.
- Fig. 29 Comparação entre Vogel, Walther-Ubbelohde e Polinomial de terceiro grau entre 20 °C e 100 °C, para de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 134
- Fig. 30 Comportamento da tensão superficial do biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol utilizando-se um tensiômetro Krüss K100MK2, p. 139.
- Fig. 31 Comportamento da tensão superficial do biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, utilizando-se um Tensiômetro Lauda TE-1, p. 143.
- Fig. 32 Comparação dos resultados experimentais com os resultados dos modelos aplicados ao tensiômetro K100MK2, p. 145.
- Fig. 33 comparação dos resultados experimentais com os resultados dos modelos aplicados ao tensiômetro TE-1, p. 146.
- Fig. 34 Comparação dos resultados experimentais de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C, obtidos com os tensiômetros K100MK2 e TE-1, p. 147.
- Fig. 35 Resultados de homogeneidade de viscosidade do biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 40 °C, p. 149.
- Fig. 36 Resultados de homogeneidade de tensão superficial do biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C, p. 150.
- Fig. 37 Resultados de homogeneidade de massa específica do biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C, p. 151.
- Fig. 38 Resultados de estabilidade de viscosidade de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 40 °C, p. 158.
- Fig. 39 Resultados de estabilidade de de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C, p. 162.
- Fig. 40 Resultados de estabilidade de de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C, p. 165.
- Fig. 41 Comportamento de todas as misturas de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol com óleo diesel, p. 173.
- Fig. 42 Equação de Vogel aplicada aos biodieseis de rota metálica estudados e ao óleo

diesel, p. 178

- Fig. 43 Equação de Walther-Ubbelohde aplicada aos biodieseis de rota metílica estudados e ao óleo diesel, p. 180
- Fig. 44 Equação Polinomial de terceiro grau aplicada aos biodieseis de rota metílica estudados e ao óleo diesel, p. 182.
- Fig. 45 Todos os modelos aplicados ao biodiesel de mamona, p. 184.
- Fig. 46 Comportamento de massa específica de biodiesel de canola, em diferentes temperaturas, nos dias 0, 90 e 197, p. 189.
- Fig. 47 Comportamento de massa específica de biodiesel dendê transesterificado com etanol, em diferentes temperaturas, p. 191.

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1 - Consumo de combustíveis no Brasil em 2005 e 2008, p. 20.
- TABELA 2 - Variação percentual da matriz de combustíveis veiculares no Brasil em 2005 e 2008, p. 21.
- TABELA 3 - Porcentagem e quantidade de importação de óleo diesel no país entre 2004 e 2008, p. 22.
- TABELA 4 - Resolução Nº 7 da ANP, indicando as propriedades aceitas para massa específica e viscosidade de biodiesel, p.39.
- TABELA 5 - Fator de abrangência para 95,45%, p. 97.
- TABELA 6 - Melhor capacidade de medição de massa específica dos fluidos de calibração, p. 105.
- TABELA 7 - Resultados encontrados de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, desde 17 °C até 40 °C, p. 122.
- TABELA 8 - Variação de massa específica de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, grau a grau, p. 123.
- TABELA 9 - Resultado de estimativa de incerteza de medição de massa específica de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, para todas as temperaturas, p. 124.
- TABELA 10 - Cálculo da Incerteza de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 125.
- TABELA 11 - Declaração da Incerteza de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 125.
- TABELA 12 - Resultados Encontrados de viscosidade para biodiesel de sebo bovino, transesterificado com etanol, em uma faixa de medição de (20-100) T/(°C), p. 126.
- TABELA 13 - Grandezas de entrada utilizadas na estimativa de incerteza de medição de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol à temperatura de 40 °C. Amostra G22, p. 127.
- TABELA 14 - Resultado das Estimativas de Incerteza de Medição de Viscosidade de Biodiesel de Sebo Bovino transesterificado com etanol, p. 128.
- TABELA 15 - Equações de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol na faixa {20-40} T/(°C), p. 131.

- TABELA 16 - Resultados de todas as equações na faixa {20-100} $T/(^{\circ}C)$, em $mm^2 \cdot s^{-1}$, com seus respectivos erros relativos (cinza – valores experimentais em $mm^2 \cdot s^{-1}$; branco – valores calculados), p. 131.
- TABELA 17 - Resultados de viscosidade do biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol em todas as equações, para o pior caso, em, $mm^2 \cdot s^{-1}$, considerando erros relativos, p. 133.
- TABELA 18 - Resultados obtidos de tensão superficial, com o tensiômetro Krüss K100MK2, para o biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 136.
- TABELA 19 - Resultados de tensão superficial o biodiesel de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, obtidos com o tensiômetro TE-1, p. 137.
- TABELA 20 - Resultados de incerteza de medição de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, obtidos com o tensiômetro TE-1, p. 138.
- TABELA 21 - Resultados de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol medidos com um anel de platina-irídio em um tensiômetro K100MK2, comparados aos resultados encontrados por modelos matemáticos, p. 140.
- TABELA 22 - Resultados medidos com um anel de platina-irídio em um tensiômetro K100MK2 comparados aos resultados encontrados por modelos matemáticos, p. 141.
- TABELA 23 - Resultados de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol medidos com um anel de platina-irídio em um tensiômetro TE-1, comparados aos resultados encontrados por modelos matemáticos, p. 142.
- TABELA 24 - Resultados de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, medidos com um anel de platina-irídio em um tensiômetro TE-1, comparados aos resultados encontrados por modelos matemáticos, somando-se e subtraindo-se as incertezas de medição, p. 144.
- TABELA 25 - Resultados de homogeneidade de viscosidade de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 40 $^{\circ}C$, p. 148.
- TABELA 26 - Resultados de homogeneidade de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 $^{\circ}C$, p. 148.
- TABELA 27 - Resultados de homogeneidade de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 $^{\circ}C$, p. 151.
- TABELA 28 - Resultados de todas as medições de homogeneidade de viscosidade, em $mm^2 \cdot s^{-1}$, de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol a 40 $^{\circ}C$, p. 152.
- TABELA 29 - Resultados de todas as medições de homogeneidade de tensão superficial, em mNm^{-1} , de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 $^{\circ}C$, p. 154.
- TABELA 30 - Resultados de todas as medições homogeneidade de massa específica, em

$g.cm^{-3}$, de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C, p. 155.

- TABELA 31 - Estabilidade de Curta Duração (amostras armazenadas a 4 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 156.
- TABELA 32 - Estabilidade de Curta Duração (armazenadas a 45 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 156.
- TABELA 33 - Estabilidade de Longa Duração (armazenadas a 20 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 157.
- TABELA 34 - Todos os resultados de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol encontrados a 40 °C, p. 159
- TABELA 35 - Estabilidade de Curta Duração (amostras armazenadas a 4 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 160.
- TABELA 36 - Estabilidade de Curta Duração (amostras armazenadas a 45 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 161.
- TABELA 37 - Estabilidade de Curta Duração (amostras armazenadas a 20 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 161.
- TABELA 38 - Estabilidade de Longa Duração (armazenadas a 20 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 161.
- TABELA 39 - Todos os resultados de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C, p. 163.
- TABELA 40 - Estabilidade de Curta Duração (amostras armazenadas a 4 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 164.
- TABELA 41 - Estabilidade de Curta Duração (amostras armazenadas a 45 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 164.
- TABELA 42 - Estabilidade de Longa Duração (amostras armazenadas a 20 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 164.
- TABELA 43 - Todos os resultados de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C, p. 166.
- TABELA 44 - Resumo dos resultados de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol feitos a 20 °C, p. 167.
- TABELA 45 - Resumo dos resultados de viscosidade de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, feitos a 40 °C, p. 167.
- TABELA 46 - Resumo dos resultados de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol feitos a 20 °C, p. 168.
- TABELA 47 - Resultados de massa específica de óleo diesel e de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, p. 170.
- TABELA 48 - Resultados de B2, p. 170.
- TABELA 49 - Resultados de B5, p. 171.

- TABELA 50 - Resultados de B8, p. 171.
- TABELA 51 - Resultados de B10, p. 171.
- TABELA 52 - Resultados de B15, p. 172.
- TABELA 53 - Resultados de B20, p. 172.
- TABELA 54 - Resultados de B25, p. 172.
- TABELA 55 - Resultados de B2 até B25, p. 174.
- TABELA 56 - Resultados de tensão superficial de B2 até B25, medidos a 20 °C, p. 175.
- TABELA 57 - Viscosidade de outros tipos de biodiesel e óleos vegetais, p. 176
- TABELA 58 - Diferença de viscosidade de outros tipos de biodiesel e óleo diesel em diferentes temperaturas, p. 177.
- TABELA 59 - Equação de Vogel aplicada aos biodieseis e óleos vegetais estudados, p. 177.
- TABELA 60 - Equação de Walther-Ubbelohde aplicada aos biodieseis e óleos vegetais estudados, p. 179.
- TABELA 61 - Equação polinomial aplicada aos biodieseis e óleos vegetais estudados, p. 181.
- TABELA 62 - Equação de Refutas aplicada a biodiesel de mamona e misturas com óleo diesel, p. 185.
- TABELA 63 - Resultados de massa específica de biodiesel de canola transesterificado com metanol, p. 186.
- TABELA 64 - Medições de massa específica de biodiesel de canola transesterificado com metanol, em diferentes temperaturas, no dia 0, p. 187.
- TABELA 65 - Medições de de massa específica de biodiesel de canola transesterificado com metanol, em diferentes temperaturas, no dia 90, p. 187.
- TABELA 66 - Medições de massa específica de biodiesel de canola transesterificado com metanol, em diferentes temperaturas, no dia 197, p. 188.
- TABELA 67 - Medições massa específica de biodiesel de dendê transesterificado com etanol e modelos matemáticos, p. 190.
- TABELA 68 - Declaração dos resultados de massa específica de biodiesel de dendê transesterificado com etanol, p. 191.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 MOTIVAÇÃO

Com o aumento do valor do barril de petróleo e com o aumento da poluição no Planeta, os governos passaram a estimular formas alternativas de geração de energia. Há vários estudos voltados para as energias elétrica, solar, nuclear, nanotecnologia e biotecnologia.

Atualmente, a matriz energética da maioria dos países industrializados do mundo é baseada no petróleo. No entanto, a maior parte deste combustível pertence a um pequeno grupo de nações que, unidas, controlam a produção e os preços, deixando os países que não o tem dependentes.

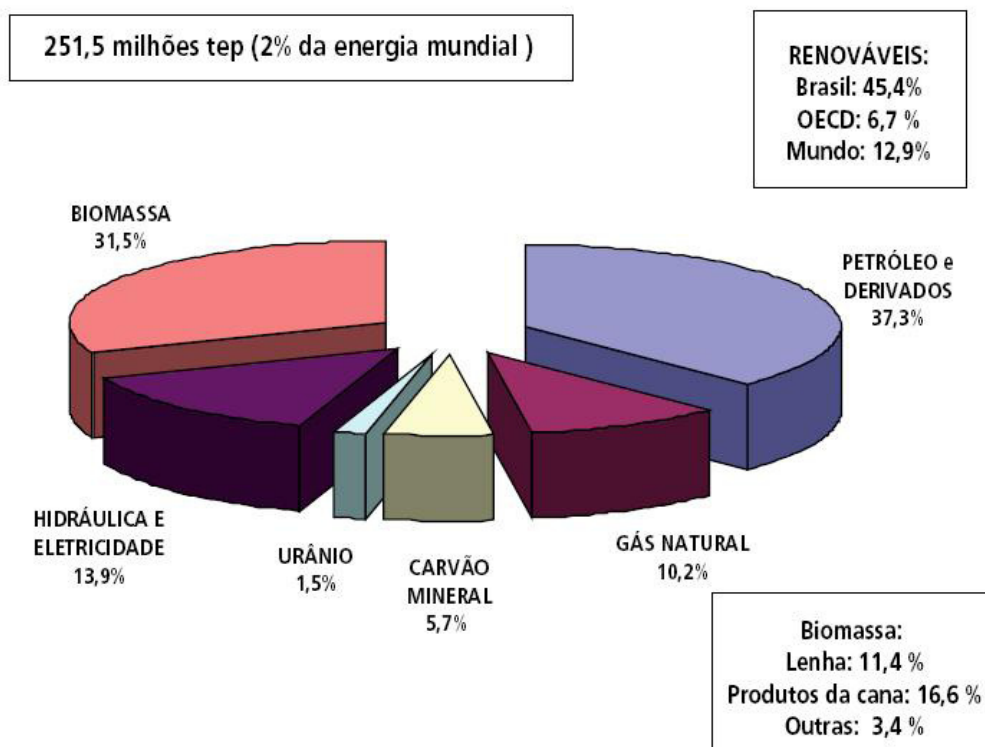
O Brasil, para diminuir a dependência do petróleo, tem adotado algumas medidas nos últimos trinta anos. Primeiramente, devido a grandes investimentos, tornou-se auto-suficiente em petróleo nos primeiros anos do século XXI. Além disso, desenvolveu carros (SANTO FILHO, 2006a) movidos a álcool hidratado, diminuindo em muito a emissão de gás carbônico na atmosfera. Nos dias atuais (junho de 2010), a gasolina brasileira apresenta uma mistura de 25% de álcool anidro, que aumenta a octanagem e diminui bastante a poluição, visto que é um substituto dos grandes poluentes MBTE e chumbo tetra-etila. Agora, no País, a maioria dos carros produzidos é do tipo “flex fuel” (Folha de São Paulo, 2007), ou seja, que funcionam tanto com álcool hidratado quanto com gasolina.

Infelizmente, se por um lado os carros movidos a álcool ou gasolina estão indo bem, as máquinas movidas a diesel vêm deixando a desejar. Aliás, o óleo diesel é um dos “vilões” da atual matriz energética do País, visto que é importado em grandes quantidades e é o mais consumido pelos veículos automotivos. Isto ocorre porque houve uma opção por parte do Brasil de se criar uma quantidade maior de refinarias que processem mais gasolina ao invés de óleo diesel. Logo, embora o Brasil informe que é auto-suficiente em petróleo,

não é em derivados. Atualmente o Brasil produz excesso de gasolina, que exporta, e importa óleo diesel.

Foram sugeridas, então, algumas idéias que estão sendo postas em prática para diminuir este problema de insuficiência de combustíveis. Uma delas é a de se produzir biodiesel, com o objetivo de se amortizar as importações desse combustível, entre outras.

A Fig. 1 (ALMEIDA, Ministério das Minas e Energia, MME, 2009. 11p. p4) mostra a dependência do Brasil com relação aos diversos tipos de fontes de energia utilizadas em 2008.



Fontes: ALMEIDA e MME 2009

Fig. 1: Dependência do Brasil com relação aos combustíveis.

A Tab. 1 mostra um comparativo entre os artigos apresentados pelo MME em 2005 (Ministério das Minas e Energia, MME, 2007) e em 2008 (MME, 2008 e MME, 2009). Esta se refere a estudos feitos pelo MME, que trabalha com a diretriz de que uma diversificada bolsa de combustíveis para um país acarreta em uma garantia contínua de suprimento e uma garantia melhor de escolha para o consumidor. Ou seja, dotados de carros capazes de operar com dois ou mais tipos de combustíveis, os consumidores

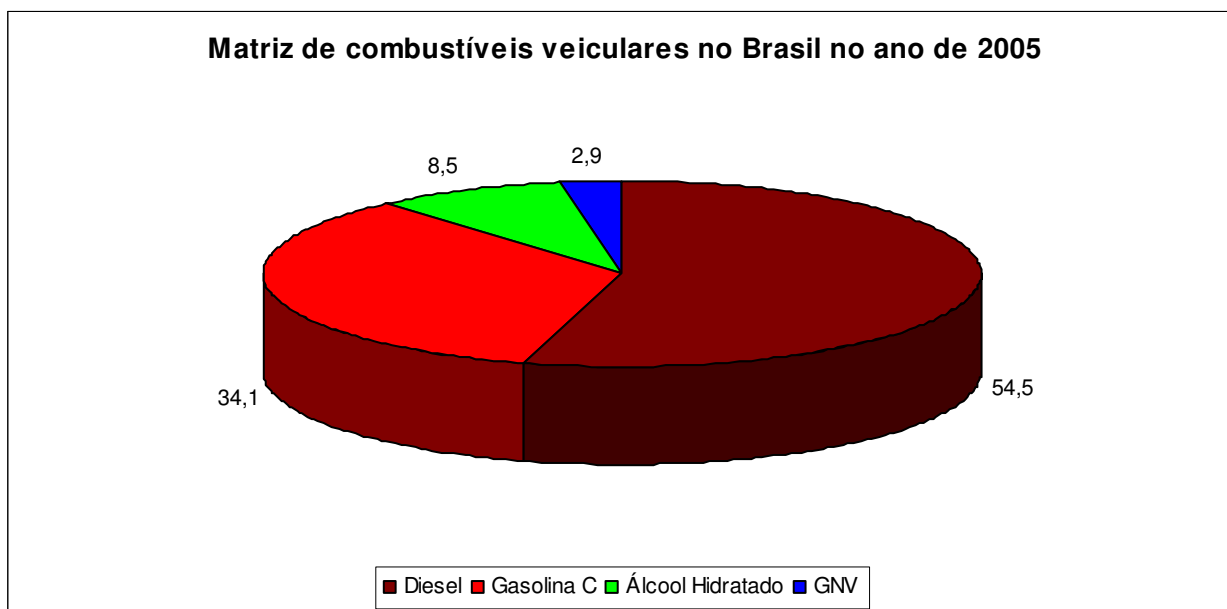
difficilmente terão problemas para abastecer seus carros, uma vez que as crises de combustíveis não costumam ocorrer todas de uma vez.

Tab. 1: Consumo de combustíveis no Brasil em 2005 e 2008

Ano	2005	2008
Derivados de petróleo (%)	38,4	37,3
Gás Natural (%)	9,3	10,2
Carvão Mineral (%)	6,4	5,7
Urânio (%)	1,2	1,5
Hidráulica e Eletricidade (%)	14,7	13,8
Biomassa (%)	30,0	31,5
Toneladas equivalentes de petróleo (tep) (%)	218,6	251,5
Energia renovável no Brasil (%)	45,0	45,4
Energia renovável no mundo (%)	14,0	12,9

Fontes: MME 2007 2008 e 2009

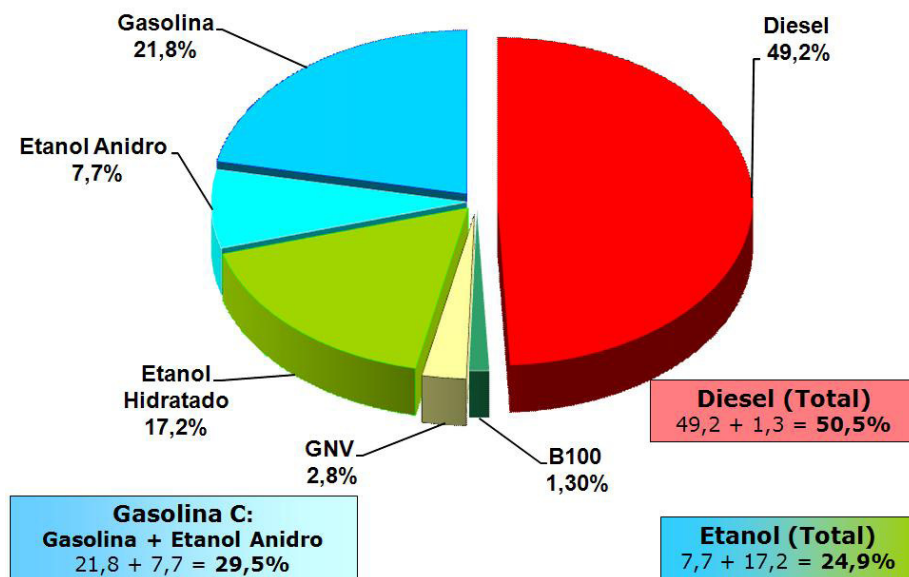
A Fig. 2 mostra a matriz de combustíveis veiculares no Brasil no ano de 2005. De 2005 para 2006 (MME, 2007), a quantidade de óleo diesel utilizada aumentou cerca de 0,5 %, ou seja, de 40.421 m³ para 40.628 m³.



Fonte: Baseada em RONDEAU, MME, 2006

Fig. 2: Matriz de combustíveis veiculares no Brasil no ano de 2005

A Fig. 3 mostra que houve significativa variação em três anos, passando a se observar a presença de biodiesel na matriz e a diminuição do consumo de óleo diesel.



Fonte: Resultados Preliminares do Balanço Energético, BEN 2008, MME, abril, 2009

Fig. 3: Matriz de combustíveis veiculares no Brasil no ano de 2008

Assim, a evolução do consumo de combustíveis de 2005 a 2008 é descrita na Tab. 2. Pode-se observar que a política com relação a biocombustíveis (álcool e biodiesel) começa a mostrar resultados.

Tab. 2: Variação percentual da matriz de combustíveis veiculares no Brasil em 2005 e 2008

Ano	2005	2008
Gasolina A (G)	29,8	21,8
Álcool Anidro (AEAC)	4,3	7,7
Gasolina C (G+ AEAC)	34,1	29,5
Álcool Hidratado (AEHC)	8,5	17,2
Álcool (AEAC +AEHC)	12,8	24,9
Gás Natural Veicular (GNV)	2,9	2,8
Óleo Diesel (OD)	54,5	49,2
Biodiesel (B)	-	1,3

Fonte: (Balanço Energético – BEN-MME, 2009)

Atualmente, o óleo diesel continua a ser importado em grandes quantidades, como mostrado na Tab. 3 (RONDEAU, 2006, Revista Biodieselbr, 2009 e MME, 2009). Ela mostra a dependência do País com relação às importações de óleo diesel, desde 2004 a

2008. Os grandes problemas com relação a combustíveis são, atualmente, o gás natural, do qual há uma grande dependência da Bolívia, que faz com que a Petrobrás invista bastante nas bacias de Santos e Campos, e o óleo diesel, que possui quantidades de importação quase sempre crescente. Com a entrada do biodiesel na matriz energética, esta dependência de importação começa a ser amortizada.

I.2 BIODIESEL

O biodiesel já não é apenas considerado um combustível puramente experimental. Ele já está em fase de comercialização. O interessante é que, desde 2006, aparece oficialmente (Tab. 3) a contabilização de adição de óleos vegetais (nos quais estão incluídos os vários tipos de biodiesel) ao diesel na matriz energética brasileira. Houve um salto de ZERO para 69 milhões de litros de 2005 para 2006.

Tab. 3: Porcentagem e quantidade de importação de óleo diesel no país entre 2004 e 2008.

*: valor estimado pelo MME.

Ano	diesel consumido importado	Quantidade importada / Quantidade Consumida (10 ³ m ³)	Quantidade Produzida de Biodiesel (10 ³ m ³)
2004	8,2 %	2695 / 32657	-
2005	9,1 %	2971 / 32382	-
2006	10,8 %	3545 / 32816	69
2007	14,6 %	5099 / 34836	379
2008	11,5 %	4943 / 43000*	1050

Fontes: MME 2007,2008 e 2009.

O biodiesel é uma das soluções imediatas mais atraentes para a diminuição, ou pelo menos a estagnação, das importações de óleo diesel. Enquanto motores elétricos e movidos utilizando energia eólica, solar e outras ainda não proporcionarem resultados imediatos tão bons quanto o petróleo, o biodiesel levará uma certa vantagem, pois não precisa haver uma radical modificação nos motores a diesel para que estes funcionem com boa eficiência.

Em 2009, estimava-se que o Brasil produziria $1720 \times 10^3 \text{ m}^3$ de biodiesel e consumiria cerca de 43.000 m^3 de óleo diesel, tendo uma economia anual de US\$ 939 milhões com importação de diesel (GRANOL, Biodieselbr, 2009). Com a crise mundial de 2009, a produção de biodiesel foi de cerca de $1450 \times 10^3 \text{ m}^3$ de litros (MME, 2009).

A partir de janeiro de 2013, por força de lei (lei 11.097/2005), 5% de biodiesel, a chamada B5, devem, obrigatoriamente, ser misturados ao óleo diesel. No entanto, o Governo Federal já antecipou em 3 anos este objetivo, devido ao grande aumento do consumo de diesel entre 2006 e 2007 (Tab. 3), o que já se traduziu em uma diminuição significativa da porcentagem de diesel importado em 2008. A partir de janeiro de 2010, o combustível que abastece os automóveis movidos a óleo diesel já possui esta mistura. Com isso, a expectativa do Ministério da Agricultura é de que, com o aumento no percentual de mistura, o consumo de biodiesel chegue a $2,4 \times 10^6 \text{ m}^3$ de litros em 2010 (Diesel, Biodieselbr, 2010). Isto significa que, aos níveis de hoje, o biodiesel entraria com cerca de 5,5 % do mercado (uma economia muito grande para o País, bem como uma razoável diminuição de poluição), considerando-se que não ocorra alteração do consumo.

A produção destes combustíveis, derivados de plantas oleaginosas e gorduras animais, é muito importante, pois diminui a poluição e aumenta as reservas econômico-financeiras do País. Ela diminui ou estabiliza a importação de diesel, e gera empregos, através da criação de usinas processadoras deste combustível e da inclusão social, uma vez que famílias que plantam oleaginosas para fazer biodiesel têm um aumento de renda quando vendem esta produção para usinas. A produção de biodiesel contribui para reduzir o déficit comercial, possibilitando com que ocorra uma menor dependência de produtos do exterior e uma maior garantia de suprimento de combustível.

O alto preço do petróleo fez com que estes combustíveis passassem a ser economicamente viáveis. Embora, ao serem utilizados no motor, sua queima gere poluição similar ao do óleo diesel, são combustíveis considerados menos poluentes, pois uns são oriundos de plantas oleaginosas, que sequestram carbono e outros são oriundos do sebo. O sebo bovino é uma matéria-prima que, apesar de poluente, pode ser utilizada para fazer sabonetes ou pode ser (da mesma forma que os óleos vegetais), mediante processo de transesterificação com com etanol ou etanol, utilizada para se fazer combustível, ao invés

de ser lançada na natureza. Além disso, são de origem renovável, ao contrário do petróleo. Enquanto houver locais para se plantar e abatedouros, esta energia pode ser aproveitada.

Têm-se feito há cerca de 20 anos várias pesquisas relativas a biodiesel. As pesquisas são mais ou menos intensas de acordo com a variação dos preços do petróleo. Isto ocorre pois, quando o barril de petróleo passa a custar pouco mais de 60 dólares, o biodiesel fica economicamente viável para a maioria das oleaginosas. Há cerca de quatro anos os valores do petróleo estão muito altos, e este fator aumentou bastante as pesquisas e os incentivos a estas pesquisas. Atualmente (janeiro de 2010) o barril de petróleo está custando cerca de 80 dólares.

I.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O maior produtor mundial de biodiesel é a Alemanha, com cerca 40% da produção da União Européia. Somente ela oferta o biodiesel B100 (100% puro), para o consumidor (REVISTA BIODIESELBR, 2007), para seja utilizado de forma pura ou misturado ao óleo diesel.

A principal matéria-prima utilizada para o processamento de biodiesel europeu é a colza (a canola é uma variação da colza). No ano de 2005 houve um aumento significativo de pelo menos mais de 10 países europeus ofertando biodiesel em diversas escalas.

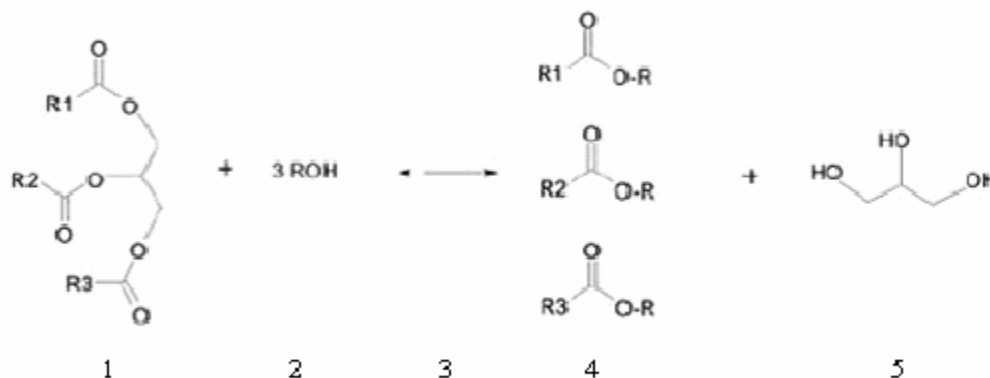
Os EUA produziram em 2006 cerca de $3,3 \times 10^6$ m³, e têm como objetivo conseguir um aumento significativo da sua produção. Para isso, eles pretendem construir ou expandir muitas plantas e atingir por volta de $6,5 \times 10^6$ m³, ou seja, um aumento de quase 100% com relação a 2006. A produção de biodiesel nos EUA é feita principalmente com o óleo de soja.

I.4 PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE BIODIESEL

A idéia de se utilizar biodiesel em um motor parte do pressuposto de que as características destes fluidos são muito semelhantes às do óleo diesel. Isto porque, ao se fazer o processo de transesterificação de um óleo de oleaginosa ou de um óleo de gordura animal, a cadeia de carbonos é quebrada (Fig. 4) e diminui para um número semelhante à do óleo diesel. Sendo assim, é de se inferir que o comportamento destes novos

combustíveis seja semelhante ao do óleo diesel com relação às suas propriedades como substitutos do óleo diesel em um motor.

O biodiesel pode ser considerado de rota metálica ou etílica, dependendo do álcool que, em presença de um catalisador, proporciona a reação que produzirá o biodiesel e glicerina.



Fonte: Baseada em Lôbo, Ferreira e da Cruz, 2009

Fig. 4: processo de transesterificação de biodiesel

Sendo:

- 1: Triglicerídeos (óleos vegetais ou gorduras animais);
- 2: Metanol ou etanol;
- 3: Catalisador (geralmente hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio);
- 4: Éster metílico ou etílico (é o biodiesel);
- 5: Glicerina.

Porém, isso deve ser comprovado para cada biodiesel. De acordo com a resolução ANP 7 de 2008 (ver II.5), existem vinte e sete ensaios que devem ser feitos para se considerar um biodiesel apto a ser utilizado em um motor. Este estudo procura comprovar experimentalmente e numericamente isso.

O biodiesel estar apto a ser utilizado em um motor, significa dizer, em teoria, que não há necessidades de se modificar a estrutura do automóvel ou caminhão que o utilizará.

Porém, existem alguns tipos de biodiesel, como serão mostrados no capítulo VI, que não podem ser utilizados em um motor, sem ser misturados ao óleo diesel, pelos mais variados motivos.

A especificação não considera uma grandeza bastante importante, a tensão superficial. Esta desconsideração pode até partir do pressuposto de que óleos normalmente possuem tensão superficial em torno de 30 mN/m. Porém, existem no Brasil várias possibilidades de produção de biodiesel, e suas tensões superficiais devem ser comprovadas. No capítulo VI e no apêndice VI são mostrados alguns resultados de tensão superficial estudados a 20 °C e 40 °C.

I.5 SEBO BOVINO

Com uma grande oferta disponível no país, o sebo bovino é uma das matérias-primas mais interessantes para a produção do biodiesel atualmente. Isso se dá porque ele possui um dos menores preços por tonelada. O preço do sebo bovino é da ordem de R\$ 1400,00 (VERDANA, 2007) por tonelada no mercado.

A oferta desse produto no país é estimada em torno de 600 mil toneladas por ano. O sebo bovino é um resíduo gorduroso constituído por triglicerídeos, e possui na sua composição principalmente os ácidos palmítico (30%), esteárico (20-25%) e oléico (45%).

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicéridicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. As empresas que produzem biodiesel normalmente exigem de seus fornecedores o sebo nas condições ideais para a fabricação de biodiesel, os tratamentos físico-químicos são realizados em graxarias.

É importante observar algumas características do produto: O sebo para ser utilizado na produção de biodiesel deve estar líquido. O ponto de congelamento do sebo puro é de aproximadamente 12 °C. Por isso, para tornar o processo mais acessível, alguns produtores fazem uma mistura com óleo de soja. Um processo misto com 30% de óleo de soja, por exemplo, tem a redução do ponto de congelamento para 6 °C.

I.6 MOTIVAÇÃO PARA ESTE ESTUDO

A maior relevância deste estudo é com relação à Metrologia. Não se tem conhecimento de dados que considerem a estimativa de incerteza de medição, com relação à caracterização de massa específica, viscosidade e tensão superficial, com relação à temperatura, de biodiesel de sebo bovino, bem como de outros tipos de biodiesel. Esses dados seriam bastante úteis em transações comerciais.

É importante se dar um tratamento metrológico a estas medições. Essa pesquisa está foi realizada no Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro), que é o responsável por dar rastreabilidade à maioria das grandezas no Brasil, dentre elas, massa específica (LOREFICE, 2010), viscosidade (NORM, 2004) e tensão superficial, que foram objeto deste estudo. O Inmetro é o Instituto Brasileiro signatário dos acordos de reconhecimento mútuo (MRAs) com os outros Institutos Nacionais de Metrologia (INMs) do mundo. Com relação aos MRAs (*International Committee for Weights and Measures*, CIPM,1999), todos os Laboratórios Nacionais signatários deste acordo reconhecem reciprocamente a validade dos certificados de calibração e de medição emitidos para as grandezas, domínios e incertezas de medição, que estão mencionadas em um arquivo do BIPM denominado Apêndice C (KCDB, 2007).

A competência do Inmetro é comprovada por intercomparações internacionais, que significa dizer que periodicamente o Inmetro participa de comparações com outros INMs nas grandezas acima mencionadas. Assim, todos os resultados são aceitos nacional e internacionalmente.

Segundo conhecimento do autor, ainda não há estudos que considerem a homogeneidade (ISO GUIDE 35, 2006) e a estabilidade (ISO GUIDE 35, 2006) desse combustível. É importante estudar a degradação dele com relação a essas grandezas.

I.7 APRESENTAÇÃO DA TESE

Esta tese é apresentada em 7 capítulos e 8 apêndices. O Capítulo I menciona a matriz energética brasileira, onde o biodiesel se insere nesta matriz, a produção e utilização de biodiesel de sebo bovino (o mais utilizado neste estudo), a motivação para se realizar este estudo e pesquisas feitas acerca do assunto; o Capítulo II apresenta o tratamento dado ao biodiesel no Brasil, inclusive por parte do Governo Federal (as Normas utilizadas para análise deste combustível e a Resolução Brasileira de análise de biodiesel); o Capítulo III

mostra a metodologia de medição das amostras de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, além dos equipamentos utilizados para a medição das três grandezas estudadas e explicações acerca de caracterização, homogeneidade e estabilidade. Além disso, são mostrados os diagramas de rastreabilidade e explicado o porquê da ênfase em metrologia. Os Apêndices V (tensão aparente) e VIII (normas, guias e termos metrológicos relevantes) são complementos deste capítulo; no Capítulo IV são apresentadas e discutidas as estimativas de incerteza de medição, de forma geral e de forma específica para as três grandezas estudadas; no Capítulo V são apresentados os modelos matemáticos de massa específica, tensão superficial e viscosidade estudados. Um complemento deste Capítulo é apresentado no Apêndice III (Aplicação do método de mínimos quadrados). No Capítulo VI são apresentados os resultados obtidos com o biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol nas três grandezas, resultados de viscosidade para vários tipos de biodiesel transesterificados com metanol e de massa específica para biodiesel de canola em rota metílica (estudado em 197 dias) e de massa específica para biodiesel de dendê (rota etílica) caracterizado entre 20 °C e 60 °C. Outros resultados também são mostrados nos Apêndices I (Utilização de picnômetro para determinação de massa específica de biodiesel), II (Resultados de outros fluidos estudados), IV (exemplo de cálculo de massa específica), VI (estudo de biodiesel B-50) e VII (estudo de massa específica para amostras abertas).

I.8 PESQUISAS ACERCA DO ASSUNTO

Até o presente momento (janeiro de 2010), não há muitas pesquisas acerca de biodiesel de sebo bovino, transesterificado com etanol, com as propriedades e faixas de medição que serão mostradas neste estudo.

Abaixo são mostradas várias pesquisas acerca de biodiesel, principalmente sobre biodiesel de sebo bovino.

Zheng , DaNan e Milford (1995) fizeram uma esterificação de sebo bovino com metanol e determinaram a presença de mono, di e triglicerídeos neste biodiesel formado utilizando cromatografia. Chegaram à conclusão de que a energia deste combustível metílico é cerca de 12% inferior à do óleo diesel, e que esta decresce quando este

combustível é misturado com etanol. As misturas de etanol com o biodiesel variaram de zero até 45% de etanol.

Muniyappa, Brammer, e Nouredini (1996) avaliaram algumas propriedades do biodiesel de sebo bovino esterificado, utilizando a rota metílica, ou seja, transesterificado com metanol. Foram elas massa específica a 40 °C (0,856 a 0,859 g / mL), ponto de névoa entre 10 °C e 12 °C e viscosidade entre 3,75 e 3,79 cP a 40 °C.

Fangrui, Davis e Milford (1999) estudaram a possibilidade de usar NaOH como catalisador, para auxiliar na mistura de sebo bovino com metanol durante a transesterificação, uma vez que, sem um catalisador, metanol e sebo não se misturam. Concluíram que pequenas gotas de NaOH-MeOH em biodiesel de sebo bovino resultam em uma reação mais rápida de transesterificação e em uma emulsão estável.

Goodrum et al. (2002) mostraram um estudo reológico de gorduras animais (dentre elas o sebo bovino), misturadas à proporção de 30% com óleo diesel, entre 55,4 °C e 85 °C além de dados com as variações de massa específica com relação à temperatura, entre 40 °C e 85 °C.

Schenkel et al. (2004) analisaram a tensão superficial dinâmica em biodiesel utilizando um equipamento que mede a máxima pressão da bolha (a pressão máxima medida em um tensiômetro, equipamento destinado a medir tensão superficial, antes de a bolha estourar). Foram medidos B20, B50, B80, B100 e óleo diesel, a 10 °C, 25 °C e 40 °C. Este biodiesel é transesterificado com metanol.

Blangino e Romano (2004) mostram os resultados de cálculos teóricos para estimar a massa específica tensão superficial e pressão de vapor de um biocombustível para uma ampla faixa de temperatura (desde a ambiente até a crítica). Foram comparados valores experimentais do biodiesel produzido pela equipe com valores teóricos.

Kerihuel et al. (2005) apresentaram uma análise detalhada em diferentes propriedades de dois tipos de gorduras animais e seu potencial de uso em motores. Inicialmente, analisaram experimentalmente algumas propriedades físicas e químicas destes

fluidos. Então, utilizaram essas gorduras animais para fazer uma emulsão com metanol e água, para ser usada em um motor.

Kumar et al. (2005) mostraram o efeito da temperatura do combustível (no caso, gordura animal pré-aquecida) em bicos injetores nas temperaturas de 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C. Este estudo foi conduzido desta forma, pois sabe-se que a gordura animal em baixa temperatura ocasiona um atraso na ignição e na duração da combustão, com relação ao diesel. Concluíram que biodiesel de gordura animal pré-aquecida pode ser usada em motores diesel para reduzir fumaça e emissão de monóxido de carbono, sem causar maiores problemas ao desempenho do motor.

Kerihuel et al. (2006) também utilizaram gorduras animais para fazer uma emulsão com etanol e água, para ser usada em um motor. Concluíram que a melhor emulsão é composta por 36,4% de etanol, 10% de água, 50% de gorduras animais e 3,6% de um composto chamado SPAN 83, pois este pode ser usado como surfactante devido a seu poder de formar emulsões estáveis de gorduras animais.

Richard e Schrock (2006) estudaram a disponibilidade, eficiência energética e aspectos econômicos de conversão de sebo bovino em biodiesel.

Doll et al. (2007) fizeram um estudo de tensão superficial de vários ésteres e compararam suas temperaturas entre 25 °C e 60 °C. Concluíram que, com relação à tensão superficial, ésteres metílicos de soja possuem tensões superficiais que os tornam bons candidatos a serem substitutos do óleo diesel.

Rodrigues et al. (2008) mostraram um estudo sobre viscosidade de biodiesel de soja, na qual a amostra foi medida utilizando-se um viscosímetro capilar, padrão nacional de referência de viscosidade do Brasil. Neste estudo, foi mostrado que, embora se saiba que a variação de viscosidade com temperatura costuma ser representada com modelos logarítmicos ou exponenciais, na faixa de temperatura estudada (20 °C a 40 °C), um modelo polinomial de terceiro grau também pode ser utilizado.

Lima et al. (2008) utilizaram um picnômetro do tipo gay-lussac para realizar a medição de massa específica de biodiesel de sebo bovino B100, transesterificado com etanol, em cinco temperaturas diferentes e a partir destes dados obtidos, apresentaram uma curva de massa específica com relação à temperatura, com estimativas de incerteza de medição.

Barbosa et al. (2009) mostraram um estudo sobre viscosidade de biodiesel de soja, na qual a amostra foi medida utilizando-se um viscosímetro capilar, padrão nacional de referência de viscosidade do Brasil. Neste estudo, foi mostrado que, embora se saiba que a variação de viscosidade com temperatura costuma ser representada com modelos logarítmicos ou exponenciais, na faixa de temperatura estudada (20 °C a 40 °C), um modelo polinomial de terceiro grau também pode ser utilizado.

Santo Filho et al. (2009) elaboraram curvas de comportamento de biodieseis de soja e girassol, transesterificados com metanol, com relação à temperatura, entre 20 °C e 40 °C. Estas foram elaboradas com a utilização de instrumentos do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro), e podem vir a ser bastante úteis se forem utilizadas em transações comerciais.

Santo Filho et al. (2010a) elaboraram várias curvas de comportamento de diversos tipos de biodiesel, dentre eles o de sebo bovino, com relação à temperatura, entre 20 °C e 40 °C. Estas foram elaboradas com a utilização de instrumentos do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro), e podem vir a ser bastante úteis se forem utilizadas em transações comerciais.

Santo Filho et al. (2010b) mostraram um estudo de caracterização, homogeneidade e estabilidade de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, indicando que é possível utilizar este combustível como um material de referência para controle interno das medições de viscosidade nos laboratórios que fazem análise de biocombustíveis e que, além disso, este fluido pode ser utilizado em ensaios de proficiência desta grandeza. Foi mostrado também que este fluido não serve para calibração de viscosímetros capilares.

Lima et al. (2010) mostraram que é possível se utilizar tanto um picnômetro (desde que sejam tomados alguns procedimentos especiais) quanto um densímetro digital para que sejam obtidos resultados de massa específica de biodiesel que estejam de acordo com as normas existentes.

CAPÍTULO II

O BIODIESEL NO BRASIL

II.1 MARCOS DO DESENVOLVIMENTO DO BIODIESEL NO BRASIL

Um dos grandes problemas encontrados na produção do biodiesel é a demora, por parte do Governo Federal e dos Estados, de agir no sentido de agilizar alguns passos que esbarram na burocracia. Devem estar claramente definidas as normas nacionais de biodiesel, os regulamentos e os tributos a serem cobrados.

Abaixo seguem alguns marcos históricos do desenvolvimento do biodiesel no Brasil.

- 1980 - foi registrada a primeira patente de biodiesel no Brasil, pelo Dr. Expedito Parente.
- 1998 - setores de Pesquisa e Desenvolvimento no Brasil retomam as pesquisas sobre o Biodiesel.
- 2003 - DECRETO do Governo Federal Institui a Comissão Executiva Interministerial (CEI) e o Grupo Gestor (GG) os encarregados da implantação das ações para a produção e uso de biodiesel no Brasil (RODRIGUES, 2006).
- Em 06/12/2004 - lançado o Programa de Produção e Uso do Biodiesel, com um Marco regulatório e Metas Físicas a serem alcançadas (PNPB, 2004).
- Em 13/01/2005 - homologada a Lei 11.097, que introduz o biodiesel na matriz energética brasileira, define biodiesel, fala das atribuições da ANP e fixa em 5% (cinco por cento), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional.
- Em 18/05/2005 - homologada a Lei 11.116, que trata do registro especial que deve ter o produtor ou importador de biodiesel e estipula a incidência de PIS e COFINS para eles.

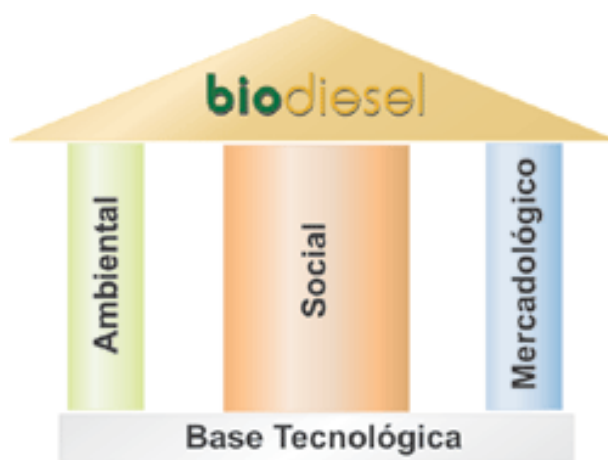
- Em 05 de julho de 2005 - o MDA publicou a Instrução Normativa número 1, criando o Selo Combustível Social.
- Em 30 de Setembro de 2005 - o MDA publicou a Instrução Normativa número 02 para projetos de biodiesel com perspectivas de consolidarem-se como empreendimentos aptos ao selo combustível social.
- Em 21/11/2005 - homologada a lei 11.196, que altera a CIDE - Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico, criada na Lei nº 10.336, de 19 de dezembro de 2001. Esta alteração faz com que a CIDE não incida sobre biodiesel.
- Em 31/10/2006 - o Conselho Nacional de Política Fazendária – CONFAZ, publica o CONVÊNIO ICMS 113/06, que reduz a alíquota de biodiesel B100 de 18% para 12%.
- Em 04/10/2007 - publicada a portaria 284/2007, que estabelece diretrizes específicas para os Leilões de Compra de Biodiesel, a serem promovidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP.
- Em 29/10/2007 - publicada a portaria 301/2007, que altera o art. 1º da Portaria MME nº 284, de 4 de outubro de 2007, o qual estabelece diretrizes específicas para os Leilões de Compra de Biodiesel, a serem promovidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP.
- Em 29/3/2008 - publicada a Resolução ANP nº 7, que indica vinte e sete testes necessários para se caracterizar o biodiesel B100.
- Em 01/7/2008 - o óleo diesel passa a ter obrigatoriamente a adição de 3% de biodiesel.
- Em 01/7/2009 - o óleo diesel passa a ter obrigatoriamente a adição de 4% de biodiesel.
- Em 01/01/2010 - o óleo diesel passa a ter obrigatoriamente a adição de 5% de biodiesel.

II.2 PILARES DO PROGRAMA DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL NO BRASIL

A Fig. 5 mostra a importância que o Governo Federal está dando à produção de biodiesel no País.

Os pilares do programa de produção e uso do biodiesel no Brasil são:

- Social: aumentar a inclusão social das famílias mais pobres do interior do Brasil, por intermédio da agricultura familiar, através da plantação de oleaginosas que possam se “transformar” em biodiesel;
- Ambiental: diminuir a emissão de gases tóxicos, sequestrar carbono;
- Mercadológico: fornecer um combustível que possibilite a diminuição de importação de óleo diesel, a diminuição da dependência do petróleo.



Fonte:PNPB,2004

Fig. 5: Pilares da Produção de biodiesel no Brasil.

II.3 PROCESSOS TECNOLÓGICOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS NOVOS OU RESIDUAIS OU GORDURAS ANIMAIS

Os principais processos tecnológicos para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais ou gorduras animais são:

- transesterificação alcoólica por via catalítica ácida, básica ou enzimática;
- esterificação direta;
- craqueamento catalítico ou térmico.

A utilização de óleos ou insumos residuais deve ser enquadrada com dois enfoques:

- para demonstração e afirmação nacional da capacidade de propor tecnologias sustentáveis, onde o éster seria agregado à produção industrial de base de biodiesel

- para redução de impactos ambientais e humanos gerados pelo despejo não regulado desses rejeitos.

Estimava-se que a partir de 2008, com a obrigatoriedade da mistura de biodiesel em óleo diesel, ocorreria um aumento bastante considerável nos investimentos por unidade de produção de biodiesel, o que faria com que a produção aumentasse cerca de três vezes em comparação à produção de 2007. Isso de fato, ocorreu, como mostrado na Tab. 2.

II.4 NORMAS

Normas são documentos que têm como objetivo a padronização de produtos ou procedimentos (SANTO FILHO e LOUREIRO, 2006). Quando isso ocorre, existe uma maior possibilidade de ser promovida uma competitividade mais justa, a preservação do meio ambiente, uma maior promoção ao consumidor e uma maior diminuição de barreiras técnicas, entre outros. A normalização possibilita que seja elevada a qualidade de produtos e de serviços oferecidos. Com a criação de uma norma, o conhecimento tecnológico é compartilhado.

Para se criar uma norma, deve haver o interesse de vários setores da sociedade por determinado assunto. Estes interessados podem vir a ser técnicos, pesquisadores, consumidores, o Governo Federal, e quaisquer outros interessados. As normas podem ser Internacionais, Regionais, Nacionais e Empresariais.

Estes setores devem então fazer uma manifestação formal de interesse, para que seja criada uma norma, apresentando várias justificativas para a existência dela, à Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que é reconhecida pelo Governo Brasileiro como o único fórum nacional de normalização. A ABNT possui vários comitês de estudos, formados por pessoas de vários segmentos da sociedade. Este comitê de estudos elabora um projeto de norma, que fica submetido à consulta pública durante um tempo. Durante este tempo a sociedade pode se manifestar a respeito do projeto de norma, sugerindo modificações. Após a análise destas sugestões, a norma é homologada. É importante salientar que a utilização de normas é de caráter voluntário.

II.4.1 Normas Brasileiras de Biodiesel

As normas utilizadas no Brasil, com relação ao biodiesel, costumam ser as Normas ASTM que são usadas para o óleo diesel do tipo 2 (diesel 1 é combustível de aviação, diesel 2 é combustível automotivo e diesel 3 é combustível para embarcações). A norma de massa específica que analisa o diesel e, por conseguinte, o biodiesel, é a NBR 14065:2006, e a norma brasileira que analisa a viscosidade é a NBR 10441:2007. Não existem, até o presente momento, normas criadas no Brasil específicas para as características das oleaginosas e das gorduras animais para utilização de biodiesel. Isso pode se dever ao fato de o Brasil possuir uma dimensão continental, com vários tipos diferentes de climas, o que dificulta que somente um tipo de oleaginosa seja utilizado com sucesso na produção de biodiesel. Isso dificulta no que diz respeito à criação de normas, uma vez que parece bastante razoável que sejam criadas várias normas regionais de plantio de oleaginosas e produção de biodiesel dos mais diferentes tipos (sejam eles somente oriundos de um tipo de oleaginosa ou oriundos da mistura de vários tipos de oleaginosas).

Além disso, as pesquisas sobre o plantio de oleaginosas não estão homogêneas. Se, por um lado, há algumas que estão em estágios mais avançados, tais como dendê, coco e girassol, pelo rendimento em óleo e soja, que, embora não tenha um teor tão alto de rendimento em óleo, é viável devido à sua produção (90 % da produção brasileira de óleos vegetais, atualmente, é de óleo de soja), existem outras nas quais os dados ainda são pouco confiáveis, tais como pinhão-mansão, nabo-forrageiro, pequi, buriti, crambe e macaúba, que são consideradas oleaginosas que podem vir a dar bons resultados. Os dados são considerados ainda pouco confiáveis porque, apesar de haver bons resultados no plantio destas oleaginosas em laboratórios, ainda não há plantios comerciais que possibilitem uma avaliação segura de suas potencialidades. Atualmente (fevereiro de 2010), cerca de 85 % do biodiesel consumido é oriundo de óleo de soja, 10 % é de biodiesel de sebo, 2 % é de biodiesel de algodão e 3 % são outros. Esta informação é da Petrobrás Distribuidora S.A. (“informação verbal”).

O fato de se ter um país dotado de uma grande facilidade na produção de vários tipos de oleaginosas é muito bom, visto que constitui num dos muitos diferenciais para a estruturação de um programa de produção de biodiesel.

A especificação do biodiesel destina-se a garantir a sua qualidade e é pressuposto para se ter um produto adequado ao uso, e considera-se que o biodiesel terá qualidade quando for adequado ao uso a que se propõe.

As especificações de normas visam à análise dos padrões de identidade e dos padrões de qualidade. As normas que direcionam para o padrão de qualidade dizem respeito ao uso do produto e as normas que dizem respeito ao padrão de identidade procuram assegurar que o produto não seja adulterado.

O biodiesel de óleos vegetais em um programa de larga escala e com especificações extremamente rígidas deverá ser avaliado para cada oleaginosa e para cada uso, porque características físico-químicas podem ser diversas de um óleo para outro.

Já o biodiesel de sebo bovino começa a ganhar espaço, devido aos preços das oleaginosas. O sebo bovino é o responsável (dezembro de 2009) por cerca de 10% do biodiesel produzido no Brasil. Ele está cotado a R\$ 1.350,00 a tonelada em São Paulo. Mesmo assim, é a matéria-prima mais barata para a produção de biodiesel (a soja, por exemplo, que é o óleo mais produzido no País, custa cerca de R\$ 2150,00 por tonelada). O sebo, além de servir para a fabricação de biodiesel, tem outras aplicações industriais que geram subprodutos de primeira necessidade, imprescindíveis à população.

II.5 RESOLUÇÃO Nº 7 DA ANP – PARA CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL

Leis são documentos de caráter oficial, emitidos pelo Governo Federal ou por governos estaduais. As leis são hierarquicamente superiores às normas. Leis devem ser seguidas de maneira compulsória.

Em abril de 2008 foi publicada a Resolução Nº 7 da ANP, que indica vinte e sete testes que devem ser feitos para a caracterização do biodiesel do tipo B100. Esta resolução cita várias normas. Os dois primeiros testes que devem ser feitos em um biodiesel são os de massa específica e viscosidade, objeto deste estudo. Além desses, também está sendo estudada a grandeza tensão superficial.

II.6 CONEXÃO ENTRE METROLOGIA E A RESOLUÇÃO ANP 7

A Tab. 4 indica as faixas aceitas para massa específica e viscosidade em um biocombustível, segundo a Resolução Nº 7 da ANP. A exigência da resolução para massa

específica ocorre na segunda casa decimal ($0,85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a $0,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), e a exigência de viscosidade não contempla nenhuma casa decimal ($3 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $6 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Os valores de massa específica utilizados neste estudo indicam cinco casas decimais e, para viscosidade, até quatro casas decimais. Para o leitor que desconheça Metrologia, aparentemente estes valores são desnecessários. No entanto, sua utilização é necessária para se estudar os melhores modelos matemáticos e em casos que envolvem transações comerciais, como, por exemplo, transferência de custódia.

Fazendo-se a conexão entre a Metrologia e a resolução acima mencionada, estas faixas de medição são muito grandes. Porém, este estudo é necessário para se mostrar que não é, de forma alguma, adequado que estas faixas sejam desrespeitadas, pois tais grandezas são uma espécie de “passa-não-passa” do biodiesel. Se o biodiesel estudado não estiver adequado em uma destas grandezas, provavelmente não estará em outras das demais vinte e cinco, uma vez que as outras são mais suscetíveis a mudanças.

Tab. 4: Resolução N° 7 da ANP, indicando as propriedades aceitas para massa específica e viscosidade de biodiesel.

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

Fonte: ANP 7 (2008)

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

III.1 INTRODUÇÃO

Neste estudo, deu-se ênfase à parte metrológica, visto que este fato é considerado como um grande diferencial com relação aos estudos usualmente elaborados por muitos pesquisadores nessa área.

Em boa parte das pesquisas realizadas, não se menciona se os equipamentos utilizados estão calibrados ou não e se o valor indicado por eles realmente é um valor compatível com as medições (ou, seja, não se considera como verdadeiro um valor pelo simples fato de ele estar indicado em um equipamento).

A rastreabilidade dos equipamentos e instrumentos de medição é muito importante, e a falta dela pode gerar conclusões erradas em pesquisas devido a erros sistemáticos (ver A.8.1.6).

Metrologia envolve, entre outras características, competência nas medições, confiabilidade dos resultados e rastreabilidade aos padrões (SIQUEIRA, 2005). Qualquer laboratório pode apresentar competência em suas medições, desde que apresente procedimentos adequados e tenha técnicos qualificados a executar serviços de calibração e medição. Da mesma forma, qualquer laboratório que se julgue competente pode calibrar equipamentos de outros laboratórios e emitir certificados de calibração e relatórios de ensaio. Porém, os resultados destes laboratórios, por mais competentes que sejam, podem ser postos em dúvida se seus equipamentos não forem calibrados (não haverá a comprovação de confiabilidade nas medições) e, por conseguinte, não pertencerem a uma cadeia de rastreabilidade.

O Inmetro possui todas as características acima mencionadas e, além disso, é signatário do acordo de reconhecimento mútuo do BIPM (CIPM Mutual Recognition Arrangement. 1999), o que significa dizer que os resultados de suas medições são também internacionalmente aceitos.

III.1.1 Local das Medições

Todas as medições foram realizadas no Laboratório de Fluidos (Laflu) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro), o qual detém os padrões nacionais de massa específica, viscosidade e tensão superficial (que são os objetos de estudo), entre outras grandezas.

O Laflu possui um histórico de intercomparações internacionais (apenas como exemplos, são citados ARIAS et al., 2010, 20 p. e MAGGI et al., 2009), com laboratórios pertencentes a outros Institutos Nacionais de Metrologia do mundo, que comprovam sua competência. É o Laflu / Inmetro que provê a rastreabilidade às grandezas acima mencionadas.

III.1.2 Estudos de Caracterização

Caracterização é uma palavra que dá margem a várias interpretações, por ser muito genérica. Neste estudo, ela será definida de três formas:

- **Metrológica:** medições pontuais. São medidas as propriedades estudadas em diversas temperaturas, e calculadas, de acordo com as grandezas de entrada de que se dispõe, as estimativas de incerteza de medição.
- **Para Material de Referência:** determinação de um ou mais valores de propriedades químicas, físicas, biológicas ou tecnológicas relevantes ao uso pretendido. Também é metrológica. Na prática, o resultado dela é o da caracterização metrológica.
- **Modelo Matemático:** a partir dos valores metrologicamente medidos, analisa-se a possibilidade de ajuste a um ou mais modelos matemáticos, na máxima exatidão permitida pela medição.

III.1.3 Estudos de Homogeneidade

Homogeneidade é a condição de uniformidade de estrutura ou composição com respeito a uma ou mais propriedades especificadas. Um material é dito homogêneo com respeito a propriedade, se o valor da propriedade, determinado por ensaios em amostras de tamanho determinado, se encontra dentro dos limites de incerteza especificados.

É necessário se fazer este estudo na batelada (batelada é a quantidade de biodiesel de sebo bovino B100, transesterificado com etanol, que foi preparada e engarrafada), para saber se existe homogeneidade entre as amostras, ou seja, se os resultados apresentados por ela são considerados como próximos o suficiente. A homogeneidade é mais um componente da estimativa da incerteza de medição, no caso, entre os resultados das amostras.

III.1.4 Estudos de Estabilidade

Estabilidade é a capacidade de um produto manter o valor de uma propriedade dentro dos limites especificados por um período de tempo pré-estabelecido, quando estocado em condições especificadas.

É necessário se fazer o estudo de estabilidade para que seja determinado o grau de instabilidade do biodiesel de sebo bovino após sua preparação, ou mesmo para se confirmar a estabilidade desse material. É importante salientar que mesmo materiais considerados como estáveis podem apresentar instabilidade para algumas propriedades. Os testes de estabilidade são importantes, pois servem para simular condições de estocagem (curta e longa duração) e condições de transporte dos materiais.

III.2 METODOLOGIA DA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após a chegada do lote de biodiesel de sebo bovino ao Laboratório de Fluidos do Inmetro, ele foi posto em uma cuba, lacrado e agitado durante cerca de 40 minutos para uma homogeneização das amostras (Figs. 6, 7 e 8).

Os técnicos utilizaram luvas para que a amostra não fosse contaminada.

A agitação ocorreu à temperatura do laboratório, que é de $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

As amostras de biodiesel foram postas em garrafas, que já haviam sido previamente limpas com uma solução de água e sabão, enxaguadas e secas utilizando-se uma estufa.

As amostras foram preparadas ao mesmo tempo, porém, a medição foi feita de forma tal que as diferentes amostras fossem medidas no menor intervalo de tempo possível: por exemplo, se, de um total de sete amostras, na primeira vez, seria medida uma amostra, na segunda vez, repetir-se-ia a medição da primeira amostra e seria medida a segunda amostra pela primeira vez,

e assim por diante (ver, por exemplo, III.3.3). Como o estudo foi feito em intervalos de tempo diferentes, pôde-se, assim, observar qualquer variação da propriedade das amostras ao longo do tempo e comparar o resultado de umas com as outras, garantindo-se as condições de repetitividade. É claro que, dependendo dos equipamentos disponíveis, este estudo se tornaria inviável. Havia uma outra forma de fazê-lo, que seria uma espécie de inversão do estudo anterior, mas continuando a ser um estudo isócrono (ver, por exemplo, III.3.10). Nesta, todas as amostras foram medidas somente uma vez, no último dia, e se considerou o tempo em que elas foram postas em condições diferentes (geladeira, estufa, etc) para simular condições de estocagem e transporte. Alguns estudos isócronos de viscosidade não foram levados adiante devido à impossibilidade de serem realizados. Foram trocados por um estudo clássico de maior duração, mas que se mostrou bastante representativo (SANTO FILHO et al., 2010b).



Fig. 6: Biodiesel de sebo transesterificado com etanol sendo posto na cuba



Fig. 7: Biodiesel de sebo transesterificado com etanol sendo lacrado



Fig. 8: Biodiesel de sebo transesterificado com etanol sendo agitado

Então, a batelada foi posta em garrafas para a realização dos testes de caracterização, homogeneização e estabilidade.

III.3 METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO, ESTABILIDADE E HOMOGENEIDADE DE MASSA ESPECÍFICA, VISCOSIDADE E TENSÃO SUPERFICIAL DE BIODIESEL DE SEBO BOVINO TRANSESTERIFICADO COM ETANOL – BASEADA NO *ISO GUIDE 35:2006*

As seguintes características das amostras usadas nos ensaios são destacadas:

- Havia um total de 40 amostras para cada estudo.
- Havia 10 amostras extras (coringas) para o caso de haver necessidade de substituição.
- Foram escolhidas 2 amostras para caracterização (III.3.1), 10 para homogeneidade (III.3.2) e 28 (III.3.3 a III.3.13) para estabilidade.
- Como eram 3 grandezas para se estudar, inicialmente foram escolhidas 120 amostras, mais 10 amostras-coringa¹.
- Cada amostra foi posta em garrafas de 60 mL (de cor âmbar, pois garrafas transparentes possibilitam uma mudança mais acentuada das propriedades estudadas, devido à incidência da luz).
- Estas amostras foram numeradas de 01 a 40 e escolhidas aleatoriamente, de acordo com a tabela 03 da norma ASTM E826 (ver A.8.5) As garrafas receberam os nomes de g01 até g40.

III.3.1 Caracterização (método utilizado para as três grandezas)

Quanto à caracterização, cabe destacar:

¹ Nota: as 10 amostras-coringa eram para o caso de quebras de garrafas e também caso alguma medição tivesse de ser refeita, devido a eventuais problemas com calibração de equipamentos e troca de equipamentos, causada pela grande demanda de serviços, visto que o Inmetro é prestador de serviços para a sociedade metrológica, que envolve clientes da Rede Brasileira de Acreditação (RBC), clientes internos (Divisão de Metrologia Química, Divisão de Metrologia de Materiais e da própria Divisão de Metrologia Mecânica), entre outros.

- Foram escolhidas ao menos duas amostras para caracterização, de acordo com o ISO Guide 35:2006. Foram escolhidas as amostras g34 e g22, utilizando-se a tabela 03 da norma ASTM E826.
- A massa específica foi determinada em um densímetro digital, na faixa de 17 °C a 40 °C (Foram feitas duas subidas de 17 °C até 40 °C e duas descidas de 40 °C até 17 °C).²
- A viscosidade foi obtida usando-se um viscosímetro capilar Ubbelohde do tipo I, na faixa de 20 °C a 40 °C (Foram feitas pelo menos quatro medições em cada temperatura, ou seja, a 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, e medições extras, com duas amostras-coringa, em 50 °C, 60 °C, 80 °C e 100 °C, utilizando-se amostras excedentes para determinação do modelo de viscosidade, que será apresentado no capítulo V).
- A tensão superficial foi determinada em um tensiômetro, na faixa de 18 °C a 40 °C (Foram feitas quatro medições em cada temperatura, ou seja, 18 °C, 20 °C, 25 °C e 40 °C).

III.3.2 Homogeneidade (método utilizado para as três grandezas)

- Foram escolhidas dez amostras para caracterização, de acordo com o *ISO Guide* 35:2006 (ver A.8.4), de forma aleatória, utilizando-se a tabela 03 da norma ASTM E826.
- as dez amostras escolhidas foram g40, g37, g11, g10, g24, g39, g06, g29, g16 e g04.
- estudo realizado em 20 °C para massa específica e em tensão superficial (ver A.8.5.1 e A.8.5.3);
- em 40 °C para viscosidade (ver A.8.5.2).³

² OBS: foi escolhida a temperatura mínima de 17 °C para estudo, pois o ponto de névoa do biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol ocorre em uma temperatura ligeiramente menor do que esta (15 °C, segundo KNOTHE, Van GERPEN e KRAHL, 2005). Fazendo-se este procedimento, evitou-se que houvesse cristalização da amostra dentro da célula de medição do densímetro digital (se este fato ocorresse, poderia haver danos ao equipamento e, mesmo que não houvesse, o tempo gasto para se limpar a célula e a quantidade de solvente utilizado para limpá-la seriam muito grandes).

³ OBS: as temperaturas escolhidas para massa específica e viscosidade conectam estas normas à resolução 7-2008 da ANP, que indica estas temperaturas para se fazer ensaios de biodiesel nas respectivas grandezas.

Os itens III.4.3 a III.4.6 mostram o estudo de estabilidade feito para as análises da grandeza massa específica. Os itens III.4.7 a III.4.9 mostram o estudo de estabilidade feito para viscosidade. Os itens III.4.10 a III.4.12 mostram os estudos feitos para tensão superficial

Os estudos de massa específica, que consideram repetição de medições na mesma amostra em dias diferentes, foram baseados em BORGES e ÁVILA, 2004 e na *ISO Guide* 2006; os demais, na *ISO Guide* 2006. Com relação à massa específica, considera-se a repetição de medições com a mesma amostra em dias diferentes, pois se trata da grandeza, das três estudadas, que mais sofre os efeitos de alteração de propriedade. As amostras eram abertas, retirava-se uma alíquota de cerca de 5 mL e se faziam duas medições a 20 °C. Após a retirada desta alíquota, a garrafa era imediatamente fechada. A média dos resultados é considerada como o resultado de massa específica do dia.

Optou-se, neste estudo, por se dar maior ênfase nos estudos de curta duração, para que fossem estudados os efeitos de diferentes temperaturas nas propriedades do biodiesel de sebo bovino. Também foi feito um estudo de longa duração.

Inicialmente, foram escolhidas aleatoriamente 28 amostras de massa específica, viscosidade e tensão superficial, totalizando-se 84 amostras.

Destas, 7 (para massa específica e tensão superficial) foram mantidas à temperatura ambiente de laboratório, controlada em (20 ± 1) °C, 7 à temperatura de $(4,0 \pm 1,5)$ °C (geladeira) e 7 à temperatura de $(45,0 \pm 1,5)$ °C (banho termostático e estufa), para o estudo de curta duração, e as sete restantes foram mantidas à temperatura ambiente de laboratório para o teste de longa duração.

Com relação à viscosidade, o teste teve de ser modificado com relação à idéia inicial. Foram feitos dois testes clássicos e um isócrono, pois, com a aparelhagem que o Inmetro possui, é muito difícil se fazer este tipo de teste. Foram escolhidas então nove amostras para se fazer o teste de curta duração (clássico), seis amostras para o teste isócrono de curta duração e doze amostras para o teste de longa duração. Os resultados de todos estes testes serão mostrados no capítulo VI.

Foi escolhido um tempo relativamente curto, de três meses, pois se sabe que um combustível não costuma ficar guardado muito mais do que este tempo antes de ser consumido. Logo, trata-se de uma análise representativa para se saber se há ou não degradação das

propriedades destas grandezas. Há uma pequena variação com relação à norma, que sugere testes de 1 a 2 meses.

III.3.3 Estabilidade de Massa Específica - Repetitividade a 4 °C

Como o biodiesel estudado congela em geladeira, este deve ser ligeiramente aquecido, ao ser retirado dela. O procedimento de aquecimento consiste em se retirar a amostra no dia anterior e, no dia seguinte, antes de se iniciar a medição, se pré-aquecer as garrafas com as amostras durante cerca de um minuto, colocando-as em um béquer com água a cerca de 70 °C, para eliminar as partículas de gordura que se formam após o descongelamento. A água é posta somente até a metade da altura da garrafa com a amostra, para evitar possíveis contaminações.

Para tentar garantir a manutenção da propriedade, durante este aquecimento a tampa da garrafa era envolvida com um plástico do tipo silicone, para evitar a formação de “leves” (partículas em suspensão) no fluido e uma possível modificação da propriedade.

Abaixo segue o procedimento:

- Foram usadas 7 amostras para estudo isócrono, de acordo com a *ISO GUIDE 35/2006* (0d, 7d, 15d, 30d, 45d, 60d, 90d);
- Medição em 20 °C para massa específica;
- As amostras escolhidas foram g05, g13, g28, g19, g14, g33 e g03.

Estas amostras ficaram armazenadas em geladeira, à temperatura de 4 °C. Abaixo são mostrados os dias de medição:

dia 0: amostra **g05**

dia 7: amostras **g05 e g13**

dia 15: amostras **g05, g13 e g28**

dia 30: amostras **g05, g13, g28 e g19**

dia 45: amostras **g05, g13, g28, g19 e g14**

dia 60: amostras **g05, g13, g28, g19, g14 e g33**

dia 90: amostras **g05, g13, g28, g19, g14, g33 e g03.**

III.3.4 Repetitividade de Massa Específica a 20 °C

- Foram usadas 7 amostras para estudo isócrono, de acordo com a ISO Guide 35/2006 (0d, 7d, 15d, 30d, 45d, 60d, 90d);
- Medição em 20 °C para massa específica;
- Amostras escolhidas: g02, g36, g08, g18, g23, g30 e g20.

Estas amostras ficaram armazenadas no laboratório, à temperatura de 20°C.

dia 0: amostra **g02**

dia 7: amostras **g02 e g36**

dia 15: amostras **g02, g36 e g08**

dia 30: amostras **g02, g36, g08 e g18**

dia 45: amostras **g02, g36, g08, g18 e g23**

dia 60: amostras **g02, g36, g08, g18, g23 e g30**

dia 90: amostras **g02, g36, g08, g18, g23, g30 e g20**

Após a medição, a garrafa era envolvida com um plástico do tipo silicone para evitar eventuais contaminações devido à eventual não vedação das tampas das garrafas.

III.3.5 Repetitividade de Massa Específica a 40 °C

- Foram usadas 7 amostras para estudo isócrono, de acordo com a *ISO GUIDE 35/2006* (0d, 7d, 15d, 30d, 45d, 60d, 90d);
- Medição em 20 °C para massa específica;
- Amostras escolhidas: **g15, g35, g32, g31, g17,g01 e g26.**

Estas amostras ficaram armazenadas em banho termostático, à temperatura de 45 °C.

dia 0: amostra **g15**

dia 7: amostras **g15 e g35**

dia 15: amostras **g15, g35 e g32**

dia 30: amostras **g15⁴, g35, g32 e g31**

dia 45: amostras **g15, g35, g32, g31 e g17**

dia 60: amostras **g15, g35, g32, g31, g17 e g01**

dia 90: amostras **g15, g35, g32, g31, g17, g01 e g26**

III.3.6 Reprodutibilidade de Massa Específica – Longa Duração

- Foram usadas 7 amostras para estudo clássico, de acordo com a *ISO Guide 35/2006* (0,60d,120d,180d,240d,300d,360d);

Estas amostras ficaram armazenadas em laboratório, à temperatura de 20 °C.

- amostras escolhidas: g25, g09, g27, g38, g12, g07 e g21

dia 0 : amostra **g25**

dia 60: amostra **g09**

dia 120: amostra **g27**

dia 180: amostra **g38**

dia 240: amostra **g12**

dia 300: amostra **g07**

dia 360: amostra **g21**

III.3.7 Estabilidade – Repetitividade de Viscosidade a 4 °C

- Foram usadas 6 amostras para estudo isócrono, de acordo com a *ISO Guide 35/2006*;
- Nos seguintes dias as garrafas foram postas na geladeira: 92d, 85d, 76d, 61d, 31d, 0d (o tempo é contado de forma invertida, pois considera-se o tempo que a amostra fica na geladeira).
- Medidas em 40 °C para viscosidade;
- No nonagésimo dia (ver parágrafo abaixo) todas amostras foram retiradas da geladeira.

⁴ Após a medição, cada garrafa era envolvida com um plástico do tipo silicone, e retornava ao banho termostático. A utilização deste plástico é por dois motivos. O primeiro é para evitar a contaminação da amostra com água e o segundo é para dar uma proteção extra à amostra, caso não houvesse boa vedação da tampa da garrafa.

Devido ao equipamento do Inmetro, somente duas amostras podiam ser medidas por dia. Logo, no primeiro dia da retirada das garrafas da geladeira foram medidas as amostras 33 e 14, no segundo as 19 e 28 e no último as 13 e 05. Assim, o número de dias passou de noventa para noventa e dois.

A amostra 33 não é posta na geladeira (por isso, considera-se que ela ficou “zero dias” na geladeira).

Abaixo são mostradas as amostras escolhidas e os dias respectivos de colocação delas na geladeira.

dia 92 : amostra **g05**

dia 85: amostra **g13**

dia 76: amostra **g28**

dia 61: amostra **g19**

dia 31: amostra **g14**

dia 0: amostra **g33**

III.3.8 Estabilidade – Reprodutibilidade de Viscosidade a 40 °C – Ensaio de Curta Duração (ecd)

- Foram usadas 9 amostras para estudo clássico, de acordo com a *ISO Guide 35/2006*;
- Nos seguintes dias as garrafas foram retiradas de um banho termostático à temperatura de 45°C (a ordem está abaixo) e medidas: 0d, 7d, 14d, 21d, 28d, 45d, 60d, 75d e 90d;
- Medidas em 40 °C para viscosidade;

dia 0: amostra **g15**

dia 7: amostra **g38**

dia 14: amostra **g23**

dia 21: amostra **g02**

dia 28: amostra **g36**

dia 45: amostra **g08**

dia 60: amostra **g18**

dia 75: amostra **g30**

dia 90: amostra **g20**

III.3.9 Estabilidade – Reprodutibilidade de viscosidade a 20 °C – Ensaio de Longa Duração (ecd)

- Foram usadas 12 amostras para estudo clássico, de acordo com a *ISO GUIDE 35/2006*;
- Nos seguintes dias as garrafas foram retiradas do banho termostático e medidas: 28d, 60d, 90d, 120d, 150d, 180d, 210d, 240d, 270d, 330d, 390d e 450d;
- medidas em 40 °C para viscosidade;

dia 28: amostra **g32**

dia 60: amostra **g31**

dia 90: amostra **g17**

dia 120: amostra **g01**

dia 150: amostra **g26**

dia 180: amostra **g25**

dia 210: amostra **g09**

dia 240: amostra **g27**

dia 270: amostra **g38**

dia 330: amostra **g12**

dia 390: amostra **g07**

dia 450: amostra **g21**

III.3.10 Estabilidade de Tensão Superficial - Repetitividade a 4 °C

Abaixo segue o procedimento:

- Foram usadas 7 amostras para estudo isócrono, de acordo com a *ISO GUIDE 35/2006* (0d, 7d, 15d, 30d, 45d, 60d, 90d);
- nos seguintes dias as garrafas são postas na geladeira: 90d, 83d, 76d, 60d, 45d, 30d e 0d (o tempo é contado de forma invertida, pois considera-se o tempo que a amostra fica na geladeira);
- medição em 20 °C para tensão superficial;

Estas amostras ficaram armazenadas em geladeira, à temperatura de 4 °C.

Abaixo são mostrados os dias de colocação das amostras em geladeira e o dia de medição:

dia 0: amostra **g05** foi posta na geladeira

dia 7: amostra **g13** foi posta na geladeira

dia 15: amostra **g28** foi posta na geladeira

dia 30: amostra **g19** foi posta na geladeira

dia 45: amostra **g14** foi posta na geladeira

dia 60: amostra **g33** foi posta na geladeira

dia 90: amostras **g05, g13, g28, g19, g14, g33 e g03** (que não foi posta na geladeira) foram medidas a 20 °C.

III.3.11 Repetitividade de Tensão Superficial a 20 °C

- Foram usadas 7 amostras para estudo isócrono, de acordo com a ISO Guide 35/2006 (0d, 7d, 15d, 30d, 45d, 60d, 90d);
- Medição em 20 °C para tensão superficial;

Estas amostras ficaram armazenadas no laboratório, à temperatura de 20 °C.

dia 90: amostras **g02, g36, g08, g18, g23, g30 e g20** foram medidas.

III.3.12 Repetitividade de Tensão Superficial a 40 °C

- Foram usadas 7 amostras para estudo isócrono, de acordo com a *ISO Guide 35/2006* (0d, 7d, 15d, 30d, 45d, 60d,90d);
- Nos seguintes dias as garrafas foram postas em um banho termostático: 90d, 83d, 76d, 60d, 45d, 30d e 0d (o tempo é contado de forma invertida, pois considera-se o tempo que a amostra fica no banho termostático);
- Medição em 20 °C para tensão superficial.

Estas amostras ficaram armazenadas em banho termostático, à temperatura de 45 °C.

dia 0: amostra **g15** foi posta em um banho termostático

dia 7: amostra **g35** foi posta em um banho termostático

dia 15: amostra **g32** foi posta em um banho termostático

dia 30: amostra **g31** foi posta em um banho termostático

dia 45: amostra **g17** foi posta em um banho termostático

dia 60: amostra **g01** foi posta em um banho termostático

dia 90: amostras **g15, g35, g32, g31, g17, g01 e g26** (que não foi posta no banho termostático) foram medidas.

III.3.13 Reprodutibilidade de Massa Específica – Longa Duração

- Foram usadas 7 amostras para estudo clássico, de acordo com a *ISO GUIDE 35/2006* (0d, 60d, 120d, 180d, 240d, 300d, 360d).

Estas amostras ficaram armazenadas em laboratório, à temperatura de 20°C. Abaixo são mostrados os dias de medição:

dia 0 : amostra **g25**

dia 60: amostra **g09**

dia 120: amostra **g27**

dia 180: amostra **g38**

dia 240: amostra **g12**

dia 300: amostra **g07**

dia 360: amostra **g21**

III.4 METODOLOGIA DA MEDIÇÃO DE MASSA ESPECÍFICA DO BIODIESEL DE SEBO BOVINO TRANSESTERIFICADO COM ETANOL

A massa específica é definida por massa por unidade de volume, a uma determinada temperatura expressa geralmente em gramas por centímetro cúbico ($g \cdot cm^{-3}$) ou gramas por mililitro ($g \cdot mL^{-1}$), seus múltiplos e submúltiplos.

A massa específica de líquidos pode ser obtida de diversas formas, entre elas, por picnômetros, pesagem hidrostática (método primário de calibração), densímetros de vidro e densímetros digitais (estes últimos, desde que estejam rastreados a um dos dois primeiros).

III.4.1 Diagrama de Rastreabilidade

A Fig. 9 mostra a cadeia de rastreabilidade de massa específica do Inmetro. A partir de 2008, foi introduzido na cadeia de rastreabilidade brasileira o sistema de pesagem hidrostática. Com este, pôde-se reduzir significativamente a estimativa de incerteza de medição dos padrões de trabalho.

Observa-se que a referência internacional para medição com picnômetros (à parte da pesagem hidrostática) é a água bidestilada e deionizada (ISO/TR 20461:2000). Porém, com este sistema de pesagem hidrostática, a maior parte das medições de massa específica está rastreada a padrões de silício com volume e massa conhecidos, calibrados no Instituto Nacional de Metrologia do Japão (NMIJ).

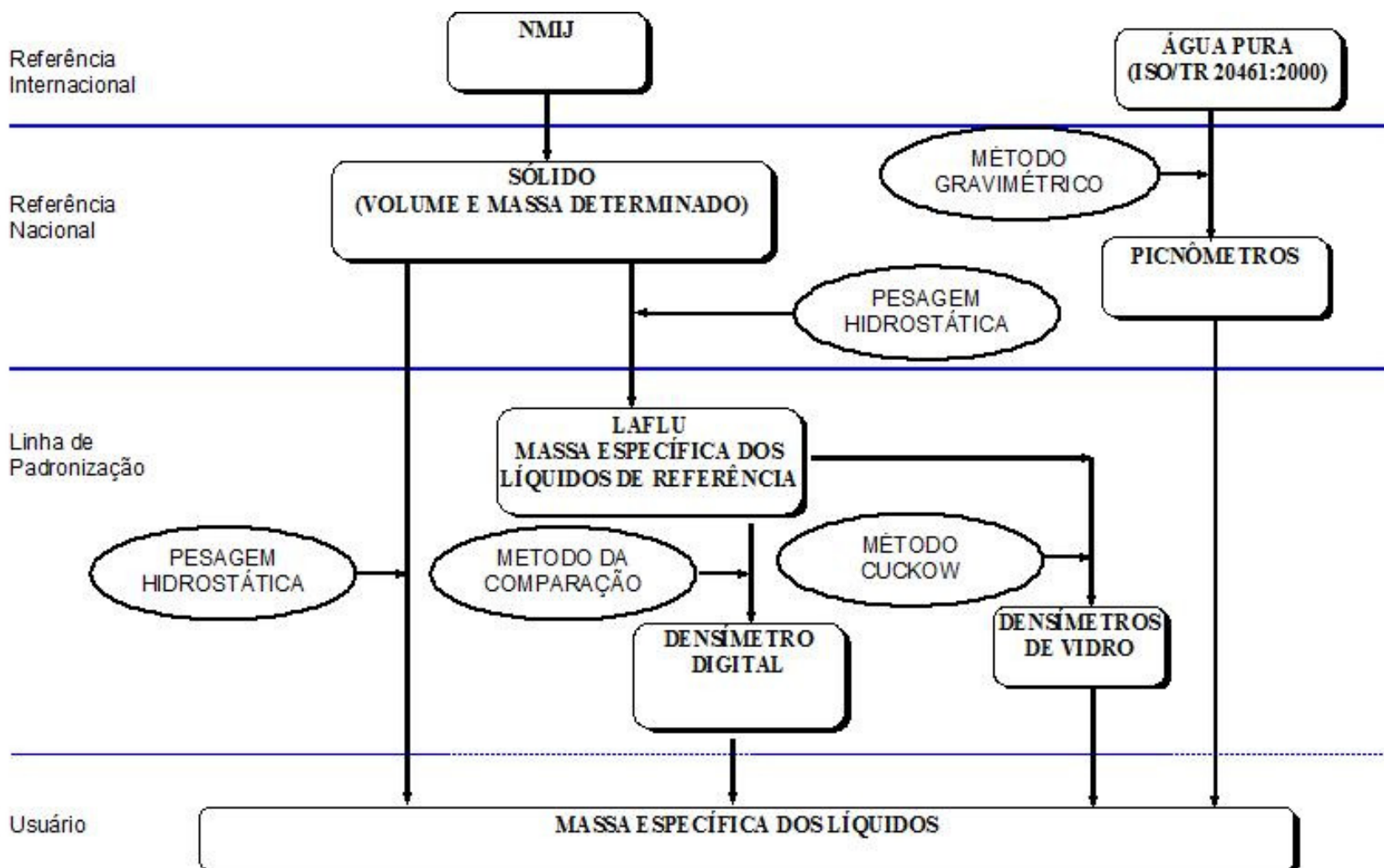
A partir destes sólidos, determina-se, por pesagem hidrostática, a massa específica de soluções de referência. Com estas soluções de referência, calibra-se um densímetro digital com exatidão mais alta e, a partir dele, calibram-se os densímetros digitais de clientes por comparação.

Quando este sistema foi elaborado, o densímetro utilizado nesta pesquisa deixou de ser rastreado por um picnômetro (a faixa de rastreabilidade era de 18 °C a 25 °C) e passou a ser rastreado, primeiramente de 15 °C a 40 °C e posteriormente de 4 °C até 40 °C.

Estas mudanças ocorreram para se estudar com mais profundidade a massa específica de combustíveis (principalmente álcool anidro, álcool hidratado, gasolina A, gasolina C e diversos tipos de biodieséis, dentre eles o de sebo bovino transesterificado com etanol), pois a demanda por análises metrológicas destes tipos de fluidos aumentou bastante nos últimos três anos. O primeiro estágio de ampliação da faixa de medição foi 15 °C pois é uma temperatura muito

estudada pela ASTM (American Society for Testing and Materials) e pelo NIST (Instituto Nacional de Metrologia dos Estados Unidos), e pode ser feita a conexão das medições entre o Inmetro e o NIST.

Dependendo da necessidade do cliente, as estimativas de incerteza de medição podem agora ser representadas com maior ou menor exatidão. Nesta pesquisa, observou-se, ao se fazer o estudo de B100, que a estimativa de incerteza de medição de caracterização utilizando-se o sistema de pesagem hidrostática era extremamente baixa para a necessidade do que se propunha fazer. É bom lembrar que as exigências de massa específica de biodiesel na especificação são de duas casas decimais (ver Tab. 4, Capítulo II) Sendo assim, existe também a possibilidade de se utilizar um picnômetro, partindo-se da massa específica da água pura, para se fazer esta medição (Fig. 9).



Fonte: Laboratório de Fluidos do Inmetro

Fig. 9: Diagrama de rastreabilidade de massa específica do Inmetro a partir de 2008

III.4.2 Procedimento para Medição de Massa Específica de Biodiesel

A faixa de calibração de massa específica teve de ser estendida para o estudo de biodiesel, a fim de evitar questionamentos acerca da rastreabilidade das medições.

A atual situação do Laboratório de Fluidos do Inmetro é a de que os biodieseis estudados podem ser medidos por densímetros digitais, sendo estes rastreados por picnômetros (LIMA et al., 2007) entre 15 °C e 40 °C, ou por pesagem hidrostática, entre 4 °C e 40 °C.

O densímetro digital está rastreado para fazer medições entre 4 °C e 40 °C, para temperatura, pois as demandas por medições costumam ocorrer nesta faixa. A faixa de massa específica é de cerca de $0,70205 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ até $1,91760 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (MARTELETO E SANTO FILHO, Certificado Dimci 0757/2008).

Com relação à pesagem hidrostática, o interesse em se ter uma estimativa de incerteza de medição menor está no fato de os resultados poderem ser utilizados em transações comerciais, ocasionando menores perdas; no caso do picnômetro, esta estimativa de incerteza de medição pode ser dada para a análise de diversos tipos de biodiesel que venham a ser utilizados em laboratórios de combustível que devem seguir a resolução 7 da ANP, como controle de qualidade interno das medições de um laboratório e como amostragem em um ensaio de proficiência para avaliar o desempenho dos laboratórios (EMONS, 2006).

III.4.3 Caracterização da Massa Específica de Biodiesel de Sebo Bovino

Neste trabalho foram inseridas e medidas as massas específicas amostras de biodiesel de sebo bovino, de rota ética, estudadas em um densímetro digital (ISO 15212-1:1998 e ISO 15212-1:2002 e NBR 14065:1998) Mettler Toledo modelo DA-310M (ver Fig. 10), um dos padrões de trabalho do Inmetro, rastreado à pesagem hidrostática, que é o sistema primário do País. Foi elaborada uma curva de variação de massa específica com relação à temperatura, desde 17 °C até 40 °C. O Apêndice I mostra como se determina a massa específica de biodiesel utilizando-se, de forma alternativa, um picnômetro.

III.4.4 Importância da Elaboração de uma Tabela de Massa Específica com Estimativa de Incerteza de Medição

É importante frisar a contribuição deste estudo na massa específica: não se tem conhecimento de dados obtidos que analisem a variação da massa específica com relação à temperatura do sebo bovino (rota etílica) que mostrem as estimativas da incerteza de medição.

A importância dessa tabela, além de técnica e metrológica, é comercial. Pretende-se mostrar uma tabela que possa ser utilizada em transações comerciais das mais variadas, como compra de combustível por donos de postos e por empresas.

Um exemplo da importância disso (baseado em COUTO, 2006): Suponha que um caminhão de uma empresa de combustível tenha capacidade para transportar 30.000 L, e que o comprador admita 1% de erro. Isso significa que, para um posto que vende cerca de 240.000 L, o dono do posto perde 2.400 L mensais, e 28.800 L anuais (considerando um ano como 360 dias). Se o biodiesel for vendido ao dono do posto por R\$ 1,50 cada litro, e ele considerar que está perdendo pouco, apenas 1%, ele estará perdendo R\$ 3.600,00 mensais e R\$ 43.200,00 anuais.

Outro exemplo da importância disso: suponha que a uma empresa compra, em um leilão de biodiesel, 9 milhões de litros, o equivalente a 300 caminhões com capacidade para transportar 30.000 L, e que ela admita 1% de erro. Isso significa que, se o biodiesel for vendido à empresa por R\$ 1,50 cada litro, e ele considerar que está perdendo pouco, apenas 1%, ele estará perdendo R\$ 135.000,00.

Munido de uma tabela e de um termômetro, o comprador pode dividir o valor da massa pelo valor do volume transportado pelo caminhão e encontrar o valor da massa específica na temperatura de medição (e pagar ao fornecedor o preço justo).

Munido da estimativa da incerteza de medição do biodiesel de sebo bovino, o comprador poderá observar se o combustível está ou não na especificação. Suponha, por exemplo, que um biodiesel de sebo bovino, a 20 °C possui massa específica de $(0,86640 \pm 0,00009) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Então, para uma massa de 10.000 kg, um volume pode estar compreendido entre 11.540,81 L (divisão de 10.000 / 0,86649, valor máximo aceitável de

massa específica neste exemplo) e 11.542,95 L (divisão de 10.000 / 0,86633, valor mínimo aceitável de massa específica neste exemplo).

Porém, não se deve fazer confusão com os resultados das tabelas apresentadas neste estudo e os resultados do biodiesel a ser comprado. Neste estudo, são analisadas as tendências de variação do biodiesel de sebo bovino com relação à temperatura, ou seja, quanto se espera que o fluido varie de um em um °C. No entanto, é a especificação de biodiesel que informará se o combustível está aprovado para ser utilizado, o que é importante para garantir a integridade física e a durabilidade do motor (LYRA, 2008). Se a especificação (RESOLUÇÃO N° 7 ANP, 2008) diz que o biodiesel de sebo bovino deve ter a massa específica entre 0,85 e 0,90 $g \cdot cm^{-3}$, e o resultado indica 0,95 $g \cdot cm^{-3}$, a tabela já auxilia no descobrimento da fraude.

Este estudo de nada adianta se os potenciais clientes não estiverem predispostos a adquirirem o mínimo de cultura metrológica. É inadmissível, nos dias atuais, que um cliente utilize apenas uma régua para ver a profundidade de um tanque de combustível de um caminhão (como ainda é feito em muitas transações comerciais), e, a partir daí, faça a conta da quantidade de litros existentes apenas diminuindo a quantidade de centímetros ocupada por ar, ao invés de utilizar um termômetro e uma tabela.

Além da caracterização desde 17 °C até 40 °C, também foi analisada a homogeneidade dos resultados de massa específica entre as amostras.

Também foi analisado, durante pelo menos três meses, se houve variação significativa ou não dos resultados de massa específica entre as amostras.

Foi escolhido um tempo relativamente curto, de três meses, pois se sabe que um combustível não costuma ficar guardado muito mais do que este tempo antes de ser consumido. Logo, trata-se de uma análise representativa para se saber se há ou não degradação de massa específica.

III.4.5 Densímetros Digitais

Os densímetros digitais são instrumentos de medição de massa específica que estão ganhando espaço devido à facilidade de utilização. Com estes instrumentos, podem ser feitas medições com amostras muito pequenas, com relação aos densímetros de vidro. Com eles, também não há a necessidade de se ter um grande espaço físico para armazenamento de soluções-padrão, com diversos valores de massa específica. Além disso, a temperatura do compartimento em que o fluido é posto pode ser variada de forma bastante rápida, evitando-se, deste modo, que se perca um tempo considerável trocando-se soluções para medição e estabilizando-se banhos. Devido a esta facilidade, optou-se pela utilização deste instrumento para a realização deste estudo.



Fonte: Laboratório de Fluidos do Inmetro

Fig. 10: foto do densímetro digital DA 310 M, utilizado no estudo, um dos padrões de trabalho de massa específica

Embora o instrumento utilizado, o densímetro digital, tenha condições de realizar medições desde 4 °C, o objeto de estudo, o biodiesel de sebo bovino feito por transesterificação de etanol, possui seu ponto de névoa em torno de 15 °C (KNOTHE et. al, 2006).

III.4.5.1 Utilização do Banho Termostático

Sendo assim, por uma questão de prudência, primeiramente o biodiesel de sebo bovino foi posto em um banho termostático, e sua temperatura foi diminuída.

Realmente foi observado que a amostra estudada começou a tomar a forma gelatinosa a partir de 15 °C. Por volta de 12 °C, a amostra ficou com um aspecto ainda mais gelatinoso, como mostrado na Fig. 11. Com 8 °C, a amostra já se encontrou totalmente congelada, o mesmo ocorrendo com 4 °C.

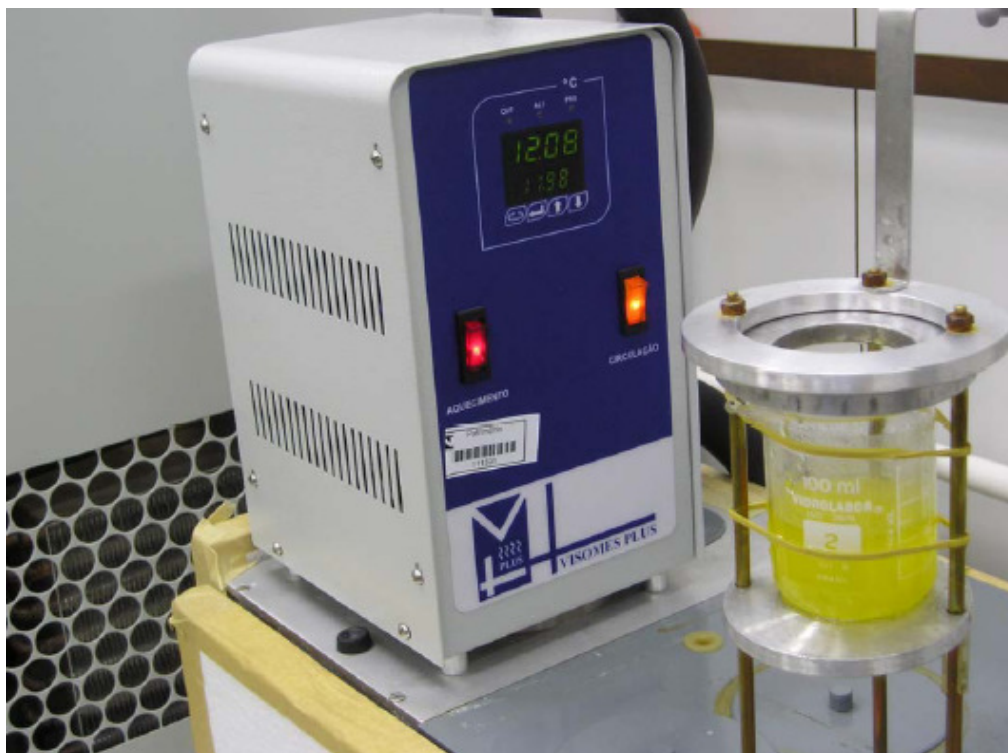


Fig. 11: Aspecto visual do biodiesel de sebo bovino em 12 °C - gelatinoso

Porém, para se ter uma maior exatidão dos resultados, foi utilizado o equipamento de medição de ponto de névoa e fluidez do Laboratório de Reologia (LARE) do PGMEC-UFF, nas dependências do LAFLU, devido ao melhor controle ambiental deste último. Foram feitos quatro experimentos. Os resultados encontrados foram:

Ponto de névoa: (16 ± 1) °C;

Ponto de Fluidez: (8 ± 1) °C.

Após comprovadas preliminarmente estas características, optou-se por fazer a caracterização do fluido a partir de 17 °C, evitando-se, desta forma, o comprometimento da célula de medição do densímetro digital, conforme mencionado em III.3.1.

O compartimento que armazena as amostras para medição (célula de medição) é um tubo em formato de U, ilustrado na Fig. 12. Elas são postas por intermédio de uma seringa hipodérmica. Deve-se tomar o cuidado de se preencher completamente o tubo, uma vez que a presença de bolhas faz com que a leitura não seja correta.



Fig. 12: tubo em U do Densímetro Digital

Os resultados de massa específica da água e do ar já são previamente conhecidos (ISO 15212-1:1998) e já estão na memória do instrumento.

Para cada temperatura, foram feitas pelo menos duas medições de cada amostra, entre 17 °C e 40°C, variando-se 1 grau Celsius para cada medição de biodiesel de sebo bovino.

OBS: O tubo é eletromagneticamente excitado para vibrar à frequência natural do líquido que é posto nele (ISO 15212-1:1998). Os períodos e frequências de oscilação são função da massa específica do líquido.

III.4.6 Procedimento de medição

Os instrumentos e equipamentos utilizados são béquer, densímetro digital calibrado na faixa de utilização, lupa e seringas;

III.4.6.1 Condições ambientais (válidas também para viscosidade e tensão superficial)

O laboratório deve estar isento de poeira e vibrações na bancada utilizada, e a iluminação deve ser suficiente para garantir uma boa visibilidade da célula de medição. É

recomendado que a temperatura ambiente esteja a $20,0 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e a umidade em torno de $60 \% \pm 10 \%$.

III.4.6.2 Precauções

- Deve-se evitar a formação de bolhas no interior da célula, ao injetar o líquido, pois isso altera a massa específica;
- As seringas devem estar separadas e identificadas para que sejam evitadas contaminações (ou seja, as seringas só servem para o biodiesel);
- Quando ocorrer a troca de líquidos de medição, é necessário realizar a limpeza da célula. No caso do biodiesel, a limpeza deve ser feita com éter de petróleo P.A.;

OBS: P.A. significa para análise. É um grau de pureza mais elevado do que o de um produto similar usualmente utilizado.

- Esta precaução também é válida quando se realizam duas seqüências de medições com o mesmo líquido (que é o caso);
- Verificar sempre, antes e depois da medições, se o fator (F), obtido na calibração interna, permanece armazenado na memória do equipamento;

OBS: Fator (F) é um fator de calibração de cada densímetro digital (Ver III.5.8).

- Evitar que os líquidos de calibração fiquem expostos ao ambiente por muito tempo, para evitar a evaporação e a contaminação. Caso seja possível, retirar a amostra diretamente do frasco (este estudo foi realizado desta forma);
- Anotar nos registros os seguintes valores: Temperatura interna na célula de medição, fator interno no interior da célula para cada temperatura de medição, T-value (valor indicado diretamente proporcional ao período de oscilação dos fluidos no interior da célula), massa específica do líquido nos registros previamente preparados.

III.4.6.3 Preparação

- Selecionar as amostras para a medição;

- Secar a célula de medição antes de iniciar uma seqüência de medição;
- Ajustar o densímetro digital para operar na forma manual, acionando os comandos necessários, conforme o procedimento operacional de acordo com a temperatura de medição desejada;
- Preencher o registro de medição.

III.4.6.4 Método de Medição

- Ajustar o densímetro digital para a temperatura de medição;
- Verificar se o Fator (F) está registrado internamente (armazenado na memória do equipamento) para cada temperatura de medição desejada;
- Retirar a amostra do frasco contendo o líquido a ser medido com uma seringa apropriada.
- Inserir lentamente (com a finalidade de evitar a formação de bolhas) o líquido na célula de medição com auxílio de uma seringa.
- Iniciar as medições com a menor temperatura.
- Medir a massa específica, acionando os comandos necessários.
- Anotar no registro massa específica, período de oscilação do fluido de referência e fator interno.
- Alterar a temperatura de calibração gradativamente da menor temperatura para a maior temperatura e vice-versa.
- Realizar as quatro etapas anteriores para cada temperatura de calibração.
- Limpar a célula de medição. Esta tarefa é obrigatória.
- Secar a célula de medição.
- Medir a massa específica na temperatura de medição.

III.4.7 Equações para Determinação da Massa Específica do Líquido

A equação para determinação da massa específica do líquido indicada no densímetro digital (ISO 15212-1:1998) é:

$$\rho_{Li} = \rho_a - F_v \times (t_{va}^2 - t_{vL}^2) + \delta\varphi_a + \delta\varphi_L(T) + \delta R(\rho_L) + \delta D \quad (III.1)$$

Em que:

ρ_{Li} = Massa específica do líquido indicado no densímetro digital , em $g \cdot cm^{-3}$;

ρ_a = Massa específica do ar indicada no densímetro digital, em $g \cdot cm^{-3}$;

F_v = valor indicado para determinação do Fator interno de calibração $g \cdot cm^{-3}$;

t_{va} = valor indicado diretamente proporcional ao período de oscilação do ar;

t_{vL} = valor indicado diretamente proporcional ao período de oscilação do líquido;

$\delta\rho_a$ = Variação da massa específica do ar durante a medição da solução, em $g \cdot cm^{-3}$;

$\delta\rho_L$ = Variação da massa específica do líquido;

$\delta R(\rho_L)$ = Repetitividade das medições (aleatório) ;

δD = Correção devido ao amortecimento (oscilação) do fluido;

III.4.8 Equação para determinação da massa específica do líquido corrigido no densímetro digital

Além da equação acima, o Laflu possui sua própria equação para corrigir os efeitos da temperatura e da massa específica (SANTO FILHO et al., 2010a) indicadas no densímetro digital.

$$\rho_{LC} = a_2 \cdot \rho_i + a_1 \cdot T_i + a_0 \quad (III.2)$$

Em que:

ρ_{LC} = massa específica do líquido corrigida;

ρ_i = massa específica indicada;

T_i = temperature indicada;

a_0 = $-1,53565E-05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;

a_1 = $-1,84346E-08 \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot (\text{°C})^{-1}$;

$a_2 = 0,999982$

a_0 , a_1 e a_2 são constantes obtidas de uma curva de regressão.

III.4.9 Fator F

Para determinação do fator de ajuste interno do densímetro digital utiliza-se a equação (III.3) abaixo:

$$F = \frac{\rho_a - \rho_w}{t_a^2 - t_w^2} \quad (III.3)$$

Em que:

- t_a é o período de oscilação do ar seco indicado no densímetro digital;
- ρ_a é a massa específica do ar seco indicada no densímetro digital;
- t_w é o período de oscilação da água bidestilada e deionizada indicado no densímetro digital;
- ρ_w é a massa específica da água bidestilada e deionizada indicada no densímetro digital;
- F é o fator de ajuste interno do densímetro digital para cada temperatura.

III.5 METODOLOGIA DA MEDIÇÃO DE VISCOSIDADE DO BIODIESEL DE SEBO BOVINO

Antes de se comentar sobre a metodologia, serão postas algumas definições acerca da viscosidade:

1. **Viscosidade** é a resistência que todo fluido real oferece ao movimento relativo de qualquer de suas partes.
2. **Viscosidade Dinâmica ou Absoluta** é a força tangencial necessária para atribuir uma velocidade relativa igual à unidade a duas camadas planas e paralelas, de áreas

unitárias, separadas por uma distância igual à unidade, em que se deslocam paralelamente uma à outra (III.5).

$$[\mu] = \frac{[\tau]}{[\dot{\gamma}]} = \frac{\text{tensão de cisalhamento}}{\text{taxa de cisalhamento}} = \frac{\frac{N}{m^2}}{\frac{1}{s}} = \frac{N \cdot s}{m^2} = Pa \cdot s \quad (III.4)$$

3. **Viscosidade Cinemática** é a razão entre sua viscosidade absoluta e sua massa específica, ambas à mesma temperatura (III.5).

$$[\nu] = \frac{[\mu]}{[\rho]} = \frac{\text{viscosidade absoluta}}{\text{massa específica}} = \frac{Pa \cdot s}{\frac{kg}{m^3}} = \frac{kg \cdot m \cdot s}{m^2 \cdot s^2} = m^2 \cdot s^{-1} \quad (III.5)$$

4. **Viscosímetro** é um instrumento, que pode possuir diversos tipos e modelos, destinado a medir a viscosidade de líquidos. A Fig. 13 mostra alguns tipos de viscosímetros.

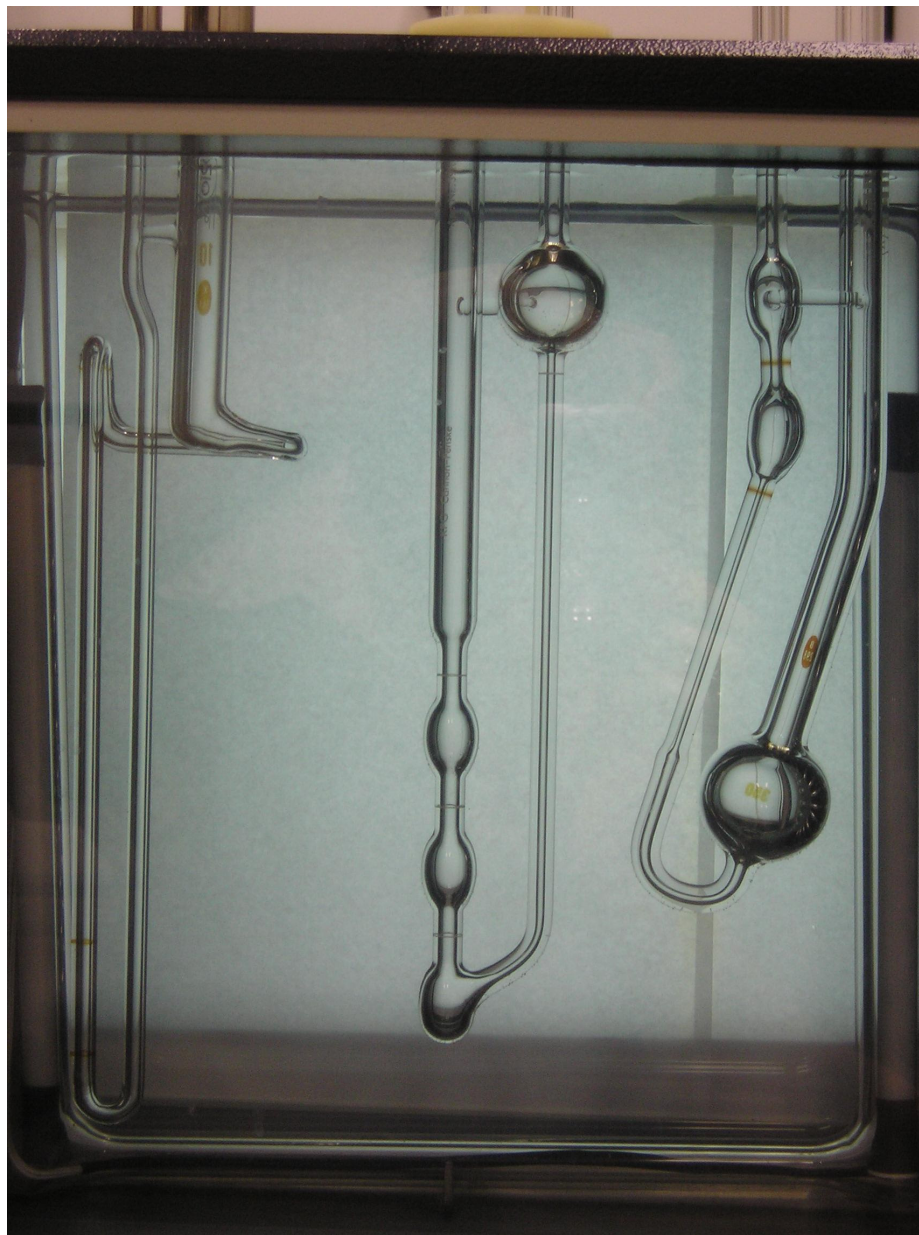
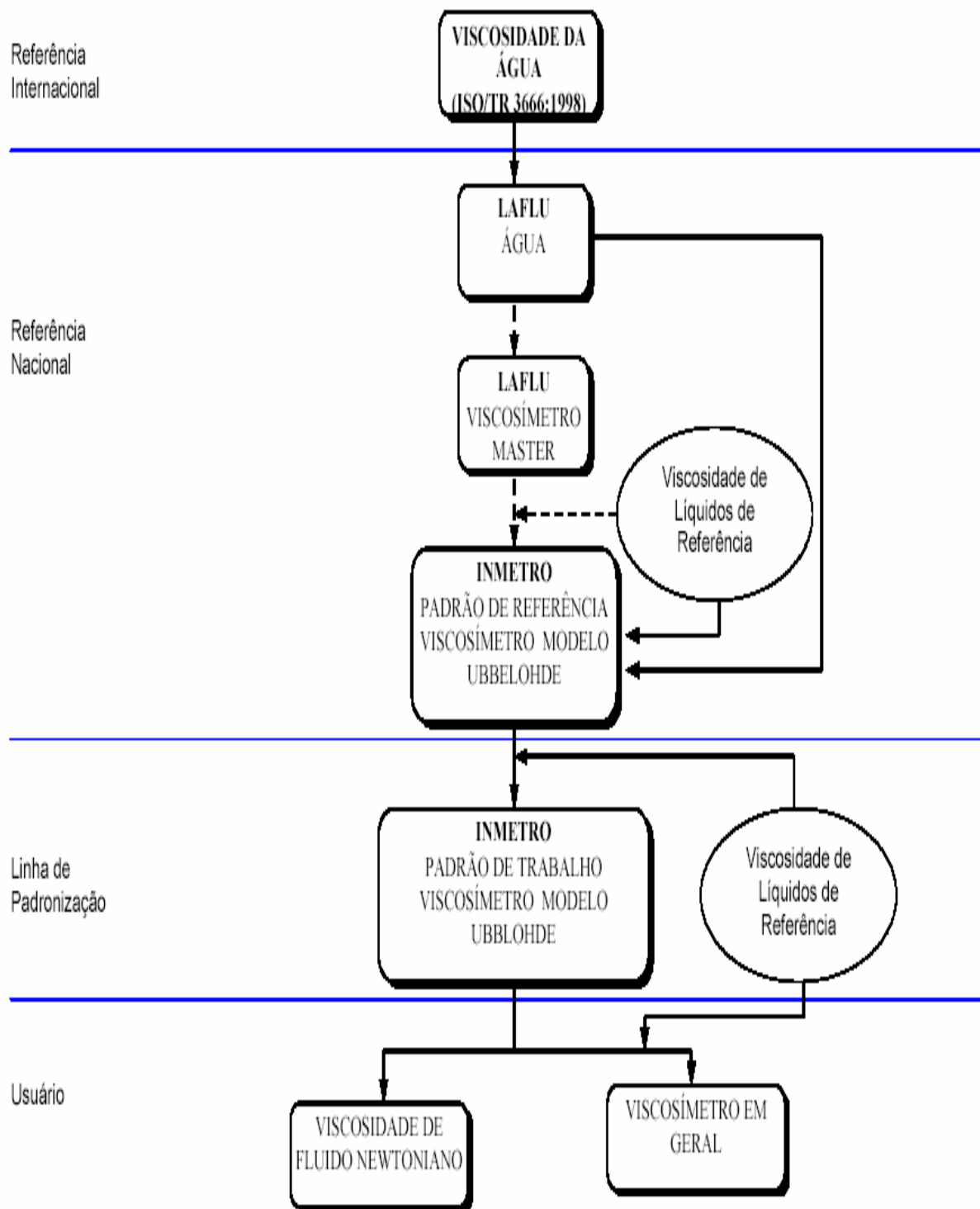


Fig. 13: Ilustração com alguns tipos de viscosímetros. Da esquerda para a direita, Zeith-Fuchs, Ubbelohde de fluxo reverso e Cannon-Fenske.

III.5.1 Diagrama de Rastreabilidade de Viscosidade do Laflu

A Fig. 14 mostra a cadeia de rastreabilidade de viscosidade (NORM, 2004). Observa-se que a referência internacional é a viscosidade da água bidestilada e deionizada, de $1,0034 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (ISO/TR 3666 e ITS/90). A partir desta, é calibrado o viscosímetro Ubbelöhde (ISO 3105:1994). Seu diagrama esquemático está na Fig. 15.

DIAGRAMA DE RASTREABILIDADE –LAFLU (VISCOSIDADE)



Fonte: Laboratório de Fluidos do Inmetro

Fig. 14: Laflu – Diagrama de Rastreabilidade de Viscosidade.

Os instrumentos utilizados neste estudo são os viscosímetros capilares do tipo Ubbelöhde, os quais são padrões nacionais de viscosidade.

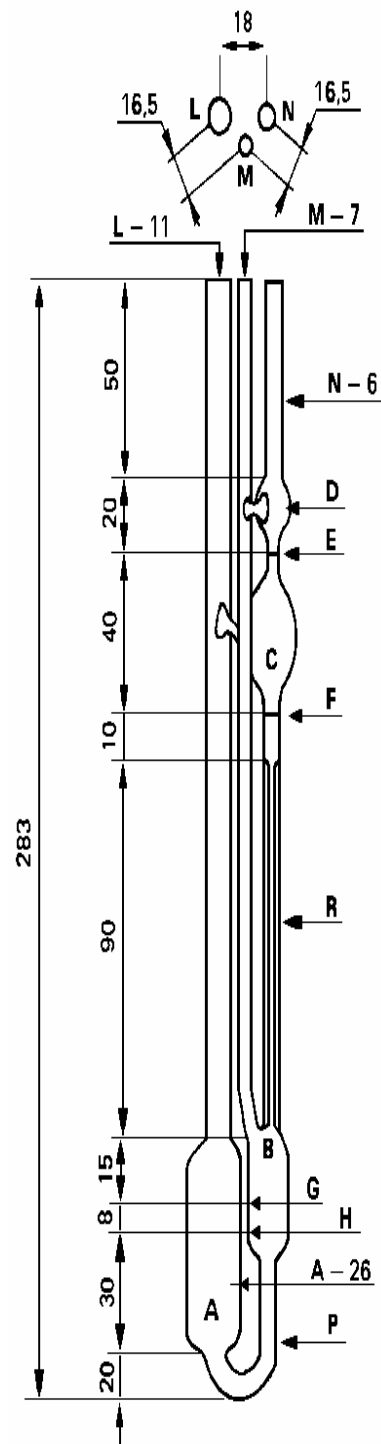


Fig. 15: Diagrama esquemático de Viscosímetro do tipo Ubbelöhde.

Viscosímetros capilares são classificados em tipos e faixas (SANTO FILHO et al., 2009). A Fig. 16 mostra isso. Os números grandes indicam o tipo do viscosímetro, e os pequenos a faixa apropriada de medição. É importante se observar que a faixa de um viscosímetro sobrepõe a faixa do viscosímetro subsequente. Isto é feito de propósito, uma vez que conjuntos de viscosímetros são calibrados em série, a partir da viscosidade da água, que é, por definição (ITS-90, 1992) $1,0034 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Os viscosímetros utilizados neste estudo são do tipo I. Somente em um caso, a medição de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, a medição foi feita utilizando-se o viscosímetro do tipo 0_b .

	H ₂ O	1R	1R1	2R	2R1	3R	4R	6R	9R	10R	10R1	10R2	20R	20R1	30R
	1,0034	1,2	1,8	2,1	2,7	3,1	4,1	6	9	10,2	11,4	12,6	25,8	26	30

0	C	V	V	k=0,001 mm²/s²													
0,3 a 1,0	1003	1260	1800														
0_c	C	V	V	k=0,003 mm²/s²													
0,6 a 3	334	420	600	700	900												
0_b	C	V	V	V	V	V	k=0,005 mm²/s²										
1 a 5	200	252	360	420	540	624	828										
I							C	C	C	V	V	V	k=0,01 mm²/s²				
2 a 10							210	270	312	414	600	900	1020				
I_c										C	C	C	V	V			
6 a 30										200	300	340	380	420	860	873	1015
I_b											C	C		C	V	V	
10 a 50											204	228	252	516	524	600	
II												C	C	C			
20 a 100												258	262	304			

Em que:

C - Determinação da constante do viscosímetro usando-se um líquido de viscosidade conhecida

V - Determinação da viscosidade do líquido usando-se um viscosímetro de constante conhecida

Verde: Faixa de viscosidade
 cinza: tempo em s
 amarelo: viscosidade da água em mm²/s
 azul claro: viscosidade nominal dos demais óleos em mm²/s

Fonte: Santo Filho et al., 2009

Fig. 16: Tipos e faixas de medição de Viscosímetros Ubbelöhde.

III.5.1.1 Procedimento Para a Medição da Viscosidade do Biodiesel de Sebo Bovino

O procedimento de medição está subdividido em limpeza, enchimento do viscosímetro e procedimentos de medição.

III.5.1.1.1 Limpeza

Inicialmente, deve ser feita a limpeza do viscosímetro para evitar uma eventual contaminação de biodiesel de sebo bovino com alguma outra substância que possa vir a estar nele. Se os viscosímetros apresentarem resíduos de óleos ou derivados, deve ser utilizado um solvente orgânico (éter de petróleo) e, em seguida, acetona.

Deve-se utilizar água, detergente e esponja e enxaguá-lo sucessivamente com água destilada ou filtrada para remover o resíduo de detergente que por ventura venha a ficar no viscosímetro. Por fim, deve-se usar ar seco para remover os últimos traços do solvente ou partículas que estiverem em seu interior.

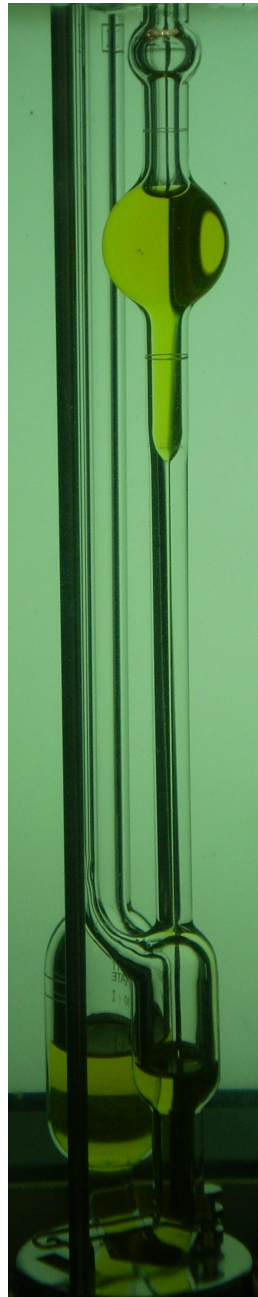
Na limpeza dos viscosímetros entre as medições, estes devem ser lavados com solventes voláteis apropriados, tais como éter de petróleo, benzina ou acetona e posteriormente colocados em uma estufa a uma temperatura em torno de 40 °C para secar. Por fim, deve-se usar ar seco para remover os últimos traços do solvente ou partículas que estiverem em seu interior.

Obs: Entre ou após as medições, se forem notados resíduos de gordura na parte externa dos viscosímetros, estes devem ser lavados com água e detergente.

III.5.1.2 Procedimento de Enchimento do Viscosímetro

Inserir o biodiesel de sebo bovino em um béquer limpo e verificar se não há bolhas de ar no fluido. Se o fluido apresentar bolhas, deixar o béquer coberto e protegido da luz e em lugar sem vibração, para que as bolhas se desfaçam. Verificar com intervalos de 5 min se as bolhas desapareceram. Se o fluido for muito viscoso, aquecê-lo para retirada das bolhas.

Inclinar o viscosímetro cerca de 35° de sua vertical e inserir, através do tubo L (Fig. 15), uma quantidade de fluido suficiente, de tal forma que, ao se repor o viscosímetro na posição vertical o fluido contido nos bulbos A e B este se localize entre as marcas G e H do bulbo A. Essas marcas G e H são de orientação. O importante é que o fluido não deve atingir o tubo M no topo do bulbo B, e este deve ser mantido livre. Na Fig. 17 é mostrada uma foto do viscosímetro utilizado neste estudo.



Fonte: Laboratório de Fluidos do Inmetro

Fig. 17: Viscosímetro do Tipo Ubbelöhde com biodiesel de sebo bovino.

III.5.1.3 Procedimentos de Medição

- Selecionar os viscosímetros e as vidrarias utilizadas na medição, e também selecionar e testar os cronômetros.
- Limpar todo o material.
- Preparar o banho para a medição.
- Preencher o registro de medição.
- Selecionar um viscosímetro com constantes conhecidas, levando-se em conta o valor nominal da viscosidade do biodiesel que será medido;
- Encher o viscosímetro com o biodiesel;
- Colocar o viscosímetro no banho termostático, com a temperatura variando, no máximo de $0,005\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esperar, no mínimo, 30 minutos para que a temperatura do fluido atinja a temperatura de calibração;
- Usar vácuo ou pressão para drenar o fluido através do bulbo C, até cerca de 1 cm acima da marca superior de medida E, conforme representado na Fig. 15;
- Retirar o dispositivo de vácuo ou pressão dos viscosímetros e medir com os cronômetros calibrados o tempo de escoamento do biodiesel entre as marcas de medição conforme representado na Fig. 18, por ação da gravidade, através do capilar com exatidão menor ou igual a 0,1 %. A Fig. 19 mostra um desenho do bulbo de medição e a Fig. 19 uma foto deste com biodiesel.

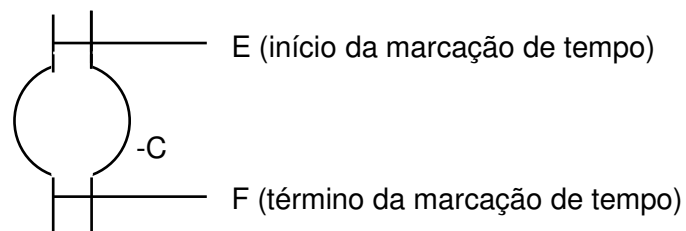


Fig. 18: Bulbo de medição

- Registrar o tempo de escoamento do fluido e a temperatura do banho;
- Repetir os três itens anteriores, no mínimo, quatro vezes para cada viscosímetro

- Limpar os viscosímetros (ver III.6.1.1.1);
- Repetir os seis itens anteriores;

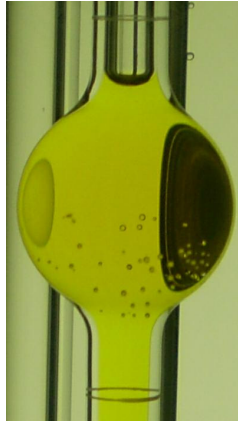


Fig. 19: Bulbo de medição com biodiesel

III.5.1.4 Equações de Viscosidade

A viscosidade do biodiesel de sebo bovino é determinada utilizando o método do viscosímetro capilar do tipo Ubbelöhde. Abaixo está a fórmula de viscosidade (ASTM D445:2009 e ISO 3105:1994) e:

$$\nu = C \cdot \bar{t} \quad (III.6)$$

Sendo que:

- C é a constante de calibração do viscosímetro, em $mm^2 \cdot s^{-2}$;
- ν é a viscosidade cinemática do óleo, em $mm^2 \cdot s^{-1}$;
- \bar{t} é o tempo médio de escoamento, em s .

III.5.1.4.1 Correção de Hagenbach (ASTM D446:2007 e DIN 53012:2003)

$$\nu = C_2 t - \left[\frac{E}{t^2} \right] \quad (III.7)$$

Em que:

E é a Correção de Hagenbach, em s .

Nota

$$v = C_2(t - \Delta t)$$

$$v = C_2 \left(t - \frac{E}{C_2 t^2} \right) = C_2 t - \frac{E}{t^2} = C_2 t - A \quad (III.8)$$

$$\frac{E}{t^2} = A$$

É definida por

$$E = \left[\frac{0,00166 \times \sqrt{V^3}}{L \times \sqrt{C_1 d}} \right] \quad (III.9)$$

sendo:

- V é o volume do líquido escoado, em mm^3 ;
- C_1 é a constante nominal do viscosímetro, em $mm^2 \cdot s^{-2}$;
- L é o comprimento do capilar, em mm ;
- d é o diâmetro do capilar, em mm .

III.5.1.4.2 Correção de Temperatura

$$C_T = C_1 [1 + \alpha(T_0 - T)] \quad (III.10)$$

sendo que:

- C_T é a constante corrigida do viscosímetro calibrado em função da temperatura (DIN 53012:2003), em $mm^2 \cdot s^{-2}$;
- C_1 é a constante do viscosímetro calibrado, em $mm^2 \cdot s^{-2}$;
- α é o coeficiente volumétrico de expansão térmica do vidro do viscosímetro, em $^{\circ}C^{-1}$;
- T_0 é a temperatura de referência do viscosímetro, em $^{\circ}C$;
- T é a temperatura de medição, em $^{\circ}C$.

III.5.1.4.3 Correção da gravidade

$$C_G = \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \quad (III.11)$$

sendo:

- C_G constante corrigida do viscosímetro calibrado em função da gravidade (ISO 3105) ($mm^2 \cdot s^{-2}$);
- g_2 é a aceleração da gravidade no local de calibração, em $m \cdot s^{-2}$;
- g_1 é a aceleração da gravidade no local de utilização, em $m \cdot s^{-2}$.

III.5.1.4.4 Correção da Tensão Superficial

$$C_{ST} = C_1 \left[1 + \frac{2}{g_1 h} \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right) \right] \quad (III.12)$$

Sendo:

C_{ST} = constante corrigida do viscosímetro calibrado em função da tensão superficial (ISO 3105) (mm^2/s^2);

h é a altura hidrostática da pressão (altura de caída), em m ;

r_u é o raio interno da parte superior do tubo, em m ;

r_l é o raio interno da parte inferior do tubo, em m ;

σ_1 é a tensão superficial do óleo medido, em $N \cdot m^{-1}$;

σ_2 é a tensão superficial do óleo usado para calibração, em $N \cdot m^{-1}$;

ρ_1 é a massa específica do óleo medido, em $kg \cdot m^{-3}$;

ρ_2 é a massa específica do óleo usado para calibração, em $kg \cdot m^{-3}$.

III.5.1.4.5 Correção do Erro de Inclinação

Sendo que:

$$C_\phi = C_1 \left[\frac{\cos \phi_1}{\cos \phi_2} \right] \quad (III.13)$$

- C_ϕ é a correção do erro da inclinação;
- ϕ_1 é o ângulo da verticalidade na medição, em radianos;
- ϕ_2 é o ângulo da verticalidade na calibração, em radianos.

III.5.1.4.6 Cálculos

Calcula-se a média das leituras. Essas médias serão corrigidas, quando necessário, devido aos fatores que influenciam na leitura correta do instrumento, segundo as explicações e equações dadas, para que se obtenham as médias finais, denominada constante, conforme consta no certificado.

Para simplificar as equações diferenciais que serão mostradas no cálculo de incerteza de medição, serão feitas as seguintes substituições, observando-se que C_1 multiplica todas as correções anteriormente mencionadas.

$$Corr_T = [1 + \alpha(T_0 - T)] \quad (III.14)$$

$$Corr_\phi = \left[\frac{\cos \phi_1}{\cos \phi_2} \right] \quad (III.15)$$

$$Corr_g = \left[\frac{g_1}{g_2} \right] \quad (III.16)$$

$$Corr_{ST} = \left[1 + \frac{2}{g_1 h} \cdot \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right) \right] \quad (III.17)$$

sendo que

$$Corr_r = \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \quad (III.18)$$

$$Corr_{\rho\sigma} = \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right) \quad (III.19)$$

III.5.1.4.7 Equação Completa

Assim, a equação completa da viscosidade é:

$$\nu = C_1 \times Corr_T \times Corr_\phi \times Corr_g \times Corr_{ST} \quad (III.20)$$

sendo que

C_2 é a constante corrigida do viscosímetro calibrado (mm^2/s^2).

Considerando a constante de Hagenbach,

$$\nu = C_1 \times Corr_T \times Corr_\phi \times Corr_g \times Corr_{ST} \times t - A \quad (III.21)$$

A equação estendida de viscosidade é:

$$\nu = C_1 \cdot \left(t - \left[\frac{0,00166\sqrt{V^3}}{C_1 \cdot L \cdot \sqrt{C_1 d}} \cdot \frac{1}{t^2} \right] \right) \quad (III.22)$$

sendo,

$$C_1 = C_2 \cdot [1 + \alpha \cdot (T - T_r)] \cdot \left[\frac{\cos \phi_1}{\cos \phi_2} \right] \cdot \left[\frac{g_1}{g_2} \right] \cdot \left[1 + \frac{2}{g_1 \cdot h} \cdot \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right) \right] \quad (III.23)$$

III.5.2 Importância da elaboração de uma tabela de viscosidade com estimativa de incerteza de medição

É importante frisar a contribuição deste estudo na viscosidade: Não se tem conhecimento de dados que considerem a variação da viscosidade com relação à

temperatura do sebo bovino (rota etílica) que mostre as estimativas da incerteza de medição.

A importância dessa tabela, além de técnica e metrológica, é comercial. Pretende-se mostrar uma tabela com até cinco algarismos significativos, e com uma estimativa de incerteza de medição de dois algarismos significativos.

Esta tabela seguramente será bastante útil para, em conjunto com as normas de viscosidade de biodiesel (no caso, as normas de diesel aplicadas ao biodiesel) existentes, que seja feita a verificação com relação à especificação de viscosidade.

A norma que especifica o parâmetro de viscosidade informa que ela deve ser analisada a 40 °C. Este estudo mede o biodiesel em oito temperaturas, objetivando caracterizar um comportamento linear da viscosidade do biodiesel com relação à temperatura.

As medições foram feitas a 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C e 100 °C.

Neste estudo, as medições de viscosidade foram as mais trabalhosas. Inicialmente, tinha-se a idéia de se fazer, da mesma forma que os testes de massa específica e tensão superficial, os testes isócrono e clássico. No entanto, devido aos seguintes fatores somente foi feito um teste isócrono menor e dois testes clássicos:

- O aparato disponível no Inmetro (viscosímetros capilares) impossibilita a realização de um teste isócrono grande. O Laflu dispõe de banhos ajustados para realizar medições nas temperaturas acima mencionadas de 20 °C, 40 °C e 100 °C. Para qualquer outra temperatura desejada, deve-se primeiramente ajustar o banho, o que pode demorar de dois dias a até uma semana;
- No teste isócrono e no teste clássico devem ser utilizados os mesmos viscosímetros. No entanto, é impossível se fazer mais do que dois ensaios (cada ensaio consiste de quatro ou cinco medições) utilizando-se estes mesmos viscosímetros em um dia, ou mesmo em um pequeno número de dias, pois, demora-se bastante tempo para se lavar os viscosímetros, para enchê-los, para ligar e estabilizar o banho com o viscosímetro dentro dele e esperar a estabilização para se fazer a medição;

- Se para cerca de quatro medições de viscosidade de uma amostra são necessárias em torno de quatro horas, torna-se impossível a realização do teste isócrono;
- Mesmo assim, considera-se que a análise de óleos (e, incluindo-se, neste grupo, os biodieseis de sebo bovino) utilizando-se o método clássico é bastante representativa.

Também foi analisada a homogeneidade dos resultados de viscosidade entre as amostras.

Além da caracterização e da homogeneidade da viscosidade do biodiesel de sebo bovino, também foi analisado, durante 450 dias, se houve variação ou não do resultado da viscosidade entre as amostras.

III.6 METODOLOGIA DA MEDIÇÃO DE TENSÃO SUPERFICIAL DO BIODIESEL DE SEBO BOVINO

Antes de se comentar sobre a metodologia, serão postas algumas definições acerca da tensão superficial (ISO 304:1985 e TREFETHEN, 1975):

III.6.1 Tensão Superficial

É a força aplicada a um corpo, que está imerso no fluido, capaz de descolar o mesmo do fluido, pela área que se encontra em contato com o fluido. Pode, também, ser definida como sendo o trabalho realizado por um corpo imerso, buscando descolá-lo, pela área que se encontra em contato com o fluido.

III.6.2 Tensão Superficial Aparente

É a tensão superficial obtida com a força realizada pelos pesos de referência. Esta é definida como sendo a razão dos pesos da massa de referência pela superfície lateral do anel.

III.6.3 Fator de Correção (F)

É o fator determinado para corrigir a tensão superficial indicada no tensiômetro.

III.6.4 Tensiômetro de Célula de Carga

É um equipamento utilizado para medir a tensão superficial de líquidos (Fig. 20). Este equipamento é automático, possuindo o, módulo, do sensor e do controle. Neste equipamento, o esforço de tração do anel é realizado através do movimento na direção vertical da cuba (no caso, ela é acionada automaticamente) e o sinal proveniente deste esforço é captado por uma célula de carga (sensor). O tensiômetro utilizado neste estudo foi um Lauda TE-1.

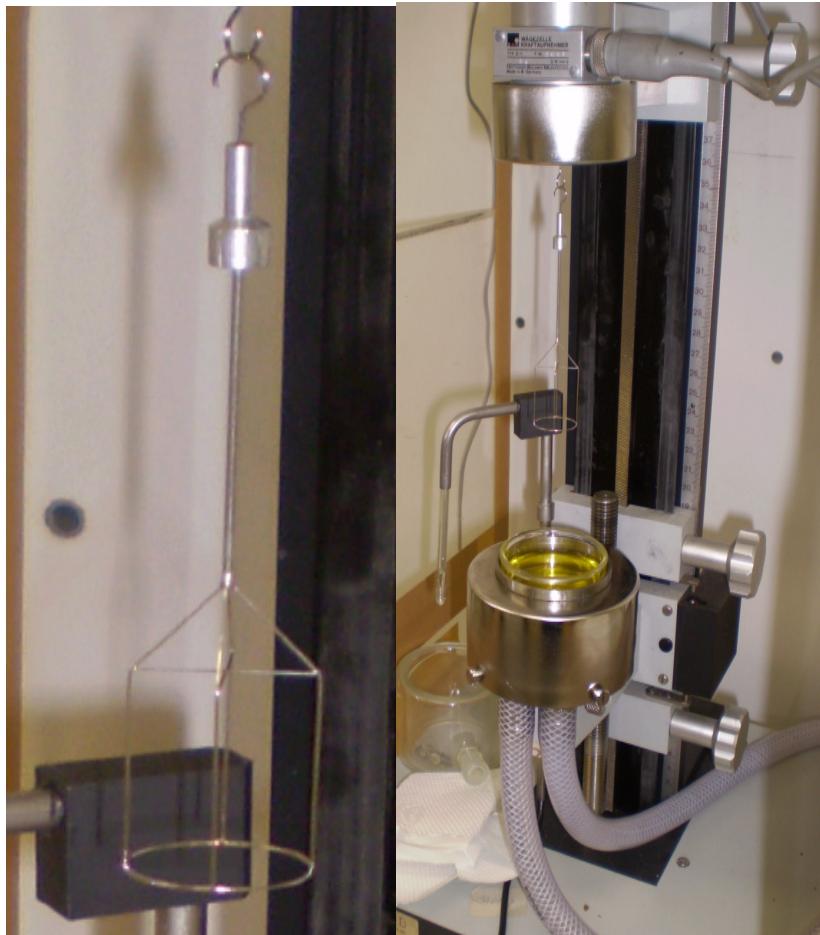


Fonte: Laboratório de Fluidos do Inmetro

Fig. 20: Tensiômetro Lauda TE-1, utilizado no estudo.

III.6.5 Anel

É um instrumento auxiliar utilizado no tensiômetro para medir a tensão superficial (NEIL,1941). Consiste em um anel horizontal de fio fino de platina e irídio (Fig. 21), com diâmetro do anel (D) e diâmetro do arame (d). Este anel pode possuir 2 ou 4 hastes de sustentação.



Fonte: Laboratório de Fluidos do Inmetro

Fig. 21: Anel de quatro hastes e amostra de biodiesel de sebo bovino.

III.6.6 Diagrama de Rastreabilidade de Tensão Superficial do Laflu

A Fig. 22 mostra como é feita a rastreabilidade da grandeza tensão superficial no Laboratório de Fluidos do Inmetro. Os instrumentos (anel e placa) têm seu comprimento

calibrado no Laboratório de Metrologia Dimensional do Inmetro (Lamed) e suas massas calibradas no Laboratório de Metrologia de Massa do Inmetro (Lamas).

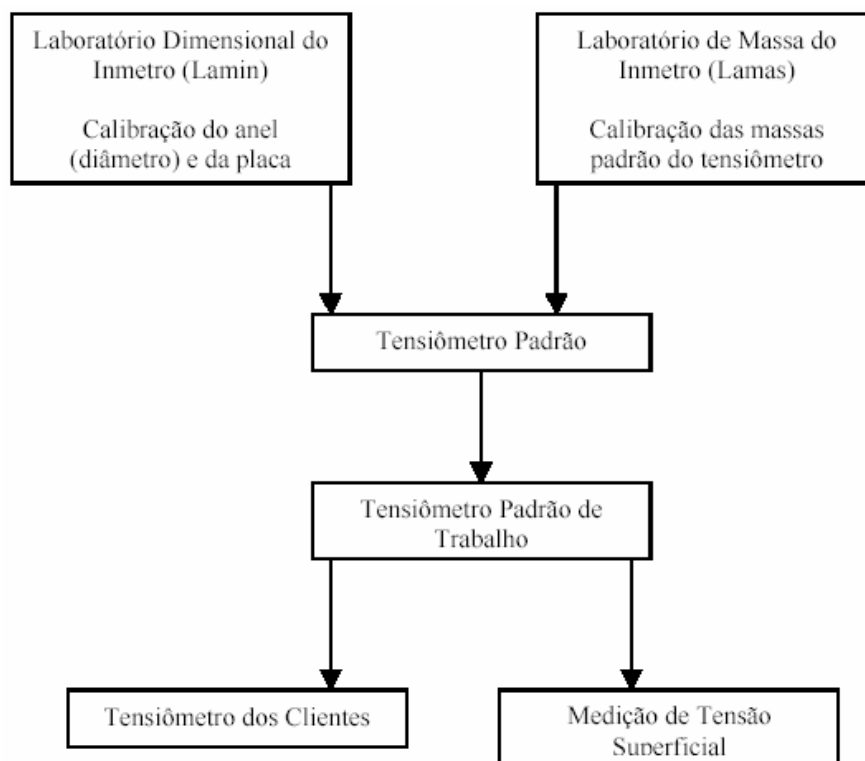


Diagrama de Rastreabilidade de Tensão Superficial - Laflu

Fonte: Laboratório de Fluidos do Inmetro

Fig. 22: Rastreabilidade de tensão superficial no Laflu.

III.6.7 Importância da Elaboração de uma Tabela de Tensão Superficial com Estimativa de Incerteza de Medição

É importante frisar a contribuição deste estudo na tensão superficial: Não se tem conhecimento de dados na literatura que considerem a variação da tensão superficial com relação à temperatura do biodiesel de sebo bovino (rota etílica) e que mostrem as estimativas da incerteza de medição.

A importância dessa tabela, além de técnica e metrológica, é comercial. Pretende-se mostrar uma tabela com pelo menos 3 algarismos significativos, e com uma estimativa de incerteza de medição de 1 algarismo significativo.

Esta tabela seguramente será bastante útil, pois ela se ligará aos resultados de dois parâmetros: massa específica e viscosidade, nas temperaturas de 20 °C e 40 °C. Pode ser utilizada em estudos futuros que venham a necessitar de dados dos três parâmetros.

A tensão superficial é um parâmetro bastante importante, pois esta propriedade influencia nos processos termodinâmicos do ciclo diesel, sendo, durante o processo de injeção de combustível, um fator determinante no tamanho das gotas. Quanto menor é a tensão superficial, menores são as gotas formadas e maior é a superfície de combustível exposta ao ar. Além disso, quanto menor é a tensão superficial, maior é o rendimento do motor, maior é a eficiência do combustível e menor é a emissão de contaminantes (SCHENKEL et al., 2004).

Se o biodiesel estudado possuir uma tensão superficial muito superior à do óleo diesel, pode haver problemas. Uma tensão superficial muito mais alta formará uma gota muito maior do que a de óleo diesel no tensiômetro. Correlacionando isso ao funcionamento de um motor, isso significa dizer que o bico injetor deve ser trocado, o rendimento do motor será pior e pode haver a formação de fumaça excessiva no escapamento (LYRA, 2008).

A norma que especifica o parâmetro de viscosidade informa que ela deve ser analisada a 40 °C. A norma que especifica o parâmetro de massa específica informa que ela deve ser analisada a 20 °C. Este estudo mede a tensão superficial do biodiesel em cinco temperaturas, objetivando caracterizar o comportamento da tensão superficial do biodiesel com relação à temperatura.

As medições foram feitas a 18 °C, 20 °C, 25 °C e 40 °C.

Neste estudo, para as medições de tensão superficial foram aplicados os testes isócrono e clássico.

Também foi analisada a homogeneidade dos resultados de tensão superficial entre as amostras, à temperatura de 20 °C.

Além da caracterização e da homogeneidade da viscosidade do biodiesel de sebo bovino, também foi analisado, durante pelo menos três meses, em estudo de curta duração, se houve variação ou não do resultado da tensão superficial entre as amostras. Foi escolhido

este tempo relativamente curto, de três meses, pois se sabe que um combustível não costuma ficar guardado muito mais do que este tempo antes de ser consumido. Logo, trata-se de uma análise representativa para se saber se há ou não degradação na tensão superficial.

III.6.8 Procedimentos

- A solução deve ser mantida na temperatura de medição antes que esta medição seja iniciada.
- A cuba que irá sustentar o cadinho deve estar ligada a um banho termostático, por meio de mangueiras, para garantir que a solução dentro do cadinho mantenha-se na temperatura de medição.
- Os cadinhos devem estar bem limpos
- As soluções que irão ser medidas não devem ficar expostas por muito tempo ao ambiente.
- O anel utilizado não deve apresentar deformidades na superfície que entra contato com a solução.
- O anel utilizado deve estar bem limpo.

III.6.9 Preparação

- Selecionar as amostras de biodiesel utilizadas na medição.
- Preparar o banho termostático para a medição.
- Preencher o registro de medição.

III.6.10 Método de Medição

- Ligar o tensiômetro.
- Ligar o banho termostático.
- Ajustar a temperatura do banho de acordo com a temperatura em que se deseja realizar a medição da tensão superficial do fluido.

- Realizar a limpeza do anel.
- Fixar o anel no tensiômetro.
- Realizar a taragem do tensiômetro.

Nota: Nesta etapa faz-se necessário que no visor do sensor esteja indicado o valor 0,0 em $mN \cdot m^{-1}$.

- Colocar as massas de 100 *mg* até 1000 *mg*, obedecendo a uma seqüência de carregamento, permitindo, com isso, se determinar a tensão superficial aparente.
- Anotar no registro de medição os valores da tensão superficial aparente indicados no sensor.
- Colocar a solução no “cadinho”, como na Fig. 23.



Fig. 23: Amostra de biodiesel de sebo bovino sendo posta no “cadinho”.

- Posicionar o cadinho na cuba do tensiômetro, como na Fig. 24.

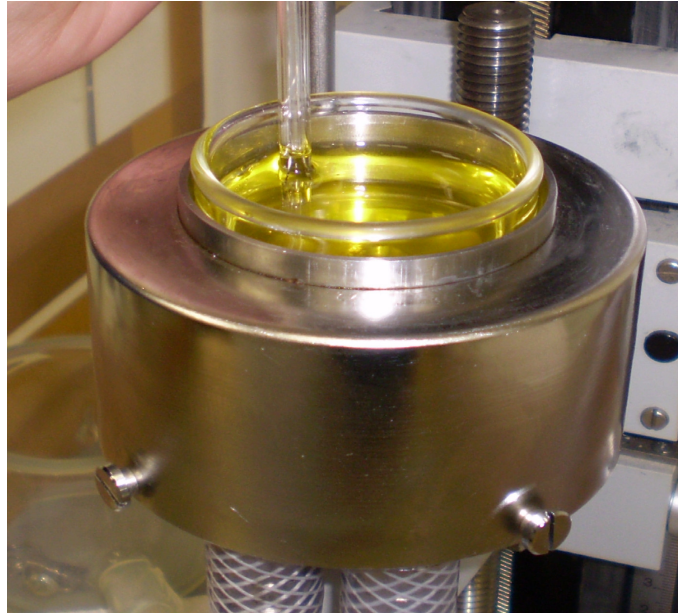


Fig. 24: Fixação do cadinho na cuba do tensiômetro.

- Acionar o botão para movimentar a cuba para cima, realizando-se, com isso, a penetração do anel na solução.
- Posicionar o fim de curso superior (manualmente), de tal forma que o anel penetre apenas 5mm em relação à superfície do líquido.

Nota: Quando o batente localizado na cuba tocar no fim de curso, começará a ser realizado o tracionamento do anel.

- Observar o tracionamento do anel. A Fig. 25 mostra alguns instantes após, quando a cuba já está sendo movimentada para baixo e começa a ser criada uma lamela, que é característica indicativa de que está havendo resistência do fluido à retirada do anel.

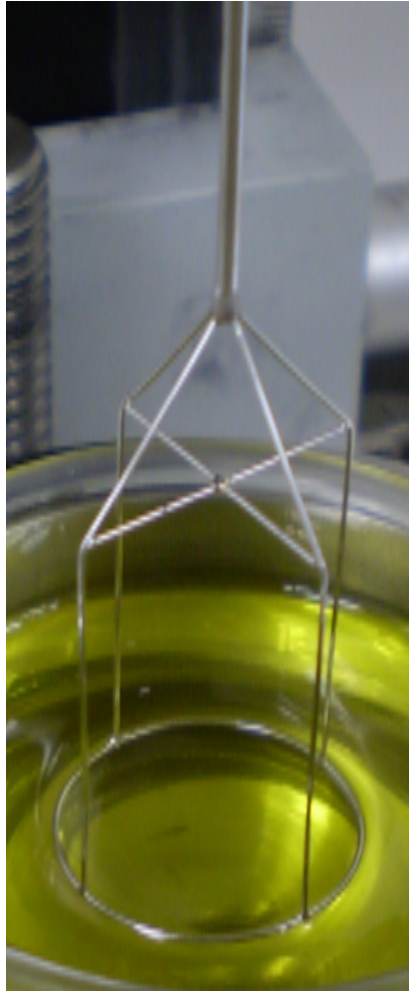


Fig. 25: Início da criação de uma lamela durante a medição de tensão superficial.

- Observar atentamente o visor do sensor, até o instante em que a tensão superficial atinja um ponto máximo. A Fig. 26 mostra alguns instantes antes de ocorrer o rompimento da lamela.

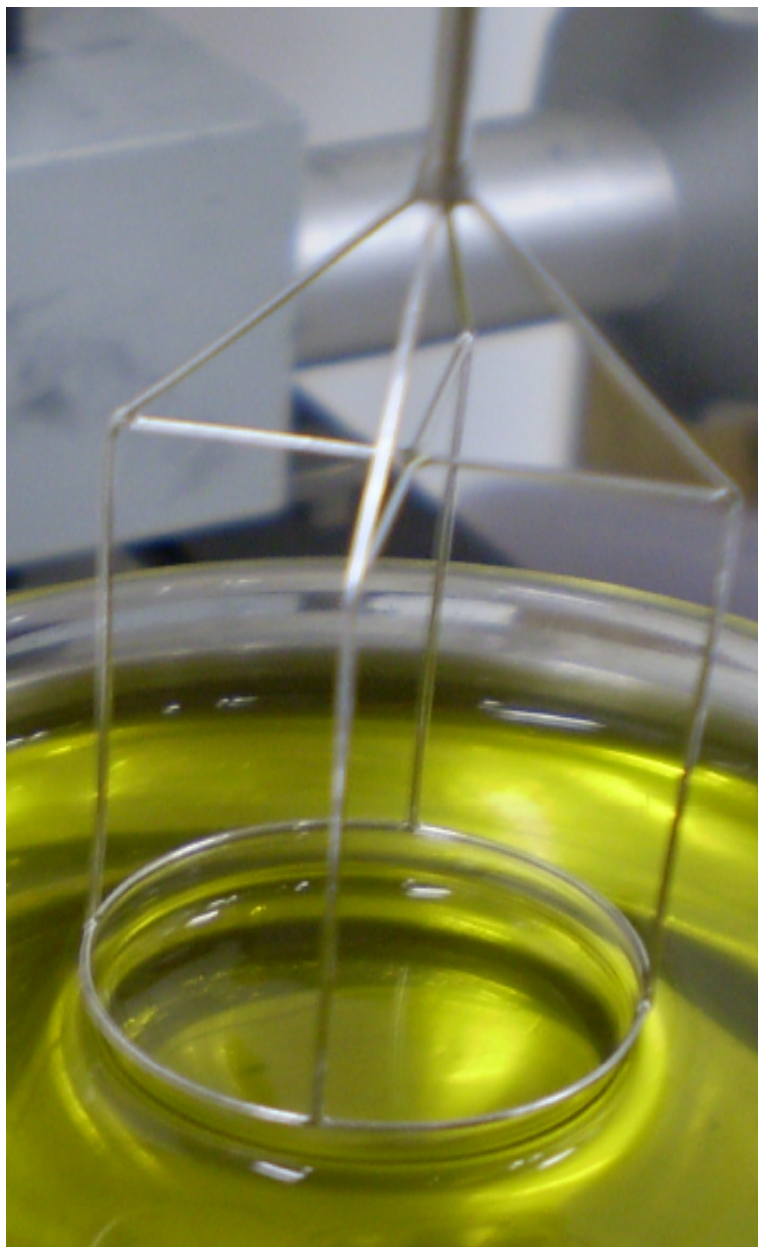


Fig. 26: Medição de biodiesel de sebo bovino pouco antes do rompimento da lamela.

- Anotar o valor da tensão máxima no registro de medição.⁵
- Posicionar o fim de curso inferior (manualmente), de tal forma que o anel possa romper a superfície do líquido.

⁵ **Nota:** Este valor será a tensão indicada no tensiômetro.

- Repetir as quatro etapas anteriores, cinco vezes, para que seja obtida a média da tensão superficial do biodiesel.
- Entrar com os dados na planilha.

III.6.11 Equações

Para determinar a tensão superficial corrigida no tensiômetro utiliza-se a equação abaixo:

$$\sigma_c = \left(0,7250 + \left(\frac{0,01452 \times (b_0 + b_1 \times \sigma_i)}{C^2 \times (\rho_L - \rho_a)} + 0,0453 - 1,679 \times \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \right) \times \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \times (b_0 + b_1 \times \sigma_i) + \delta\sigma_1 + \delta\sigma_2 + \delta\sigma_3 \quad (III.23)$$

Sendo que,

σ_c é a tensão corrigida no tensiômetro a ser calibrado, em $mN \cdot m^{-1}$;

σ_i é a tensão indicada no instrumento, em $mN \cdot m^{-1}$;

R é o raio do anel, em cm ;

r é o raio do arame, em cm ;

C é o comprimento médio da circunferência do anel, em cm ;

ρ_L é a massa específica do líquido na temperatura T_L , em $g \cdot cm^{-3}$;

ρ_a é a massa específica do ar durante a calibração, em $g \cdot cm^{-3}$;

g_1 é a aceleração da gravidade no local de calibração, em $m \cdot s^{-2}$;

g_2 é a aceleração da gravidade no local de medição, em $m \cdot s^{-2}$;

$\delta\sigma_1$ é a correção da tensão superficial do líquido, em $mN \cdot m^{-1}$;

$\delta\sigma_2$ é o erro devido a resolução na leitura do tensiômetro a calibrar, em $mN \cdot m^{-1}$;

$\delta\sigma_3$ é o erro devido a variação da temperatura do líquido durante a medição da tensão superficial, em $mN \cdot m^{-1}$;

b_0 e b_1 são constantes da equação obtida com os dados de tensão aparente indicada no instrumento e a tensão aparente calculada.

CAPÍTULO IV

ESTIMATIVAS DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO

IV.1 ETAPAS

Representa-se a seguir a forma resumida de se calcular a estimativa de incerteza de medição, de acordo com o Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (“ISO GUM”, 2003). Posteriormente, serão mostrados os cálculos relativos a massa específica, viscosidade e tensão superficial.

IV.1.1 Representação do Mensurando (Iso Gum 4.1, 2003)

Primeiramente, deve ser formulada a equação para o cálculo do mensurando Y , o qual não costuma ser medido diretamente. Normalmente ele é determinado por N outras grandezas X_1, X_2, \dots, X_n chamadas de grandezas de entrada ou de influência. Assim, sua representação é mostrada em (IV.1).

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (IV.1)$$

IV.1.2 Incertezas Padrão tipo A (Iso Gum 4.2, 2003)

Deve ser estimado o valor x_i e a incerteza padrão $u(x_i)$ de cada grandeza de influência X_i .

A avaliação Tipo A é baseada num conjunto de observações de X_i através de um tratamento estatístico (AIBE, 2002) e (COUTO, 2002);

Costuma ser obtida através da média de n medições, mostrada em (IV.2):

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k \quad (IV.2)$$

Em que:

\bar{q} é a média das medições;

n é o número de medições;

q_k é o número de observações independentes.

Estas observações q_k diferem (costumam diferir) umas das outras por causa de variações aleatórias das grandezas de entrada (exs: histerese dos equipamentos, variações das condições ambientais, destreza do operador, etc). Na prática, o resultado disso é a diferença dos valores de medição. Por isso é que não é aconselhável se fazer só uma ou duas medições.

A melhor estimativa da variância da média é dada por

$$s^2(q) = \frac{s^2(q_k)}{n} \quad (IV.3)$$

Em que:

$s^2(q)$ é a variância experimental da média das medições;

n é o número de medições;

$s^2(q_k)$ é a variância das observações independentes.

Assim,

$$u = s(q) = \frac{s(q_k)}{\sqrt{n}} \quad (IV.4)$$

Em que:

$s(q)$ é o desvio-padrão experimental da média das medições;

$s(q_k)$ é o desvio-padrão das observações independentes.

IV.1.3 Incertezas Padrão tipo B (Iso Gum 4.3, 2003)

A avaliação Tipo B é estimada através de outros meios que não dependam de um conjunto de observações, tais como dados de medições prévias, experiência ou conhecimento geral do comportamento e propriedades de materiais e instrumentos relevantes, especificações do fabricante, dados fornecidos de certificados de calibração e incertezas atribuídas a dados de referência extraídos de manuais.

Uma maneira bastante comum de se estimar esta avaliação é a estimativa dos valores superior e inferior da grandeza de entrada X_i , com o objetivo de se afirmar que “a probabilidade de que o valor X_i esteja dentro do intervalo a_- até a_+ , para todos os

fins práticos, é igual a 1, e a probabilidade de que X_i esteja fora deste intervalo é essencialmente zero (Iso Gum, 4.3.7)”.

Então, x_i é o valor esperado de X_i , e é o ponto médio do intervalo (IV.5).

$$u^2(x_i) = \frac{(a_+ - a_-)^2}{12} \quad (IV.5)$$

Logo,

$$u(x_i) = \frac{(a)^2}{\sqrt{3}} \quad (IV.6)$$

Que é a chamada distribuição retangular. Se, ao se fazer esta análise, é observada uma contribuição significativa na incerteza de um resultado, devem ser obtidos dados adicionais para se ter uma avaliação mais completa.

IV.1.4 Incerteza Padrão Combinada (Iso Gum 5.1.2, 2003)

É definida por

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) \quad (IV.7)$$

Em que:

f é a função dada em (IV.1);

$u(x_i)$ é uma incerteza padrão tipo A ou tipo B;

u_c^2 é a variância combinada estimada

Este desvio-padrão estimado caracteriza a dispersão de valores que poderiam ser atribuídos ao mensurando Y .

IV.1.5 Coeficientes de Sensibilidade (Iso Gum 5.1.3, 2003)

As derivadas parciais são estimadas por

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial X_i}, X_1, X_2, \dots, X_N \quad (IV.8)$$

Estas derivadas são frequentemente denominadas de coeficientes de sensibilidade. Elas estimam a variação do mensurando devido à uma variação na grandeza de entrada.

Cada derivada parcial é o coeficiente de sensibilidade c_i de uma grandeza de entrada.

$$c_i = \frac{\partial f(x_i)}{\partial X_i} = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad (IV.9)$$

IV.1.6 Contribuição para Incerteza (Iso Gum 5.1.3, 2003)

A variância estimada (IV.7) é a soma de termos, sendo que cada um deles representa a variância estimada associada a uma estimativa de saída y gerada pela variância estimada associada a cada uma das estimativas de entrada x_i . Logo, (IV.7) pode ser escrita como (IV.10):

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N [c_i \cdot u(x_i)]^2 \equiv \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad (IV.10)$$

Em que:

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad (IV.9b)$$

$$u_i(y) \equiv |c_i| \cdot u(x_i) \quad (IV.11)$$

IV.1.7 Graus de Liberdade Efetivos (Iso Gum 5.1.3, 2003)

O número de graus de liberdade efetivos da incerteza combinada $u_c(y)$ é estimado pela expressão:

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{(u(x_i) \times c_i)^4}{v_i}} \quad (IV.12)$$

em que:

N é a quantidade de grandezas de entrada (influência);

v_i é o número de graus de liberdade de cada grandeza X_i de entrada.

IV.1.8 Fator de abrangência k (Iso Gum 6.2, 2003)

Determinar o fator de abrangência k^1 na tabela, entrando com o valor do v_{eff} .

Uma vez determinado o número de graus de liberdade efetivos, obtém-se o valor do fator de abrangência k através da Tab. 5, para o nível da confiança de aproximadamente 95%.

Tabela 5: Fator de abrangência para 95,45%

95,45%	
v_{eff}	k
1	13,9678
2	4,5266
3	3,3068
4	2,8693
5	2,6487
6	2,5165
7	2,4288
8	2,3664
9	2,3198
10	2,2837
11	2,2549
12	2,2314
13	2,2118
14	2,1953
15	2,1812
16	2,1689
17	2,1583
18	2,1489
19	2,1405
20	2,1330
100	2,0253
500 $\cong \infty$	2,0050
1000 $\cong \infty$	2,0025
10000 $\cong \infty$	2,0003
100000 $\cong \infty$	2,0000

OBS: esta tabela pode ser facilmente obtida aplicando-se a seguinte equação no software Excel[®]:

¹ Nota: O fator de abrangência é obtido através da distribuição *t-student*, que é uma distribuição de propriedade teórica, simétrica e semelhante à distribuição normal. É definida pelo parâmetro do número de graus de liberdade. Quanto maior é este parâmetro, mais próximo da distribuição normal estará a distribuição *t-student*. Para $k = 2$, 95,45% dos resultados estarão compreendidos em um intervalo de mais ou menos dois desvios-padrão.

$$k = \text{INVT}(1-0,9545; v_{\text{eff}}) \quad (\text{IV.13})$$

Observa-se que a partir de um certo número de interações, k é aproximadamente 2. Se o valor de k , pelo conhecimento do técnico que executa a medição, é suficientemente pequeno para não influir no resultado final, pode-se considerar que o número de graus de liberdade é $\cong \infty$.

A tabela IV.1 mostra quatro possíveis possibilidades (ou seja, a partir de 500, por exemplo, pode-se considerar $k \cong 2$).

Com os valores da tabela IV.1, caso T seja uma variável aleatória, com distribuição de t-Student e número de graus de liberdade efetivos, tem-se que:

$$\Pr(-k < T < +k) = 0,9545 \quad (\text{IV.14})$$

IV.1.9 Cálculo da Incerteza Expandida (Iso Gum 6.2, 2003)

A incerteza expandida U é definida pela equação (IV.15):

$$U = k \cdot u_c(y) \quad (\text{IV.15})$$

em que:

k é o fator de abrangência.

IV.1.10 Declaração do Resultado de Medição (Iso Gum 7, 2003)

Após serem calculados o valor do resultado de medição y e sua incerteza expandida U , os mesmos deverão ser declarados utilizando-se uma das quatro maneiras sugeridas pelo Iso Gum. Neste estudo, os resultados serão declarados $Y = (y \pm U) \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, para viscosidade cinemática, $Y = (y \pm U) \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, para massa específica e $Y = (y \pm U) \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ para tensão superficial, complementados com informações sobre o valor do fator de abrangência k , que depende dos graus de liberdade, e seu respectivo nível da confiança, de aproximadamente 95%.

O valor da incerteza será declarado com dois algarismos significativos. Uma vez feito o arredondamento, este preferencialmente será feito para cima, de acordo com o item 7.2.6 do Iso Gum.

IV.2 ESTIMATIVAS DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO DE VISCOSIDADE

Abaixo, segue o roteiro de determinação das estimativas de incerteza de medição de viscosidade, de acordo com o roteiro fornecido em (IV.1).

Mensurando: Viscosidade cinemática

$$\nu (\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (\text{IV.16})$$

Instrumento utilizado: viscosímetro ubbelohde do tipo I;

Faixa nominal de medição: $(2,0000 - 10,0000) \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Então,

$$\nu = f(C_1, t) \quad (\text{IV.17})$$

Em que:

C_1 é a constante do viscosímetro;

t é o tempo de escoamento do fluido, na temperatura de medição.

$$\nu = f(C_2, \alpha, t, \phi_1, \phi_2, g_1, g_2, h, r_u, r_l, \sigma_1, \sigma_2, \rho_1, \rho_2) \quad (\text{IV.18})$$

Devem ser calculados os coeficientes de sensibilidade de cada grandeza de entrada

A constante C_1 é determinada de acordo com (IV.19).

$$C_1 = C_2 \times \left(1 + \frac{\alpha \times (T_r - Temp) \times \cos(\phi_1) \times g_1 \times \left(1 + \frac{2 \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right)}{g_1 \times h} \right)}{\cos(\phi_2) \times g_2} \right) \quad (IV.19)$$

Os coeficientes de sensibilidade são determinados de acordo com

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial C_2} \right) = 1 + \left(\frac{\alpha \times (T_r - Temp) \times \cos(\phi_1) \times g_1 \times \left(1 + \frac{2 \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right)}{g_1 \times h} \right)}{\cos(\phi_2) \times g_2} \right) \quad (IV.20)$$

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial \alpha} \right) = \left(\frac{C_2 \times (T_r - Temp) \times \cos(\phi_1) \times g_1 \times \left(1 + \frac{2 \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right)}{g_1 \times h} \right)}{\cos(\phi_2) \times g_2} \right) \quad (IV.21)$$

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial t} \right) = \left(\frac{C_2 \times \alpha \times (-1) \times \cos(\phi_1) \times g_1 \times \left(1 + \frac{2 \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right)}{g_1 \times h} \right)}{\cos(\phi_2) \times g_2} \right) \quad (IV.22)$$

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial \phi_1} \right) = - \left(\frac{C_2 \times \alpha \times (T_r - Temp) \times \sin(\phi_1) \times g_1 \times \left(1 + \frac{2 \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right)}{g_1 \times h} \right)}{\cos(\phi_2) \times g_2} \right) \quad (IV.23)$$

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial \phi_2} \right) = \left(\frac{C_2 \times \alpha \times (T_r - Temp) \times \cos(\phi_1) \times \sin(\phi_2) \times g_1 \times \left(1 + \frac{2 \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right)}{g_1 \times h} \right)}{\cos(\phi_2)^2 \times g_2} \right) \quad (IV.24)$$

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial h} \right) = - \left(\frac{2 \times C_2 \times \alpha \times (T_r - Temp) \times \cos(\phi_1) \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right)}{h^2 \times \cos(\phi_2) \times g_2} \right) \quad (IV.25)$$

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial r_u} \right) = - \left(\frac{2 \times C_2 \times \alpha \times (T_r - Temp) \times \cos(\phi_1) \times \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right)}{r_u^2 \times h \times \cos(\phi_2) \times g_2} \right) \quad (IV.26)$$

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial r_i}\right) = \left(\frac{2 \times C_2 \times \alpha \times (T_r - Temp) \times \cos(\phi_1) \times \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2}\right)}{r_i^2 \times h \times \cos(\phi_2) \times g_2}\right) \quad (IV.27)$$

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial \sigma_1}\right) = \left(\frac{2 \times C_2 \times \alpha \times (T_r - Temp) \times \cos(\phi_1) \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l}\right)}{\rho_1 \times h \times \cos(\phi_2) \times g_2}\right) \quad (IV.28)$$

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial \sigma_2}\right) = - \left(\frac{2 \times C_2 \times \alpha \times (T_r - Temp) \times \cos(\phi_1) \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l}\right)}{\rho_2 \times h \times \cos(\phi_2) \times g_2}\right) \quad (IV.29)$$

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial \rho_1}\right) = - \left(\frac{2 \times C_2 \times \alpha \times (T_r - Temp) \times \cos(\phi_1) \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l}\right) \times \sigma_1}{\rho_1^2 \times h \times \cos(\phi_2) \times g_2}\right) \quad (IV.30)$$

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial \rho_2}\right) = \left(\frac{2 \times C_2 \times \alpha \times (T_r - Temp) \times \cos(\phi_1) \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l}\right) \times \sigma_2}{\rho_2^2 \times h \times \cos(\phi_2) \times g_2}\right) \quad (IV.31)$$

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial g_1} \right) = C_2 \times \left(\frac{\alpha \times (T_r - Temp) \times \cos(\phi_1) \times g_1 \times \left(1 + \frac{2 \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right)}{g_1 \times h} \right)}{\cos(\phi_2) \times g_2} - \frac{2 \times \alpha \times (T_r - Temp) \times \cos(\phi_1) \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right)}{g_1 \times h \times \cos(\phi_2) \times g_2} \right) \quad (IV.32)$$

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial g_2} \right) = - \left(\frac{C_2 \times \alpha \times (T_r - Temp) \times \cos(\phi_1) \times g_1 \times \left(1 + \frac{2 \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right)}{g_1 \times h} \right)}{\cos(\phi_2)^2 \times g_2^2} \right) \quad (IV.33)$$

Com relação à segunda componente da equação de viscosidade (III.9), tem-se que;

$$R = F(C_2, t, V, d, L) \quad (IV.34);$$

$$\left(\frac{\partial R}{\partial C_2}\right) = \left(\frac{0,00166 \times V^{(1/3)}}{C_2 \times L \times \sqrt{C_2 \times d \times t^2}}\right) + \left(\frac{0,00083 \times V^{(1/3)} \times d}{C_2 \times L \times C_2 \times (C_2 \times d)^{(3/2)} \times t^2}\right) \quad (IV.35)$$

$$\left(\frac{\partial R}{\partial t}\right) = 1 + \frac{0,00332 \times V^{(1/3)}}{C_2 \times L \times \sqrt{C_2 \times d \times t^3}} \quad (IV.36)$$

$$\left(\frac{\partial R}{\partial V}\right) = \frac{0,0005533333333333 \times C_1}{V^{(2/3)} \times C_2 \times L \times \sqrt{C_2 \times d \times t^2}} \quad (IV.37)$$

$$\left(\frac{\partial R}{\partial L}\right) = \frac{0,00166 \times V^{(1/3)}}{C_2 \times L^2 \times \sqrt{C_2 \times d \times t^2}} \quad (IV.38)$$

$$\left(\frac{\partial R}{\partial d}\right) = \frac{0,00083 \times V^{(1/3)}}{L \times (C_2 \times d)^{(3/2)} \times t^2} \quad (IV.39)$$

IV.2.1 Incerteza Padrão e Graus de Liberdade Relativos ao Tempo

Foram feitas n medições de tempo. Com elas, o desvio-padrão s_t foi calculado. A incerteza do cronômetro I_t é obtida de seu certificado de calibração. No caso de o fator de abrangência k não ter sido declarado, uma distribuição retangular é considerada. A incerteza padrão combinada será então:

$$u_c(t) = \sqrt{\frac{s_t^2}{n} + \left(\frac{I_t}{k}\right)^2} \quad (IV.40)$$

Graus de Liberdade

$$v_{eff}(t) = \frac{(u_c(t))^2}{\frac{s_t^4}{n-1}} \quad (IV.41)$$

IV.3 ESTIMATIVAS DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO DE MASSA ESPECÍFICA

IV.3.1 Pesagem Hidrostática

Durante este estudo, o Inmetro estava implantando um sistema de pesagem hidrostática, o qual coloca a instituição entre as melhores do mundo na grandeza, visto que o estado da arte em massa específica é este sistema.

O Inmetro, a partir de 2009, passou a oferecer serviços de ensaios de massa específica de líquidos, com resultados na sexta casa decimal, e estimativa de incerteza de medição também nesta mesma casa decimal. Um estudo prévio foi mostrado no I Congresso Internacional de Metrologia Mecânica por dos SANTOS JUNIOR et al., em 2008.

Com relação à pesagem hidrostática, alguns fluidos de calibração de que dispõe o Inmetro são o n-nonano e a água. O primeiro possui massa específica em torno de $702 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e o último em torno de $998 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Trata-se de uma importante informação, pois, desde que as medições de massa específica dos fluidos acima mencionados possam ser comprovadas por trabalhos científicos (TANAKA et al., 2001) e intercomparações internacionais (LOREFICE, 2009), pode-se considerar que os fluidos que possuam massa específica com valores intermediários aos da água e do n-nonano podem ter a estimativa de incerteza de medição melhorada. Todos os tipos de biodiesel (provenientes de óleos vegetais e de gorduras animais) e de óleos vegetais estudados nesta tese estão nesta situação. A Tab. 6 mostra a melhor capacidade de medição de massa específica dos fluidos de calibração.

Tab. 6: Melhor capacidade de medição de massa específica dos fluidos de calibração

Fluido	Temperatura de Referência	Massa específica do líquido	Incerteza expandida
	$^{\circ}\text{C}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
água	20,00	0,998209	0,000020
n-nonano	20,00	0,702050	0,000018

Estes resultados podem ser considerados pelas seguintes hipóteses:

- o equipamento utilizado no estudo, o densímetro digital, que é rastreado ao sistema de pesagem hidrostática, é um compartimento fechado (ou seja, não sofre influência significativa do ambiente na faixa de temperatura estudada);
- já foi mostrado que, se fechado (ver III.5.4), o biodiesel não modifica sua massa específica significativamente.

A pesagem hidrostática é realizada à temperatura de 20 °C. Porém, pode-se encontrar o valor de massa específica de biodiesel utilizando-se a equação de correção de massa específica para diferentes temperaturas (ENGINEERING TOOLBOX, 2008).

$$\rho_1 = \frac{\rho_0}{1 + \beta_L (T_1 - T_0)} \quad (IV.42)$$

$$\rho_1 \cdot (1 + \beta_L (T_1 - T_0)) = \rho_0 \quad (IV.43)$$

$$\beta_L = \frac{\rho_0 - \rho_1}{T_1 - T_0} \quad (IV.44)$$

Em que:

ρ_1 é a massa específica do fluido na temperatura mais alta, em $g \cdot cm^{-3}$;

ρ_0 é a massa específica do fluido na temperatura mais baixa, em $g \cdot cm^{-3}$;

T_1 é a temperatura mais alta do fluido, em °C;

T_0 é a temperatura mais baixa do fluido, em °C;

β_L é o coeficiente de expansão térmica do biodiesel, em °C⁻¹;

OBS: α é o módulo de Bulk, definido por $-\frac{\gamma}{\rho}$

Sendo que:

γ em $g \cdot cm^{-3} \cdot ^\circ C^{-1}$;

ρ em $g \cdot cm^{-3}$.

IV.3.2 Densímetro digital

Após serem feitas as medições utilizando-se o densímetro digital, na faixa de 17 °C a 40 °C, aplicou-se o método dos mínimos quadrados para um polinômio de segundo grau, com relação à massa específica do biodiesel de sebo bovino e a temperatura. Assim,

$$\rho_L(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad (IV.45)$$

Foi calculado então o coeficiente de expansão térmica do biodiesel a cada temperatura:

$$\alpha = \frac{\partial \rho_L}{\partial T} = 2 \cdot a_2 + a_1 \quad (IV.46)$$

OBS: α é o coeficiente angular da curva.

α em $g \cdot cm^{-3} \cdot ^\circ C^{-1}$.

Abaixo segue um exemplo em uma das vinte quatro temperaturas medidas:

Sendo

ρ_i = massa específica indicada no densímetro digital (leitura direta), em g / cm^3 ;

Suponha que $\rho_i = 17^\circ C$.

Aplicando-se o método dos mínimos quadrados,

$$a_0 = 0,87960861893 \left(g \cdot cm^{-3} \right) \quad (IV.47)$$

$$a_1 = -0,00074827059 \left(g \cdot cm^{-3} \cdot ^\circ C^{-1} \right) \quad (IV.48)$$

$$a_2 = 0,00000021578 \left(g \cdot cm^{-3} \cdot ^\circ C^{-2} \right) \quad (IV.49)$$

Substituindo-se em (IV.45),

$$\rho_L(17^\circ C) = 0,8669504 \left(g \cdot cm^{-3} \right) \quad (IV.50)$$

O Laboratório de Fluidos do Inmetro possui sua própria equação para correção de massa específica, mostrada em (IV.51) (SANTO FILHO et al., 2010):

$$\rho_L = a_2 \cdot \rho_i + a_1 \cdot T_i + a_0 \quad (IV.51)$$

Aplicando-se (IV.51),

$$\rho_L(17^\circ C) = 0,8669321(g \cdot cm^{-3}) \quad (IV.52)$$

Então, o resíduo é

$$resíduo \rho_L(17^\circ C) = 0,00001830(g \cdot cm^{-3}) \quad (IV.53)$$

Deve-se fazer isso para as 96 medições efetuadas (ver anexo IV).

IV.4 TENSÃO SUPERFICIAL

Mensurando: Tensão Superficial ($mN \cdot m^{-1}$)

É função do fator de correção e da tensão aparente:

$$\sigma_c = f(F, \sigma_a) \quad (IV.54)$$

Assim,

$$\sigma_c = F \cdot \sigma_a \quad (IV.55)$$

O fator de correção é dado por (NEIL, 1941):

$$F = 0,7250 + \left(\frac{0,01452 \cdot \sigma_a}{C^2 (\rho_L - \rho_a)} + 0,0453 - 1,679 \cdot \left(\frac{r}{R} \right) \right)^{1/2} \quad (IV.56)$$

A tensão aparente é encontrada pela equação

$$\sigma_a = A_1 \cdot \sigma_i + A_0 \quad (IV.57)$$

Mais detalhes sobre o cálculo da tensão aparente são mostrados no anexo VI.

Desta forma, σ_c (equação (III.23)) pode ser representado por

$$\sigma_c = f(\sigma_i, R, r, C, \rho_l, \rho_a, g_1, g_2, \delta_{\sigma_1}, \delta_{\sigma_2}, \delta_{\sigma_3}) \quad (IV.58)$$

$$\sigma_c = \left(0,7250 + \frac{\left(\frac{(0,01452 \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i))}{(C^2 \cdot (\rho_l - \rho_a))} + 0,0453 - 1,679 \cdot \left(\frac{r}{R} \right)^{1/2} \right) \cdot g_1 \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i)}{g_2} \right) + \delta_{\sigma_1} + \delta_{\sigma_2} + \delta_{\sigma_3} \quad (IV.59)$$

$$\frac{\partial \sigma_c}{\partial \sigma_i} = \left(0,7250 + \frac{\left(\frac{(0,01452 \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i))}{(C^2 \cdot (\rho_l - \rho_a))} + 0,0453 - 1,679 \cdot \left(\frac{r}{R} \right)^{1/2} \right) \cdot g_1 \cdot (b_1)}{g_2} \right) + \frac{0,07260 \cdot g_1 \cdot (b_1) \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i)}{\left(\frac{(0,01452 \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i))}{(C^2 \cdot (\rho_l - \rho_a))} + 0,0453 - 1,679 \cdot \left(\frac{r}{R} \right)^{1/2} \right) \cdot C^2 \cdot (\rho_l - \rho_a) \cdot (g_2)} \quad (IV.60)$$

$$\frac{\partial \sigma_c}{\partial R} = \frac{0,8395 \cdot r \cdot g_1 \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i)}{\left(\frac{(0,01452 \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i))}{(C^2 \cdot (\rho_l - \rho_a))} + 0,0453 - 1,679 \cdot \left(\frac{r}{R} \right)^{1/2} \right) \cdot R^2 \cdot (g_2)} \quad (IV.61)$$

$$\frac{\partial \sigma_c}{\partial R} = - \frac{0,8395 \cdot g_1 \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i)}{\left(\frac{(0,01452 \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i))}{(C^2 \cdot (\rho_l - \rho_a))} + 0,0453 - 1,679 \cdot \left(\frac{r}{R} \right)^{1/2} \right) \cdot R \cdot (g_2)} \quad (IV.62)$$

$$\frac{\partial \sigma_c}{\partial C} = - \frac{0,1452 \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i)^2 \cdot g_1}{\left(\frac{(0,01452 \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i))}{(C^2 \cdot (\rho_l - \rho_a))} + 0,0453 - 1,679 \cdot \left(\frac{r}{R} \right)^{1/2} \right) \cdot C^3 \cdot (\rho_l - \rho_a) \cdot (g_2)} \quad (IV.63)$$

$$\frac{\partial(\sigma_c)}{\partial(\rho_l)} = - \frac{0,00726 \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i)^2 \cdot g_1}{\left(\frac{(0,01452 \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i))}{(C^2 \cdot (\rho_l - \rho_a))} + 0,0453 - 1,679 \cdot \left(\frac{r}{R} \right) \right)^{1/2} C^2 \cdot (\rho_l - \rho_a) \cdot (g_2)} \quad (IV.64)$$

$$\frac{\partial(\sigma_c)}{\partial(\rho_a)} = \frac{0,00726 \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i)^2 \cdot g_1}{\left(\frac{(0,01452 \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_i))}{(C^2 \cdot (\rho_l - \rho_a))} + 0,0453 - 1,679 \cdot \left(\frac{r}{R} \right) \right)^{1/2} C^2 \cdot (\rho_l - \rho_a) \cdot (g_2)} \quad (IV.65)$$

$$\frac{\partial(\sigma_c)}{\partial(g_1)} = \frac{0,7250 + \left(\frac{0,01452 \cdot \sigma_a}{C^2 (\rho_L - \rho_a)} + 0,0453 - 1,679 \cdot \left(\frac{r}{R} \right) \right)^{1/2} \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_1)}{g_2} \quad (IV.66)$$

$$\frac{\partial(\sigma_c)}{\partial(g_1)} = - \frac{0,7250 + \left(\frac{0,01452 \cdot \sigma_a}{C^2 (\rho_L - \rho_a)} + 0,0453 - 1,679 \cdot \left(\frac{r}{R} \right) \right)^{1/2} \cdot (b_0 + b_1 \cdot \sigma_1)}{g_2^2} \quad (IV.67)$$

$$\frac{\partial(\sigma_c)}{\partial(\delta\sigma_1)} = 1 \quad (IV.68)$$

$$\frac{\partial(\sigma_c)}{\partial(\delta\sigma_2)} = 1 \quad (IV.69)$$

$$\frac{\partial(\sigma_c)}{\partial(\delta\sigma_3)} = 1 \quad (IV.70)$$

IV.5 ESTABILIDADE

Considerando estudos de estabilidade, a inclinação da curva, utilizando-se todas as medições, foi calculada utilizando-se a equação abaixo (ISO GUIDE 35, 2006):

$$b_1 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (IV.71)$$

Em que:

- X_i é o tempo em que a medição foi feita;
- \bar{X} é a média do tempo de todas as medições, em meses (pode-se usar dias ou anos, mas, depois, deve-se converter para meses);
- Y_i é a medida de viscosidade, massa específica ou tensão superficial;
- \bar{Y} é a média de todas as medições de viscosidade, massa específica ou tensão superficial.

Esta equação é obtida através do método dos mínimos quadrados, e parte-se do princípio que a variação de viscosidade, massa específica e tensão superficial é linear com relação ao tempo.

A inclinação da curva foi calculada por

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X} \quad (IV.72)$$

A variância e o desvio-padrão foram calculados utilizando-se (ISO GUIDE 35, 2006 e TAYLOR, 1997, p.196-198.):

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n - 2} \quad (IV.73)$$

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \quad (IV.74)$$

Significado da inclinação da curva

$$|b_1| < t_{0,95,n-2} \cdot s(b_1) \quad (IV.75)$$

Se o módulo de b_1 for menor do que o produto t-student (curva normal parametrizada) pelo desvio-padrão, isto significa dizer que não há instabilidades relevantes.

IV.6 HOMOGENEIDADE

Considerando-se a homogeneidade, as formulas utilizadas foram:

$$s_a^2 = \frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n_0} \quad (IV.76)$$

e

$$s_{eg} = \sqrt{s_a^2} \quad (IV.77)$$

em que:

MQ_{entre} é a media dos quadrados dos resultados entre as amostras;

MQ_{dentro} é a media dos quadrados dos resultados em cada amostra;

s_{eg} é o desvio-padrão entre as amostras;

s_a^2 é a variância entre as amostras.

Com as ferramentas acima, os resultados encontrados foram expressos assumindo-se a incerteza associada como um valor de propriedade de viscosidade, massa específica ou tensão superficial como sendo:

$$u = \sqrt{(u_{car})^2 + (u_{eg})^2 + (u_{eld})^2 + (u_{ecd_4})^2 + (u_{ecd_{45}})^2} \quad (IV.78)$$

em que:

- u é a incerteza de medição combinada padrão (ou seja, as incertezas medidas nos ensaios metrológicos usuais);
- u_{car} é a incerteza de medição relativa à caracterização;

- u_{eg} é a incerteza de medição padrão devido às (não) homogeneidades entre as garrafas.
- u_{eld} é a incerteza de medição padrão devido às (não) estabilidades de longa duração.
- u_{ecd} é a incerteza de medição padrão devido às (não) estabilidades de curta duração.
- u_{ecd_4} é a incerteza de medição padrão devido às (não) estabilidades de curta duração das garrafas armazenadas em geladeira.
- $u_{ecd_{45}}$ é a incerteza de medição padrão devido às (não) estabilidades de curta duração das garrafas armazenadas em banho termostático ou estufa.

CAPÍTULO V

ESTABELECIMENTO DE MODELOS MATEMÁTICOS PARA VISCOSIDADE, MASSA ESPECÍFICA E TENSÃO SUPERFICIAL DE BIODIESEL

V.1 INTRODUÇÃO

Este estudo também tenta estabelecer modelos de comportamento para o biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol em viscosidade, massa específica e tensão superficial. Alguns estudos extras de viscosidade e massa específica de outros óleos e biodieseis aplicando-se estes modelos também serão mostrados no apêndice V.

V.2 MODELOS DE VISCOSIDADE COM RELAÇÃO À TEMPERATURA

Partindo-se do princípio de que os diferentes tipos de biodiesel estudados são todos fluidos newtonianos, são apresentados três modelos para modelar as viscosidades com relação à temperatura.

Com relação ao biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol (B100SBET), neste estudo foram feitas ao menos trinta e seis medições de viscosidade, sendo pelo menos quatro por temperatura, na faixa de 20 °C a 100 °C. Com estas viscosidades medidas em suas respectivas temperaturas, as outras temperaturas dentro do intervalo acima mencionado foram completadas com resultados de métodos numéricos.

Estes métodos numéricos são utilizados desde o início do século XX para se “prever”, a partir de resultados experimentais, viscosidades de óleos minerais e derivados de petróleo em diferentes temperaturas.

Existe uma abundância de métodos de “previsão” e correlação de viscosidade (MERHOTRA, 1990). Em muitos casos, a grandeza correlacionada é a temperatura. A maioria dos métodos existentes não é verdadeiramente de previsão, havendo a necessidade de se ter dados experimentais de viscosidade para se determinar os parâmetros de ajuste, ou,

no caso de misturas, a interação entre os parâmetros. É bastante difícil se estabelecer a exatidão e a confiabilidade dos resultados, uma vez que os testes efetuados pela maioria dos autores não costumam possuir uma base de dados comum.

Mas neste estudo há uma base de dados comum, e ela pode então ser comparada.

V.2.1 Equação de Vogel

Em 1921, Vogel criou uma equação empírica para determinação da viscosidade de fluidos newtonianos. Com ela, pode-se prever uma viscosidade em uma temperatura desejada, desde que tenham sido encontradas previamente três viscosidades de um mesmo fluido em três temperaturas diferentes (BAUER, 1986).

$$\ln \nu = \frac{B}{T+C} + A \quad (V.1)$$

em que:

ν = viscosidade em $mm^2 \cdot s^{-1}$;

$$B = (T_2 + C) \cdot (\ln \nu_2 - A)$$

$$C = \frac{(\ln \nu_1 - \ln \nu_3) \cdot (T_1 - T_2) \cdot T_3 - (\ln \nu_1 - \ln \nu_2) \cdot (T_1 - T_3) \cdot T_2}{(\ln \nu_1 - \ln \nu_2) \cdot (T_1 - T_3) - (\ln \nu_1 - \ln \nu_3) \cdot (T_1 - T_2)}$$

$$A = \frac{(T_1 + C) \cdot \ln \nu_1 - (T_2 + C) \cdot \ln \nu_2}{T_1 - T_2}$$

Assim,

$$\nu = e^{\frac{B}{T+C}} \cdot e^A \quad (V.2)$$

e

$$\nu = D \cdot e^{\frac{B}{T+C}} \quad (V.3)$$

em que:

$$D = e^A \quad (V.4)$$

V.2.2 Equação de Walther-Ubbelohde

Walther em 1931 (ABOUL-SEOULD e MOHARAM, 1998) também criou uma equação empírica para determinação da viscosidade de fluidos newtonianos, que foi utilizada por Ubbelohde (BAUER, 1986) em seus viscosímetros capilares, do tipo Ubbelohde. Com ela, pode-se prever uma viscosidade em uma temperatura desejada, desde que tenham sido encontradas, previamente, duas viscosidades de um mesmo fluido em duas temperaturas diferentes. Esta equação é a base da norma ASTM D341 (2009, 6p).

$$\ln(\ln(v + 0,7)) = A - B \times \ln(273,15 + T) \quad (V.5)$$

em que:

A e B são constantes;

T é a temperatura indicada, em °C;

v é a viscosidade em $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

OBS: A constante 0,7¹ poderia ser substituída por 0,6 ou 0,8.

Assim,

$${}^2 v = \left(\exp \left(\exp \left(A - (B \times \ln(273,15 + T)) \right) \right) \right) - 0,7 \quad (V.6)$$

$$v = \left(e^{\left(e^{(A - (B \times \ln(273,15 + T)))} \right)} \right) - 0,7 \quad (V.6b)$$

¹ Nota: Este valor 0,7 está no apêndice X.1.4.2 da norma ASTM D341 (2009).

² Nota: embora a representação “EXP” não seja muito apropriada, foi utilizada, por uma questão didática. A representação de forma correta é mostrada em (V.6b), mas pode-se notar que, pelo diminuto tamanho das letras, a compreensão pode ser prejudicada.

Obs : A e B são determinadas da seguinte forma :

$$B = \frac{\ln(\ln(v_2 + 0,7)) - \ln(\ln(v_1 + 0,7))}{\ln(273,15 + T_2) - \ln(273,15 + T_1)} \quad (V.7)$$

$$A = \ln(\ln(v_1 + 0,7)) - B \times \ln(273,15 + T_1) \quad (V.8)$$

Obs: esta equação, mudando-se para a base logarítmica, é resolvida da seguinte maneira:

$$\log(\log(v + 0,7)) = a - b \cdot \log(T) \quad (V.9)$$

$$\log(v + 0,7) = 10^{a-b \cdot \log(T)} \quad (V.10)$$

$$v + 0,7 = 10^{10^{a-b \cdot \log(T)}} \quad (V.11)$$

$$v = 10^{10^{a-b \cdot \log(T)}} - 0,7 \quad (V.12)$$

Sendo a e b constantes.

V.2.3 Equação Polinomial de terceiro grau

BARBOSA et al. (2009), propuseram, somente em medições de viscosidade de biodiesel e óleos com viscosidade menor do que $35 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, que seja utilizado para representar a curva viscosidade x temperatura um polinômio de terceiro grau, a partir de quatro resultados experimentais (foram escolhidos os termômetros nas faixas de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $40 \text{ }^\circ\text{C}$). Isso porque, embora os resultados obtidos pelas equações acima mencionadas sejam bons e prevejam bem a tendência de decrescimento da viscosidade com relação à temperatura, e o comportamento de óleos minerais seja normalmente logarítmico, nestas condições um polinômio pode ser utilizado, com resultados semelhantes. Esta curva é individual, ou seja, só funciona para o fluido medido, e nunca pode ser extrapolada. Além disso, não funciona se houver no intervalo medido alguma inflexão (as quais comprovadamente ocorrem quando o fluido possui viscosidade acima de $60 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Acima desta faixa, deveriam ser feitos mais quatro pontos, ou seja, deveriam ser medidas mais quatro viscosidades em quatro temperaturas diferentes e se criar um novo polinômio de terceiro grau. Porém, acima de quatro medições, o tempo de medição, em um

viscosímetro capilar, tornaria inviável economicamente a caracterização de um biodiesel, o qual não exige uma exatidão tão grande.

Além disso, as medições mais usuais, considerando-se as demandas de clientes, situam-se na faixa de 20 °C e 40 °C.

Este estudo excepcionalmente foi feito até 100 °C. Os pontos utilizados foram 20 °C, 25 °C, 30 °C e 40 °C para a elaboração da primeira curva e 40 °C, 60 °C, 80 °C e 100 °C para a segunda curva.

V.2.3.1 Aplicação do Método dos Mínimos Quadrados para a Equação Polinomial de Terceiro Grau

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - a - b \cdot X_i - c \cdot X_i^2 - d \cdot X_i^3)^2}{N - 4}} \quad (V.13)$$

Sendo a, b, c e d constantes.

V.3 MODELO DE MASSA ESPECÍFICA COM RELAÇÃO À TEMPERATURA

Os modelos de massa específica costumam ser lineares ou polinomiais de segundo grau. Para transações comerciais, está sendo proposto um modelo linear, porém com precisão simples (8 casas decimais).

Não se deve em hipótese alguma confundir exatidão Metrológica (a qual é, nos dias atuais, em torno de sete casas decimais), com um método numérico.

O método numérico, neste caso, utiliza o número de casas decimais com precisão simples (ou estendida, se houver necessidade) e trunca o valor para o número de casas decimais que pode ser garantido por um Laboratório Nacional de Metrologia.

V.4 MODELO DE TENSÃO SUPERFICIAL COM RELAÇÃO À TEMPERATURA

Os modelos de tensão superficial são pouco estudados. Um modelo consagrado é o de tensão superficial da água. Serão testadas as equações de Vogel e Walther-Ubbelohde.

V.5 MODELO DE VISCOSIDADE PARA MISTURA DE ÓLEOS – EQUAÇÃO DE REFUTAS

Foi aplicada para biodiesel a equação de Refutas, que serve para se “prever” o valor de viscosidade na mistura de óleos minerais e derivados de petróleo.

Esta equação é definida por (MAPLES, 2000):

$$VBI = 14,534 \times \ln(\ln(\nu + 0,8)) + 10,975 \quad (V.14)$$

ou

$$VBI = 14,534 \times \log(\log(\nu + 0,8)) + 10,975 \quad (V.15)$$

Em que:

VBI é o índice de mistura de viscosidade (“Viscosity Blending Índice”).

OBS: aconselha-se que os óleos sejam misturados à mesma temperatura.

Abaixo segue um exemplo de utilização desta equação:

Suponha que se deseja fazer uma mistura de um óleo com viscosidade em torno de $5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e outro com viscosidade em torno de $35 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, à temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, com a porcentagem de 50% para cada. Os resultados medidos com um viscosímetro capilar foram:

$$\nu_1 = 5,0868 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (V.16)$$

$$\nu_2 = 35,2290 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (V.17)$$

Assim, aplicando-se, passo a passo, as partes da equação (V.14), será obtida a viscosidade final.

$$\nu_1 + 0,8 = 5,8868 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (V.18)$$

$$\nu_2 + 0,8 = 36,0290 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (V.19)$$

e

$$\ln(v_1 + 0,8) = 1,7727 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{V.20});$$

$$\ln(v_2 + 0,8) = 3,5843 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{V.21});$$

então,

$$\ln(\ln(v_1 + 0,8)) = 0,5725 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{V.22})$$

$$\ln(\ln(v_2 + 0,8)) = 1,2766 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{V.23})$$

Logo,

$$14,534 \times \ln(\ln(v_1 + 0,8)) = 8,3209 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{V.24})$$

$$14,534 \times \ln(\ln(v_2 + 0,8)) = 18,5537 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{V.25})$$

Por fim,

$$VBI_1 = 19,2959 \quad (\text{V.26})$$

$$VBI_2 = 29,5287 \quad (\text{V.27})$$

Assim, ao se misturar, por exemplo, 50% de cada óleo, espera-se obter

$$v_1 = 11,6374 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{V.28})$$

Para se observar se este modelo é adequado para aplicação, utiliza-se então o conceito de erro percentual.

$$\%err = \frac{V_{real} - V_{refutas}}{V_{real}} \cdot 100 \quad (\text{V.29})$$

O resultado (V.28) é teórico, obtido a partir dos resultados experimentais (V.16) e (V.17). Este resultado é considerado o $v_{refutas}$ da equação (V.29); O resultado v_{real} é obtido ao se misturar 50% de cada fluido em uma proveta calibrada.

O erro relativo ocorre, principalmente, devido a pequenas alterações de temperatura dos fluidos durante a mistura (fazendo com que o volume aumente ou diminua), à destreza do técnico que realizou a mistura (quando fez o menisco pode haver algum erro de leitura) e à vidraria (toda vidraria apresenta um pequeno desvio do valor nominal para o real).

CAPÍTULO VI

ANÁLISE DOS RESULTADOS

VI.1 CARACTERIZAÇÃO - RESULTADOS DE MASSA ESPECÍFICA

São mostrados os resultados da caracterização de biodiesel de sebo bovino, de 17 °C até 40 °C. Como já mencionado no Capítulo 3, o biodiesel foi medido em um densímetro digital, o qual teria capacidade para fazer medições até 4 °C, que não foram feitas devido ao ponto de névoa das amostras ser em torno de 15 °C.

As amostras 34 e 22 foram utilizadas para fazer este estudo, e foram selecionadas aleatoriamente com o auxílio da norma ASTM E 826.

Após terem sido engarrafadas, iniciou-se o processo de medição. As amostras postas no equipamento foram submetidas a uma subida de 17 °C até 40 °C, seguidas de uma descida de 40 °C até 17 °C. Fazendo-se isso, podem ser analisadas as contribuições aleatórias (deriva do instrumento).

Tira-se então a média dos resultados obtidos por cada amostra.

Na Tab. 7 são mostrados os resultados encontrados, e as respectivas análises. A incerteza combinada é a soma quadrática de todas as incertezas das grandezas de entrada. Este resultado indicará a incerteza do mensurando, no caso, a massa específica. Incerteza expandida é a incerteza combinada multiplicada por um fator de abrangência, k . No caso, considera-se k sendo dois, o que significa dizer que os resultados obtidos estão compreendidos na faixa de dois desvios-padrão (para mais e para menos).

Tab. 7: Resultados encontrados de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, desde 17 °C até 40 °C

Temperatura na medição	Massa específica do Líquido calculada
°C	$g \cdot cm^{-3}$
17,00	0,86695
18,00	0,86618
19,00	0,86547
20,00	0,86476
21,00	0,86399
22,00	0,86326
23,00	0,86252
24,00	0,86179
25,00	0,86105
26,00	0,86032
27,00	0,85958
28,00	0,85880
29,00	0,85807
30,00	0,85734
31,00	0,85660
32,00	0,85588
33,00	0,85514
34,00	0,85441
35,00	0,85369
36,00	0,85296
37,00	0,85222
38,00	0,85149
39,00	0,85077
40,00	0,85001

Observa-se que, de grau em grau, a variação de massa específica com relação à temperatura possui um comportamento aproximadamente linear, em torno de $7 \times 10^{-4} g \cdot cm^{-3}$, como mostrado na Tab. 8.

A quinta casa decimal é “duvidosa” neste estudo. A estimativa de incerteza de medição ocorre nesta casa.

Tab. 8: Variação de massa específica de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, grau a grau

Variação de Massa Específica em Módulo $g.cm^{-3}$	Variação de Temperatura $^{\circ}C$
0,00077	(17 para 18) $^{\circ}C$
0,00071	(18 para 19) $^{\circ}C$
0,00071	(19 para 20) $^{\circ}C$
0,00076	(20 para 21) $^{\circ}C$
0,00074	(21 para 22) $^{\circ}C$
0,00073	(22 para 23) $^{\circ}C$
0,00073	(23 para 24) $^{\circ}C$
0,00074	(24 para 25) $^{\circ}C$
0,00074	(25 para 26) $^{\circ}C$
0,00074	(26 para 27) $^{\circ}C$
0,00078	(27 para 28) $^{\circ}C$
0,00073	(28 para 29) $^{\circ}C$
0,00073	(29 para 30) $^{\circ}C$
0,00074	(30 para 31) $^{\circ}C$
0,00072	(32 para 32) $^{\circ}C$
0,00074	(32 para 33) $^{\circ}C$
0,00073	(33 para 34) $^{\circ}C$
0,00072	(34 para 35) $^{\circ}C$
0,00074	(35 para 36) $^{\circ}C$
0,00073	(36 para 37) $^{\circ}C$
0,00074	(37 para 38) $^{\circ}C$
0,00072	(38 para 39) $^{\circ}C$
0,00076	(39 para 40) $^{\circ}C$

Abaixo é mostrada a Tab. 9, na qual foi feita uma abordagem considerando a mesma incerteza expandida para todas as temperaturas, o que facilita bastante sua utilização.

Tab. 9: Resultado de estimativa de incerteza de medição de massa específica de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, para todas as temperaturas

Faixa de temperatura da medição	Massa específica do Líquido calculado	Incerteza expandida	Incerteza combinada	Fator de abrang.	Grau lib. efetivo
$^{\circ}C$	$g.cm^{-3}$	$g.cm^{-3}$	$g.cm^{-3}$	k	v_{eff}
de 17 até 40	-	0,00008	0,00004	2,000	2730

Com essa abordagem, todas as massas específicas podem ser representadas da seguinte maneira: $(\rho \pm 0,00008) \text{ g.cm}^{-3}$, sendo ρ uma massa específica qualquer compreendida entre $17 \text{ }^\circ\text{C}$ e $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na criação dos gráficos de caracterização de massa específica de biodiesel de sebo bovino, foi feita uma abordagem polinomial, mostrada na Fig. 27. Também, é apresentado um modelo de massa específica utilizando-se precisão simples (8 casas decimais). Para se fazer o cálculo de massa específica, utiliza-se o modelo. Para se expressar o resultado, no entanto, somente são utilizadas cinco casas decimais, pois este é o valor garantido metrologicamente. Fazendo-se isso, pode-se comparar o valor real com o valor do modelo.

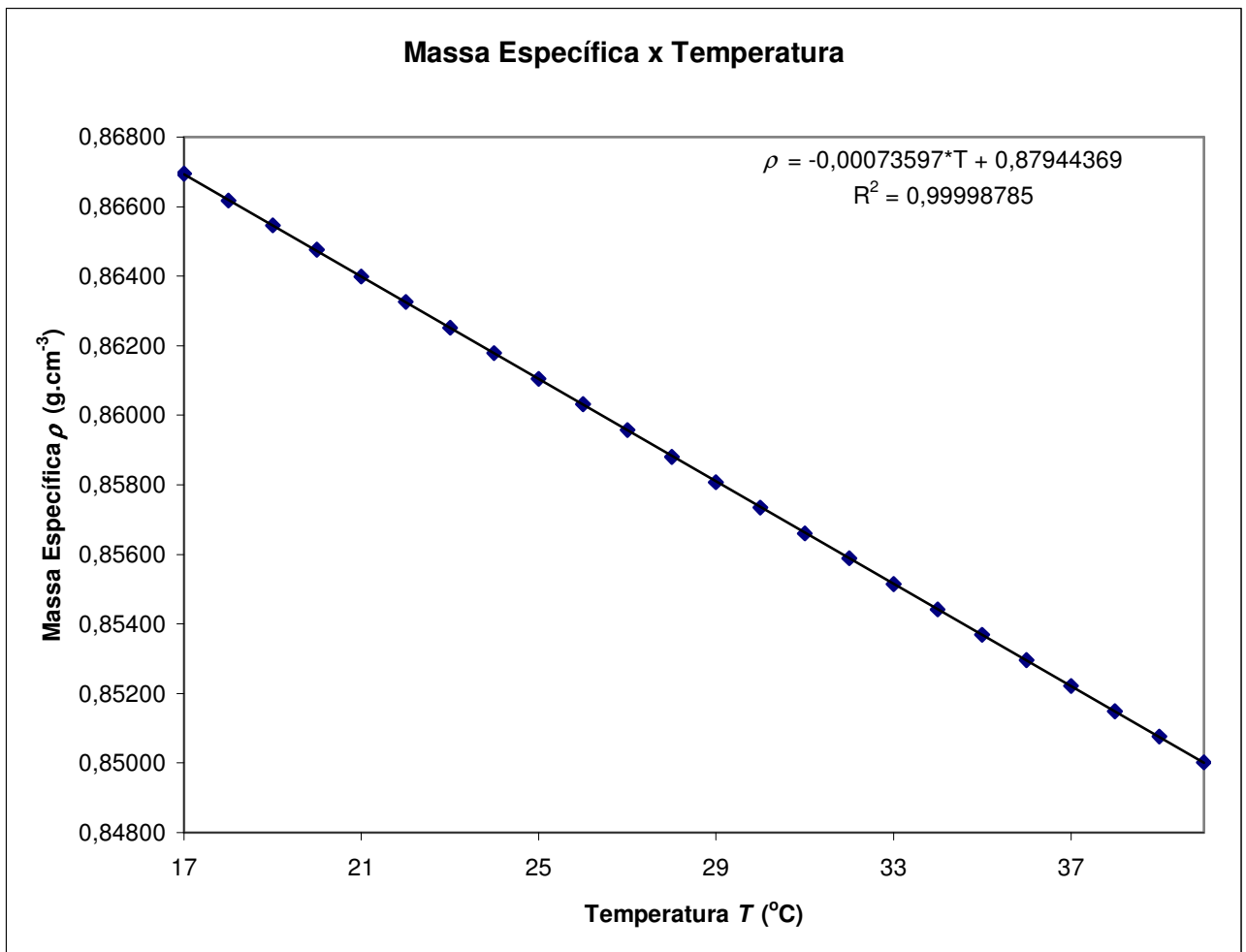


Fig. 27: Variação de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, com relação à temperatura

A massa específica do líquido calculada para cada temperatura deve ser somada e subtraída à incerteza expandida de medição. Então, por exemplo, a massa específica do biodiesel de sebo bovino para 40 °C é $(0,85001 \pm 0,00008) \text{ g.cm}^{-3}$.

Segue abaixo o cálculo da incerteza, nas Tabs. 10 e 11. As grandezas de influência são a estimativa de incerteza de medição da pesagem hidrostática e o resíduo acima descrito.

Tab. 10: Cálculo da Incerteza de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

Contribuição para incerteza	grau de liberdade	$u_i(y)^4/n_i$	$u_i(y)^2$			
$u_i(y)$ ml	n_i					
$2,50 \times 10^{-05}$	431	$9,063 \times 10^{-22}$	$6,250 \times 10^{-10}$			
$3,08 \times 10^{-05}$	1	$8,966 \times 10^{-31}$	$9,469 \times 10^{-10}$			
Grandezas de influência	Estimativa do Valor de variação	unidade	Tipo de distribuição	Divisor	coef. de sensibild. c_i	Incerteza padrão $u(x_i)$
X_i						
ρ_{Lp}	0,000050	g.cm^{-3}	t-student	2,006	1,00	0,0000250
Resíduo da equação	0,000053	g.cm^{-3}	retangular	1,732	1,00	0,0000308

Tab. 11: Declaração da Incerteza de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

Temperatura	Massa Específica do Liq.	Incerteza expandida	Incerteza combinada	Fator de abrang.	Grau lib. efetivo
°C	g.cm^{-3}	g.cm^{-3}	g.cm^{-3}	k	v_{eff}
17 - 40	0,85001 - 0,86698	0,000079	0,000040	2,000	$2,73 \times 10^3$

O anexo V mostra todos os resultados dos ensaios, realizados em duas amostras. Foram feitas uma subida e uma descida em cada amostra, com o objetivo de determinar, também, efeitos de deriva (ou seja, de variação de valores de medição de um instrumento) do densímetro digital.

VI.2 CARACTERIZAÇÃO - RESULTADOS DE VISCOSIDADE

A Tab. 12 mostra a caracterização de viscosidade cinemática de biodiesel de sebo bovino a 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C e 100 °C. As sete primeiras temperaturas foram ensaiadas com um viscosímetro do tipo Ubbelohde I, padrão nacional de referência do Brasil, cuja faixa de medição é de 2 $mm^2.s^{-1}$ até 10 $mm^2.s^{-1}$; o último ensaio foi feito com um viscosímetro Ubbelohde 0_a, cuja faixa de medição é de 1 $mm^2.s^{-1}$ até 5 $mm^2.s^{-1}$.

Tab. 12: Resultados Encontrados de viscosidade para biodiesel de sebo bovino, transesterificado com etanol, em uma faixa de medição de (20-100) T/(°C)

Temperatura	Viscosidade Máxima	Viscosidade Cinemática	Viscosidade Mínima	Incerteza Expandida	Tipo do Viscosímetro Ubbelohde
T (°C)	v_{max} ($mm^2.s^{-1}$)	v ($mm^2.s^{-1}$)	v_{min} ($mm^2.s^{-1}$)	U	
20	8,2923	8,2830	8,2737	0,0093	I
25	7,2329	7,2248	7,2167	0,0081	I
30	6,3692	6,3620	6,3548	0,0072	I
35	5,6740	5,6675	5,6610	0,0065	I
40	5,0326	5,0269	5,0212	0,0057	I
50	4,0938	4,0891	4,0844	0,0047	I
60	3,3978	3,3940	3,3902	0,0038	I
80	2,4625	2,4596	2,4567	0,0029	I
100	1,8827	1,8785	1,8743	0,0042	0 _a

Para determinação de cada viscosidade cinemática em cada temperatura é necessário se calcular a estimativa de incerteza de medição de viscosidade cinemática (RODRIGUES et al., 2008 e BARBOSA et al., 2009). A grandeza viscosidade cinemática é uma grandeza indireta. Primeiramente, deve-se determinar o tempo médio de escoamento do fluido estudado, para depois se encontrar a viscosidade.

A Tab. 14 mostra como foram feitas as medições de viscosidade em uma amostra, para a temperatura de 40 °C. A obtenção das viscosidades nas temperaturas acima mostradas foi feita de forma similar. A equação utilizada é a (III.22) e as estimativas de incerteza de medição encontram-se no capítulo V. A Tab. 15 indica os resultados do mensurando e suas respectivas estimativas de incerteza de medição.

Tab. 13: Grandezas de entrada utilizadas na estimativa de incerteza de medição de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol à temperatura de 40 °C.

Amostra G22

Grandezas de influência	Valor	Incerteza Expandida	Incerteza padronizada	Coef. sensibil.	Coef. sensibil.	$(c_i * u(x_i))^2$	$(c_i * u(x_i))^2$	g.l.	Distribuição
				C_1	ν	C_1	ν		
		U	u_i	C_i	C_i				
$t =$	508,638	0,05421667	0,02046949	-	0,00988508	0	4,0943E-08	5,65464841	normal
$K_2 =$	0,0098885	0,000011	0,0000	0,9995	508,403326	3,022E-11	7,8188E-06	infinito	normal
$V =$	5700	285	164,544827	-	-1,0224E-07	0	2,8302E-10	infinito	retangular
$L =$	90	0,9	0,51961524	-	-4,3168E-06	0	5,0315E-12	infinito	retangular
$d =$	0,63	0,0126	0,00727461	-	0,00030835	0	5,0315E-12	infinito	retangular
$g_1 =$	9,78748	0,00005	2,8868E-05	0,00100982	0,51359119	8,4977E-16	2,1981E-10	infinito	retangular
$g_2 =$	9,78748	0,00005	2,8868E-05	-0,00100982	-0,51359119	8,4977E-16	2,1981E-10	infinito	retangular
$h =$	0,14	0,0014	0,00080829	0	0	0	0	infinito	retangular
$r_u =$	0,006	0,0003	0,00017321	0,00061867	0,31465652	1,1483E-14	2,9703E-09	infinito	retangular
$r_l =$	0,006	0,0003	0,00017321	-0,00061867	-0,31465652	1,1483E-14	2,9703E-09	infinito	retangular
$\sigma_1 =$	0,032	0,001	0,00057735	0	0	0	0	infinito	retangular
$\sigma_2 =$	0,029	0,001	0,00057735	0	0	0	0	infinito	retangular
$\rho_1 =$	850,04	10	5,77350269	0	0	0	0	infinito	retangular
$\rho_2 =$	740	10	5,77350269	0	0	0	0	infinito	retangular
$\varphi_1 =$	0	0,001	0,00057735	0	0	0	0	infinito	retangular
$\varphi_2 =$	0	0,001	0,00057735	0	0	0	0	infinito	retangular
$T =$	40	0,009	0,00519615	-2,4721E-07	-0,00012573	1,6501E-18	4,2683E-13	infinito	retangular
$\alpha =$	0,000025	0,000005	2,8868E-06	-0,19777	-100,585563	3,2594E-13	8,4312E-08	infinito	retangular
$\Delta\nu =$	-	0,00045241	0,0002262	-	1	0	5,1168E-08	infinito	normal

Tab. 14: Resultado das Estimativas de Incerteza de Medição de Viscosidade de Biodiesel de Sebo Bovino transesterificado com etanol

	Valor	Incerteza Expandida	Incerteza Combinada	Incerteza	Fator de Abrangência	Graus de Liberdade Efetivos
	x_i	U	u_c	%	k	v_{eff}
C_1 ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	0,00988356	1,1058E-05	5,529E-06	0,1119	2	infinito
v ($\text{mm}^2.\text{s}^{-2}$)	5,02676	0,005658	0,00282877	0,1125	2	215996,188

VI.3 MODELOS DE VISCOSIDADE

A partir destes resultados, tentou-se escolher o melhor modelo de viscosidade para o biodiesel estudado. Como mencionado no capítulo V, foram estudadas três abordagens: a equação polinomial de terceiro grau, a equação de Vogel e a equação de Walther-Ubbelohde.

A última equação necessita de dois ensaios (entende-se por ensaio a obtenção de uma viscosidade em uma determinada temperatura, após terem sido realizadas pelo menos quatro medições), a penúltima de três ensaios e a primeira de pelo menos quatro ensaios.

As equações de Vogel e de Walther-Ubbelohde partem do princípio de que os fluidos estudados são newtonianos (BAUER, 1986). São abordagens logarítmicas, ou seja, à medida que a temperatura aumenta, a viscosidade do fluido diminui, sem, no entanto, a curva característica ser linear.

A equação polinomial de terceiro grau apresenta uma desvantagem, que é a de se ter que obter mais pontos de calibração para encontrá-la.

Porém, quando não se sabe o comportamento de um fluido e se deseja estudá-lo, é aconselhável que quatro medições sejam feitas. Sendo assim, este estudo foi dividido em duas partes: na primeira, quatro pontos criam a primeira curva polinomial; na segunda, mais quatro criam a segunda curva. Os pontos adicionais servem para se analisar o quão perto ou longe estão os modelos das medições reais.

Todos os ensaios foram feitos no Inmetro, o qual apresenta enorme tradição com relação à confiabilidade de seus resultados, como pode ser comprovado em MAGGI et al., 2009, e PASSARINO et al., 1998, entre outros.

A Fig. 28 mostra os pontos de medição obtidos, feitos com os resultados da Tab. 13 (baseado de SANTO FILHO et al., 2010b). Após esta Fig., são mostrados os resultados obtidos com as três abordagens.

A Tab. 15 mostra as equações elaboradas com os resultados experimentais, de acordo com (V.2),(V.6) e com a equação polinomial de terceiro grau. Os resultados de viscosidade da equação de Walter-Ubbelohde foram gerados a partir das temperaturas 20 °C e 100 °C e os resultados da equação de Vogel foram gerados utilizando-se as temperaturas 20 °C, 40 °C e 100 °C. A partir de 6.9 foi elaborada a Tab. 16 e foram comparados os valores de todas as equações, utilizando-se o conceito de erro percentual relativo, como mostrado em (V.29).

A Tab. 17 mostra o cálculo do erro percentual relativo, (V.29), para o pior caso, ou seja, aquele em que os resultados numéricos destoaram mais dos resultados experimentais. O que se pode observar é que se, por exemplo, fossem cortadas duas casas decimais, (o que, para metrologia de alta exatidão não é bom, mas que, no entanto, não afeta as exigências da norma ANP 7, pois ela não solicita nenhuma casa decimal para análise de viscosidade), e se considerasse uma tolerância de mais ou menos este erro percentual relativo para os modelos, todos os resultados seriam aceitos.

A Fig. 29 mostra os resultados experimentais juntamente com os encontrados para os três modelos.

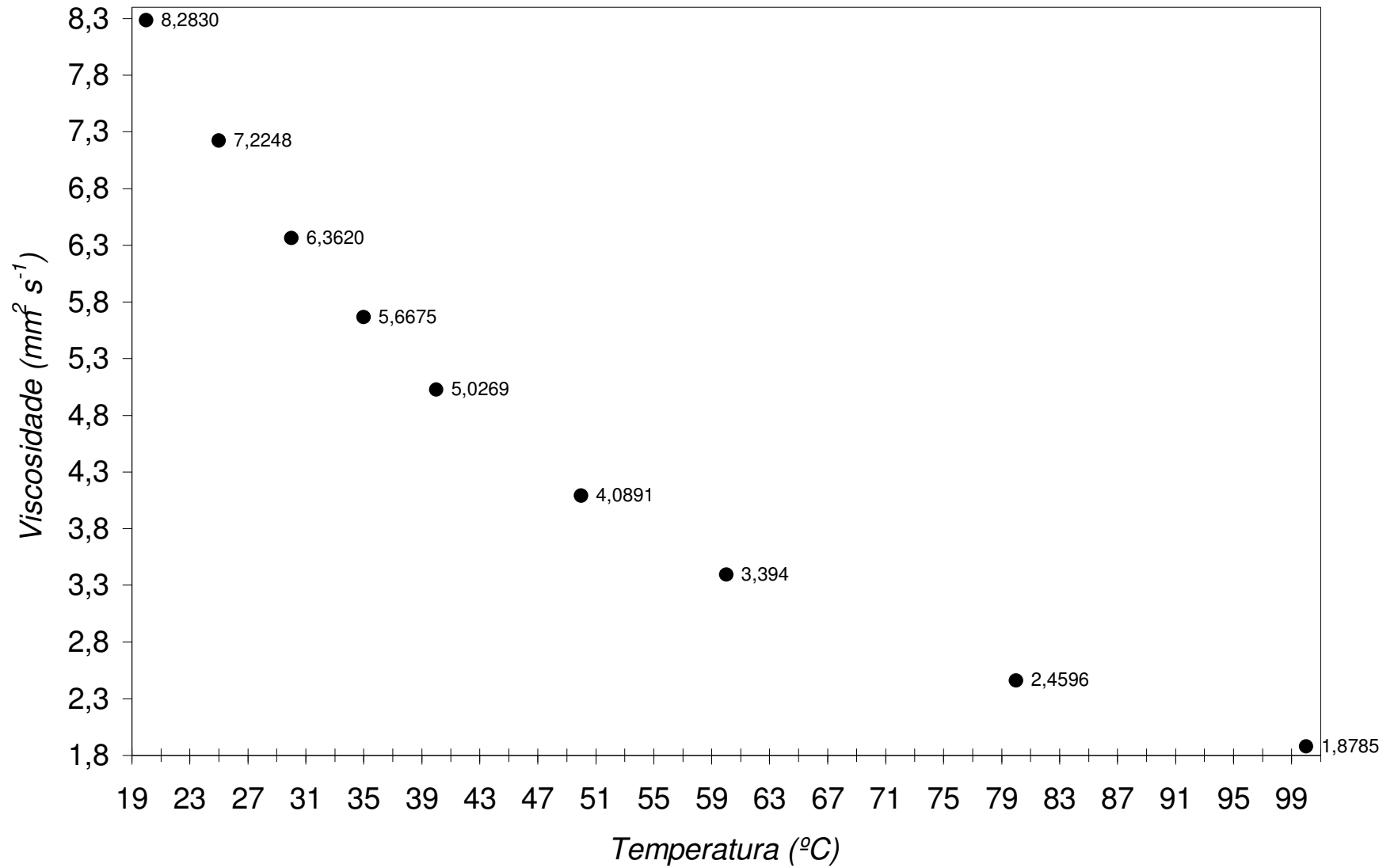


Fig. 28: Caracterização de biodiesel de sebo sovino, transesterificado com etanol, entre 20 °C e 100 °C

Tab. 15: Equações de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

na faixa {20-100} T/(°C)

Equações – Biodiesel de Sebo Bovino (rota etílica)		
Vogel	$v = (0,1095)*EXP((662,8906)/(T+133,2403))$ usando 20 (°C) e 100 (°C)	
Walther-Ubbelohde	$v = (EXP(EXP(20,5018-(-3,4705*LN(273,15+T)))))-0,7$ usando 20 (°C), 40 (°C) e 100 (°C)	
Polinomial	20 (°C) a 40 (°C)	$v = (-0,00006523*(T)^3 + 0,00880050*(T)^2 - 0,50818167*T + 15,44830000$
	40 (°C) a 100 (°C)	$v = (-0,00000719*(T)^3 + 0,00216835*(T)^2 - 0,24379947*T + 11,76999948$

Tab. 16: Resultados de todas as equações na faixa {20-100} T/(°C), em $mm^2.s^{-1}$, com seus respectivos erros relativos (cinza – valores experimentais em $mm^2.s^{-1}$; branco – valores calculados)

T	Polinomial (P) $mm^2.s^{-1}$	Walther-Ubbelohde (W-U) $mm^2.s^{-1}$	Vogel (V) $mm^2.s^{-1}$	Experimental $mm^2.s^{-1}$	% erro P	% erro (W-U)	% erro V
20,0	8,2830	8,2830	8,2830	8,2830	0,000	0,000	0,000
21,0	8,0534	8,0534	8,0539			0,001	0,007
22,0	7,8331	7,8330	7,8340			0,001	0,011
23,0	7,6219	7,6214	7,6228			0,006	0,012
24,0	7,4192	7,4181	7,4199			0,015	0,008
25,0	7,2248	7,2227	7,2248	7,2248	0,000	0,029	0,000
26,0	7,0382	7,0348	7,0372			0,048	0,014
27,0	6,8590	6,8541	6,8568			0,072	0,032
28,0	6,6868	6,6801	6,6831			0,100	0,056
29,0	6,5213	6,5127	6,5158			0,132	0,083
30,0	6,3620	6,3514	6,3548	6,3620	0,000	0,166	0,113
31,0	6,2086	6,1961	6,1996			0,202	0,145
32,0	6,0606	6,0463	6,0500			0,236	0,176
33,0	5,9178	5,9019	5,9057			0,268	0,203
34,0	5,7796	5,7627	5,7666			0,293	0,224
35,0	5,6457	5,6283	5,6323	5,6675	0,385	0,692	0,621
36,0	5,5157	5,4986	5,5027			0,310	0,235
37,0	5,3892	5,3734	5,3776			0,293	0,216
38,0	5,2658	5,2524	5,2567			0,254	0,174
39,0	5,1452	5,1356	5,1398			0,187	0,104
40,0	5,0269	5,0226	5,0269	5,0269	0,000	0,085	0,000
41,0	4,9233	4,9134	4,9177			0,201	0,114

42,0	4,8223	4,8078	4,8121			0,301	0,212
43,0	4,7238	4,7056	4,7099			0,386	0,295
44,0	4,6278	4,6067	4,6110			0,456	0,364
45,0	4,5343	4,5110	4,5153			0,513	0,419
46,0	4,4431	4,4183	4,4225			0,558	0,463
47,0	4,3543	4,3285	4,3327			0,592	0,496
48,0	4,2678	4,2415	4,2457			0,615	0,518
49,0	4,1835	4,1572	4,1613			0,629	0,531
50,0	4,1015	4,0755	4,0795	4,0891	0,303	0,334	0,235
51,0	4,0217	3,9962	4,0002			0,633	0,534
52,0	3,9440	3,9193	3,9233			0,625	0,525
53,0	3,8683	3,8447	3,8486			0,611	0,510
54,0	3,7948	3,7723	3,7761			0,592	0,491
55,0	3,7232	3,7020	3,7058			0,569	0,468
56,0	3,6536	3,6338	3,6375			0,543	0,442
57,0	3,5859	3,5675	3,5711			0,515	0,414
58,0	3,5201	3,5031	3,5066			0,484	0,384
59,0	3,4561	3,4405	3,4440			0,453	0,353
60,0	3,3940	3,3796	3,3830	3,3940	0,000	0,422	0,322
61,0	3,3335	3,3205	3,3238			0,391	0,291
62,0	3,2748	3,2630	3,2662			0,360	0,261
63,0	3,2177	3,2070	3,2102			0,332	0,234
64,0	3,1623	3,1526	3,1557			0,305	0,208
65,0	3,1084	3,0996	3,1026			0,281	0,184
66,0	3,0560	3,0481	3,0510			0,259	0,164
67,0	3,0052	2,9979	3,0007			0,241	0,147
68,0	2,9557	2,9490	2,9518			0,227	0,134
69,0	2,9077	2,9014	2,9041			0,216	0,125
70,0	2,8611	2,8550	2,8576			0,210	0,120
71,0	2,8157	2,8099	2,8124			0,208	0,119
72,0	2,7716	2,7658	2,7682			0,210	0,123
73,0	2,7288	2,7229	2,7252			0,216	0,131
74,0	2,6871	2,6810	2,6833			0,227	0,143
75,0	2,6466	2,6402	2,6424			0,241	0,160
76,0	2,6072	2,6004	2,6025			0,260	0,180
77,0	2,5688	2,5616	2,5636			0,282	0,205
78,0	2,5315	2,5237	2,5256			0,308	0,232
79,0	2,4951	2,4867	2,4885			0,336	0,263
80,0	2,4596	2,4506	2,4523	2,4596	0,000	0,367	0,297
81,0	2,4250	2,4154	2,4170			0,400	0,332
82,0	2,3913	2,3809	2,3825			0,434	0,368
83,0	2,3584	2,3473	2,3488			0,468	0,406
84,0	2,3262	2,3145	2,3159			0,502	0,442
85,0	2,2947	2,2824	2,2837			0,535	0,478

86,0	2,2639	2,2511	2,2523			0,566	0,512
87,0	2,2337	2,2205	2,2216			0,593	0,542
88,0	2,2041	2,1905	2,1916			0,616	0,569
89,0	2,1751	2,1613	2,1622			0,634	0,589
90,0	2,1465	2,1327	2,1335			0,644	0,603
91,0	2,1184	2,1047	2,1055			0,646	0,609
92,0	2,0907	2,0773	2,0780			0,638	0,605
93,0	2,0633	2,0506	2,0512			0,619	0,589
94,0	2,0363	2,0244	2,0249			0,586	0,560
95,0	2,0096	1,9987	1,9992			0,538	0,516
96,0	1,9830	1,9737	1,9740			0,474	0,456
97,0	1,9567	1,9491	1,9494			0,390	0,376
98,0	1,9306	1,9251	1,9252			0,284	0,275
99,0	1,9045	1,9015	1,9016			0,155	0,151
100,0	1,8785	1,8785	1,8785	1,8785	0,000	0,000	0,000
					% erro max	0,692	0,621

Tab. 17: Resultados de viscosidade do biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

em todas as equações, para o pior caso, em $mm^2.s^{-1}$, considerando erros relativos

	Experimental $mm^2.s^{-1}$	Polinomial $mm^2.s^{-1}$	Vogel $mm^2.s^{-1}$	Walther- Ubbelohde $mm^2.s^{-1}$
Valor	5,6675	5,6457	5,6323	5,6323
Valor mais alto (x 1,007)	-	5,69	5,67	5,67
Valor mais baixo (x 0,993)	-	5,61	5,59	5,59

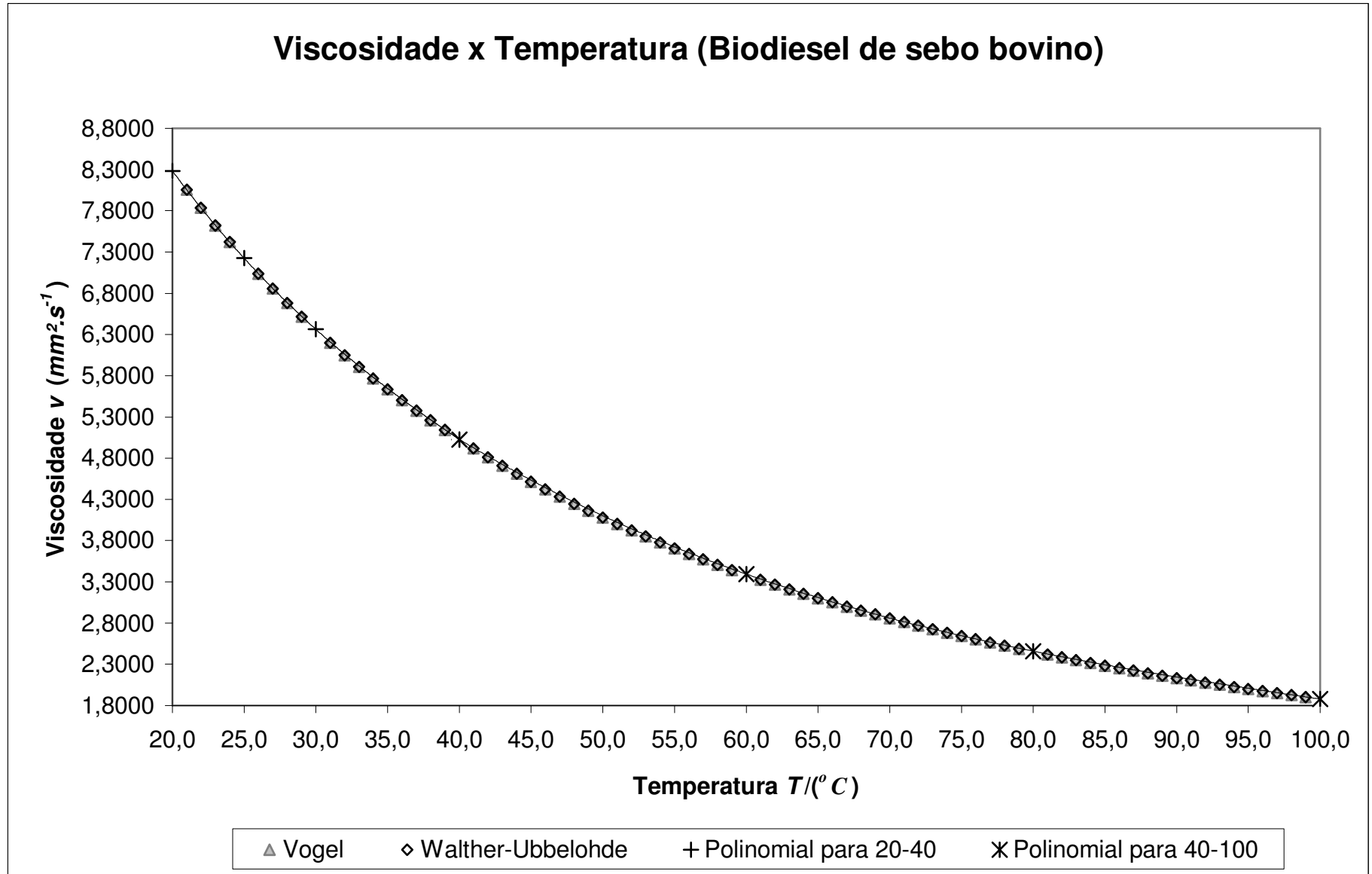


Fig. 29: Comparação entre Vogel, Walther-Ubbelohde e Polinomial de terceiro grau entre 20 $^{\circ}\text{C}$ e 100 $^{\circ}\text{C}$, para de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

VI.4 CARACTERIZAÇÃO - RESULTADOS DE TENSÃO SUPERFICIAL

Seguem abaixo, na Tab. 18, os resultados medidos com um anel de platina-irídio, parte integrante do padrão nacional de tensão superficial (tensiômetro). São mostrados os resultados encontrados utilizando-se o padrão nacional de referência de tensão superficial do Brasil, um tensiômetro Krüss K100MK2. Trata-se de um tensiômetro que permite aos clientes um oferecimento de resultados com até cinco algarismos significativos.

Este equipamento foi utilizado na medição de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, para levantamento de um modelo matemático. Os demais resultados mostrados neste estudo (caracterização, homogeneidade e estabilidade) foram feitos com um tensiômetro do tipo Lauda TE-1.

Os resultados dos dois equipamentos são mostrados no estudo por dois motivos:

- 1 – comparação dos resultados entre estes dois equipamentos;
- 2 – estudar o melhor modelo matemático de tensão superficial de biodiesel e analisar se deve haver diferença de abordagem ao se acrescentar uma casa decimal na medição.

Na Tab. 18 são mostrados os resultados obtidos com o tensiômetro K100MK2

Tab. 18: Resultados obtidos de tensão superficial, com o tensiômetro Krüss K100MK2, para o biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

Temperatura de Medição	Tensão Superficial Média	Incerteza expandida	Incerteza combinada	Fator de abrang.	Grau lib. efetivo
$^{\circ}\text{C}$	mN.m^{-1}	mN.m^{-1}	mN.m^{-1}	k	ν_{eff}
18,00	30,591	0,068	0,033	2,063	4,133E+01
20,00	30,442	0,064	0,032	2,061	4,281E+01
25,00	30,068	0,084	0,041	2,070	3,714E+01
40,00	28,945	0,150	0,073	2,081	3,277E+01
15,00-40,00	-	0,16	-	-	-

Como a maior estimativa de incerteza de medição ocorre na segunda casa decimal, os resultados encontrados das medições devem ser arredondados para a segunda casa decimal. Não foram, na Tab. 18, de propósito, pois será mostrada a diferença que ocorre na utilização de modelos matemáticos entre duas e três casas decimais.

A Tabs. 19 e 20 mostram os resultados de medição utilizando-se o tensiômetro Lauda TE-1, padrão utilizado na maior parte dos estudos.

As estimativas de incerteza de medição foram calculadas de acordo com (IV.59) a (IV.70).

Tab. 19: Resultados de tensão superficial o biodiesel de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, obtidos com o tensiômetro TE-1

PLANILHA DE INCERTEZA DA TENSÃO SUPERFICIAL (σ)				
Grandezas	Estimativa	Incerteza estimada	unidade	Tipo de distribuição
X_i	x_i			
Tens.no padrão		0,3	$mN.m^{-1}$	normal
Resolução		0,05	$mN.m^{-1}$	retangular
g_1	9,78748	0,00005		retangular
g_2	9,78748	0,00005		retangular
σ_i	33,70	1,00E-01	$mN.m^{-1}$	retangular
σ aleat			$mN.m^{-1}$	
C	6,000	2,00E-02	cm	retangular
ρ_L	0,86476	5,00E-04	$g.cm^{-3}$	retangular
ρ_a	0,00120	2,00E-05	$g.cm^{-3}$	retangular
R	0,9550	3,20E-03	cm	retangular
r	0,01850	5,00E-04	cm	retangular
σ	30,32	3,379E-01	$mN.m^{-1}$	

Tensão superficial = 30,32 $mN.m^{-1}$

Neste exemplo, o número de medições efetuadas foi 8, sendo quatro da amostra G22 e quatro da G34. Então, $n=8$ e a incerteza padronizada é considerada como o desvio-padrão entre os resultados de tensão superficial dividido pelo número de medições.

VI.5 MODELOS DE TENSÃO SUPERFICIAL

O tensiômetro Krüss K100MK2 é o que apresenta a melhor exatidão de tensão superficial neste estudo. A Fig. 30 mostra a mesma curva elaborada com regressão linear, com a Equação de Walther-Ubbelohde (que deu origem à norma ASTM D341) e com a equação de Vogel, na faixa compreendida entre 18 °C e 40 °C¹, todas a partir dos dados experimentais.

¹ Nota: Existe uma concentração maior de medições entre 18 °C e 25 °C, pois a grandeza tensão superficial costuma ser medida em conjunto com a massa específica (para pesagem hidrostática e densímetros de vidro) na temperatura de 20 °C. Esta temperatura costuma ser utilizada na medição de massa específica tanto em laboratório quanto na resolução ANP N °7. Com duas temperaturas a mais, sendo uma ligeiramente abaixo e outra pouco acima, pode-se

Observa-se também que as equações linear e de Vogel acompanham os resultados experimentais de forma mais próxima do que a de Walther-Ubbelohde ².

Tab. 20: Resultados de incerteza de medição de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, obtidos com o tensiômetro TE-1

Divisor	coef. de sensibilidade	Incerteza padronizada	Contrib. p/ incerteza	grau de liberdade	$u_i(y)^2$	$u_i(y)^4/g$
	c_i	$u(x_i)$	$u_i(y)$	g.l.		
2,00	1,000E+00	1,500E-01	0,15	1,00E+10	2,25E-02	5,06E-14
1,73205	1,000E+00	2,887E-02	2,887E-02	1,00E+10	8,33E-04	6,94444E-17
1,73205	7,792E-04	2,887E-05	2,249E-08	1,00E+10	5,06E-16	2,5597E-41
1,73205	-7,792E-04	2,887E-05	-2,249E-08	1,00E+10	5,06E-16	2,5597E-41
1,73205	8,425E-01	5,774E-02	4,864E-02	1,00E+10	2,37E-03	5,59767E-16
	1,000E+00	1,538E-02	1,538E-02	7,00E+00	2,36E-04	7,98839E-09
1,73205	-1,147E-02	1,155E-02	-1,325E-04	1,00E+10	1,76E-08	3,08182E-26
1,73205	-3,986E-03	2,887E-04	-1,151E-06	1,00E+10	1,32E-12	1,75341E-34
1,73205	3,986E-03	1,155E-05	4,603E-08	1,00E+10	2,12E-15	4,48872E-40
1,73205	3,398E+00	1,848E-03	6,279E-03	1,00E+10	3,94E-05	1,55416E-19
1,73205	-1,754E+02	2,887E-04	-5,064E-02	1,00E+10	2,56E-03	6,57811E-16
2,000	$u(C)=$	1,689E-01	v_{eff}	1,020E+05	2,854E-02	7,99E-09
Incert. Expand.=	3,38E-01	$mN.m^{-1}$	$k =$	2,0		

fazer uma boa aplicação de modelos logarítmicos. A temperatura de medição escolhida de 40 °C é muito distante das outras, e foi escolhida apenas para se fazer uma possível conexão futura entre as grandezas tensão superficial e viscosidade (a exigência da resolução ANP N° 7 é análise de viscosidade a 40 °C).

² Nota: A equação polinomial não é adequada, pois ocorre uma inflexão inexistente para estudos de tensão superficial.

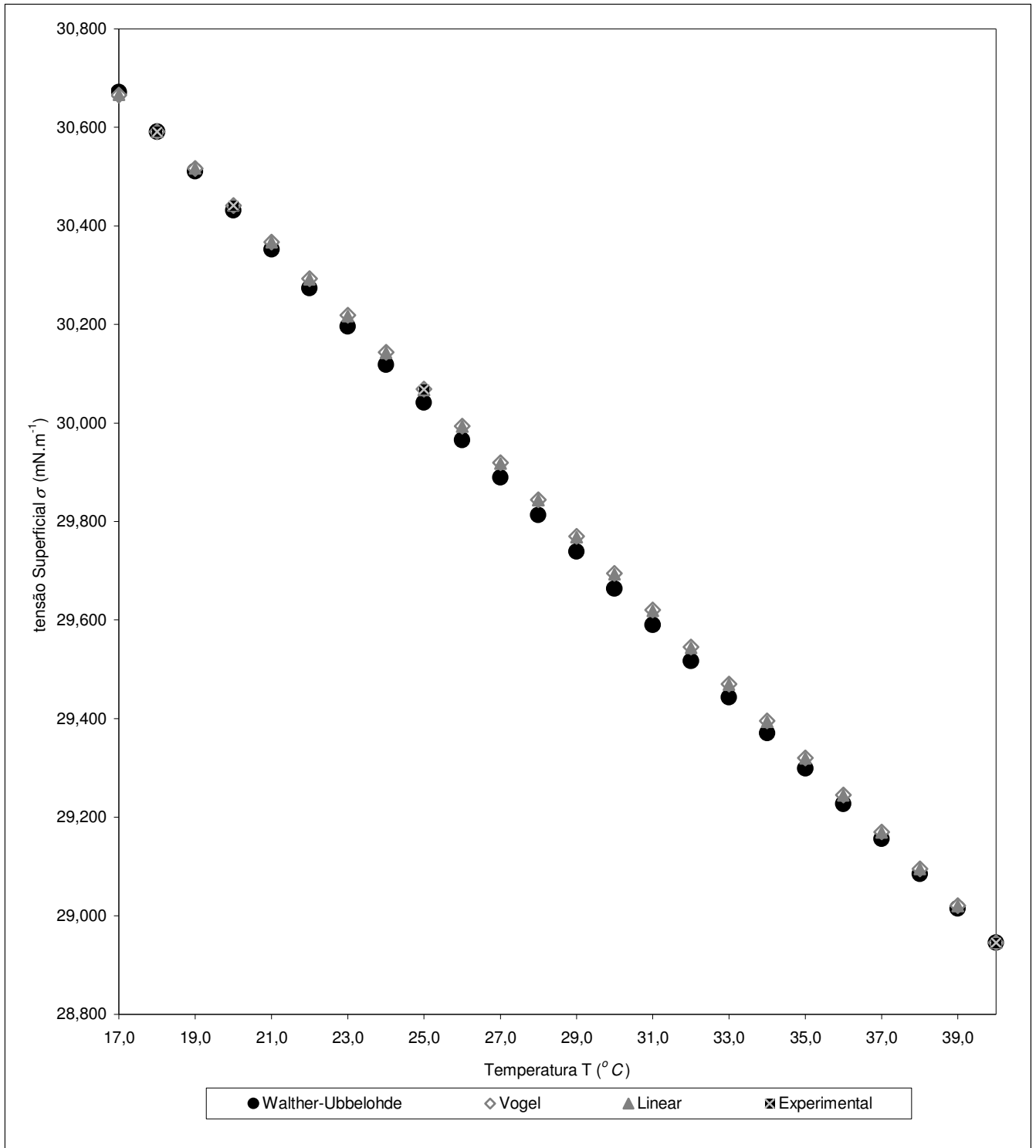


Fig. 30 Comportamento da tensão superficial do biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol utilizando-se um tensiômetro Krüss K100MK2

Na Tab. 21 são mostrados os resultados obtidos com os três modelos. Foram somadas e subtraídas as estimativas de incerteza de medição aos resultados dos modelos na Tab. 23. Todos os resultados são compatíveis (marcações amarelas, azuis e verdes). Porém, observa-se que as equações de Vogel e linear apresentam o menor erro percentual com relação aos resultados experimentais. Foi utilizado o conceito de erro percentual relativo da equação (V.29) para se avaliar o desvio entre os quatro pontos medidos e as três equações. Estes pontos, na Tab. 21, estão em cinza. Nos demais pontos, que estão em verde claro, foi escolhida a equação de Vogel como parâmetro para o cálculo do erro percentual. Na Tab. 21, os pontos utilizados para criar os gráficos estão em amarelo. Os pontos experimentais estão marcados em cinza.

Tab. 21: Resultados de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol medidos com um anel de platina-irídio em um tensiômetro K100MK2, comparados aos resultados encontrados por modelos matemáticos

T (°C)	Walther-Ubbelohde ($mN.m^{-1}$)	Vogel ($mN.m^{-1}$)	Linear ($mN.m^{-1}$)	Experimental ($mN.m^{-1}$)
17,00	30,672	30,665	30,666	-
18,00	30,591	30,591	30,591	30,591
19,00	30,511	30,517	30,517	-
20,00	30,431	30,442	30,442	30,442
21,00	30,352	30,367	30,367	-
22,00	30,274	30,293	30,292	-
23,00	30,196	30,218	30,217	-
24,00	30,118	30,144	30,142	-
25,00	30,041	30,069	30,068	30,068
26,00	29,965	29,994	29,993	-
27,00	29,889	29,919	29,918	-
28,00	29,814	29,845	29,843	-
29,00	29,739	29,770	29,768	-
30,00	29,664	29,695	29,693	-
31,00	29,590	29,620	29,619	-
32,00	29,517	29,545	29,544	-
33,00	29,444	29,470	29,469	-
34,00	29,371	29,395	29,394	-
35,00	29,299	29,320	29,319	-
36,00	29,227	29,245	29,244	-
37,00	29,156	29,170	29,170	-
38,00	29,085	29,095	29,095	-
39,00	29,015	29,020	29,020	-
40,00	28,945	28,945	28,945	28,945

Tab. 22: Resultados de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol medidos com um anel de platina-irídio em um tensiômetro K100MK2, comparados aos resultados encontrados por modelos matemáticos

T ($^{\circ}\text{C}$)	Walther- Ubbelohde max (mN.m^{-1})	Walther- Ubbelohde min (mN.m^{-1})	Vogel max (mN.m^{-1})	Vogel min (mN.m^{-1})	Linear Max (mN.m^{-1})	Linear min (mN.m^{-1})	% erro W-U	% erro Vogel	% erro Linear
17,00	30,83	30,51	30,83	30,51	30,83	30,51	0,0202	-	0,0027
18,00	30,75	30,43	30,75	30,43	30,75	30,43	0,0000	0,0000	0,0015
19,00	30,67	30,35	30,68	30,36	30,68	30,36	0,0184	-	0,0003
20,00	30,59	30,27	30,60	30,28	30,60	30,28	0,0350	0,0000	0,0007
21,00	30,51	30,19	30,53	30,21	30,53	30,21	0,0498	-	0,0016
22,00	30,43	30,11	30,45	30,13	30,45	30,13	0,0628	-	0,0025
23,00	30,36	30,04	30,38	30,06	30,38	30,06	0,0741	-	0,0032
24,00	30,28	29,96	30,30	29,98	30,30	29,98	0,0836	-	0,0038
25,00	30,20	29,88	30,23	29,91	30,23	29,91	0,0883	0,0031	0,0012
26,00	30,13	29,81	30,15	29,83	30,15	29,83	0,0973	-	0,0047
27,00	30,05	29,73	30,08	29,76	30,08	29,76	0,1016	-	0,0050
28,00	29,97	29,65	30,00	29,68	30,00	29,68	0,1041	-	0,0052
29,00	29,90	29,58	29,93	29,61	29,93	29,61	0,1049	-	0,0053
30,00	29,82	29,50	29,86	29,54	29,85	29,53	0,1040	-	0,0053
31,00	29,75	29,43	29,78	29,46	29,78	29,46	0,1013	-	0,0052
32,00	29,68	29,36	29,71	29,39	29,70	29,38	0,0969	-	0,0050
33,00	29,60	29,28	29,63	29,31	29,63	29,31	0,0908	-	0,0047
34,00	29,53	29,21	29,56	29,24	29,55	29,23	0,0829	-	0,0043
35,00	29,46	29,14	29,48	29,16	29,48	29,16	0,0734	-	0,0037
36,00	29,39	29,07	29,41	29,09	29,40	29,08	0,0621	-	0,0031
37,00	29,32	29,00	29,33	29,01	29,33	29,01	0,0491	-	0,0024
38,00	29,25	28,93	29,26	28,94	29,25	28,93	0,0345	-	0,0015
39,00	29,17	28,85	29,18	28,86	29,18	28,86	0,0181	-	0,0006
40,00	29,11	28,79	29,11	28,79	29,11	28,79	0,0000	0,0000	0,0005

Na Tab 22, o erro percentual igual a 0 % indica que o ponto experimental foi utilizado para elaborar o modelo matemático.

A Tab. 23 e a Fig. 31 mostram o comportamento de tensão superficial obtido em um tensiômetro do tipo TE-1, padrão de trabalho. O que se pode observar é que, como há uma exatidão menor, os modelos se apresentam mais dispersos. Pode-se considerar que os modelos Vogel e linear são adequados e Walther-Ubbelohde (ASTM) não é muito adequada. Vogel se mostra melhor, pois a curva elaborada acompanha os resultados experimentais. A estimativa de incerteza de medição, embora se mostre bastante pequena, é cerca de duas vezes maior do que o

tensiômetro de referência.

Na Tab. 23, os pontos utilizados para criar os gráficos estão em amarelo. Os pontos experimentais estão marcados em cinza.

Tab. 23: Resultados de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol medidos com um anel de platina-irídio em um tensiômetro TE-1, comparados aos resultados encontrados por modelos matemáticos

T ($^{\circ}\text{C}$)	Walther-Ubbelohde ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Vogel ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Linear ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Experimental ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
17,0	30,92	31,10	30,67	-
18,0	30,85	30,85	30,61	30,85
19,0	30,76	30,59	30,53	-
20,0	30,68	30,40	30,46	30,40
21,0	30,61	30,26	30,40	-
22,0	30,53	30,13	30,33	-
23,0	30,45	30,02	30,27	-
24,0	30,38	29,92	30,20	-
25,0	30,30	29,83	30,13	29,86
26,0	30,23	29,76	30,07	-
27,0	30,15	29,70	30,00	-
28,0	30,08	29,64	29,94	-
29,0	30,01	29,59	29,87	-
30,0	29,93	29,54	29,80	-
31,0	29,86	29,49	29,74	-
32,0	29,79	29,46	29,67	-
33,0	29,72	29,42	29,60	-
34,0	29,65	29,39	29,54	-
35,0	29,58	29,35	29,47	-
36,0	29,51	29,33	29,40	-
37,0	29,44	29,30	29,34	-
38,0	29,37	29,27	29,27	-
39,0	29,30	29,25	29,20	-
40,0	29,23	29,23	29,14	29,23

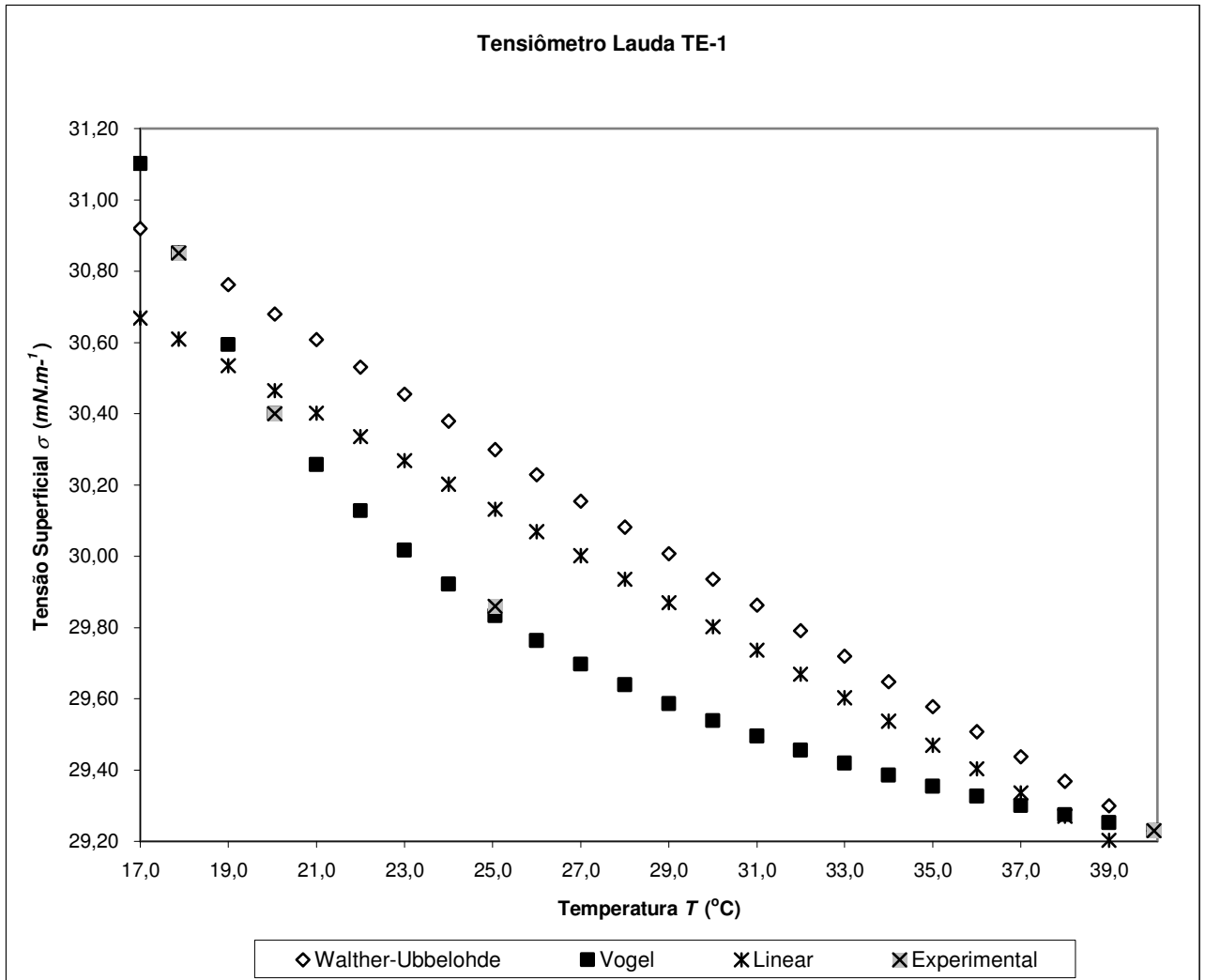


Fig 31: Comportamento da tensão superficial do biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, utilizando-se um Tensiômetro Lauda TE-1

A Tab. 24 mostra os valores numéricos somados e subtraídos à estimativa de incerteza de medição calculada e o cálculo dos erros percentuais relativos. Pode-se observar que a equação de Walther-Ubbelohde (ASTM), para este equipamento, não se mostra adequada no ponto 25 °C.

Foi utilizado o conceito de erro percentual relativo da equação (V.29) para se avaliar o desvio entre os quatro pontos medidos e as três equações. Estes pontos, na Tab. 25 estão em cinza. Nos demais pontos, que estão em amarelo, foi escolhida a equação de Vogel como parâmetro para o cálculo do erro percentual, pois, ao se observar a Fig. 31, nota-se que a equação de Vogel é a única que acompanha os resultados experimentais.

Tab. 24: Resultados de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, medidos com um anel de platina-irídio em um tensiômetro TE-1, comparados aos resultados encontrados por modelos matemáticos, somando-se e subtraindo-se as incertezas de medição

T ($^{\circ}\text{C}$)	Walther- Ubbelohde máximo ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Walther- Ubbelohde mínimo ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Vogel max ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Vogel min ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Linear max ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Linear min ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	% erro W-U	% erro Vogel	% erro Linear
17,0	31,26	30,58	31,44	30,76	31,01	30,33	0,5868	-	1,3961
18,0	31,19	30,51	31,19	30,51	30,95	30,27	0,0000	0,0000	0,7811
19,0	31,10	30,42	30,94	30,25	30,88	30,19	1,1920	-	0,1950
20,1	31,02	30,34	30,74	30,06	30,80	30,12	0,9208	0,0000	0,2102
21,0	30,95	30,27	30,60	29,92	30,74	30,06	0,6824	-	0,4772
22,0	30,87	30,19	30,47	29,79	30,68	29,99	0,4301	-	0,6878
23,0	30,80	30,11	30,36	29,68	30,61	29,93	0,1795	-	0,8378
24,0	30,72	30,04	30,26	29,58	30,54	29,86	0,0695	-	0,9386
25,0	30,64	29,96	30,18	29,48	30,47	29,79	1,4713	0,0921	0,9087
26,0	30,57	29,89	30,10	29,42	30,41	29,73	0,5627	-	1,0266
27,0	30,50	29,81	30,04	29,36	30,34	29,66	0,8069	-	1,0259
28,0	30,42	29,74	29,98	29,30	30,28	29,59	1,0495	-	1,0016
29,0	30,35	29,67	29,93	29,24	30,21	29,53	1,2906	-	0,9570
30,0	30,28	29,59	29,88	29,20	30,14	29,46	1,5302	-	0,8950
31,0	30,20	29,52	29,84	29,15	30,08	29,39	1,7682	-	0,8179
32,0	30,13	29,45	29,80	29,11	30,01	29,33	2,0048	-	0,7275
33,0	30,06	29,38	29,76	29,08	29,94	29,26	2,2398	-	0,6256
34,0	29,99	29,31	29,73	29,04	29,88	29,20	2,4734	-	0,5135
35,0	29,92	29,24	29,70	29,01	29,81	29,13	2,7055	-	0,3923
36,0	29,85	29,17	29,67	28,99	29,74	29,06	2,9362	-	0,2630
37,0	29,78	29,10	29,64	28,96	29,68	29,00	3,1654	-	0,1265
38,0	29,71	29,03	29,62	28,93	29,61	28,93	3,3932	-	0,0166
39,0	29,64	28,96	29,59	28,91	29,54	28,86	3,6196	-	0,1655
40,0	29,57	28,89	29,58	28,88	29,48	28,79	0,0000	0,0000	0,3225

A Fig. 32 mostra a comparação dos resultados experimentais com as respectivas estimativas de incerteza de medição somadas aos resultados experimentais e também aos modelos, para o tensiômetro K100 MK2, nas quatro temperaturas estudadas; A Fig. 33 mostra o mesmo estudo, feito com o tensiômetro TE-1. A Fig. 34 mostra a comparação de resultados, para 20 $^{\circ}\text{C}$, entre o tensiômetro K100MK2 e o tensiômetro TE-1. As linhas indicam as estimativas de incerteza de medição experimental (limites superior e inferior de cada temperatura).

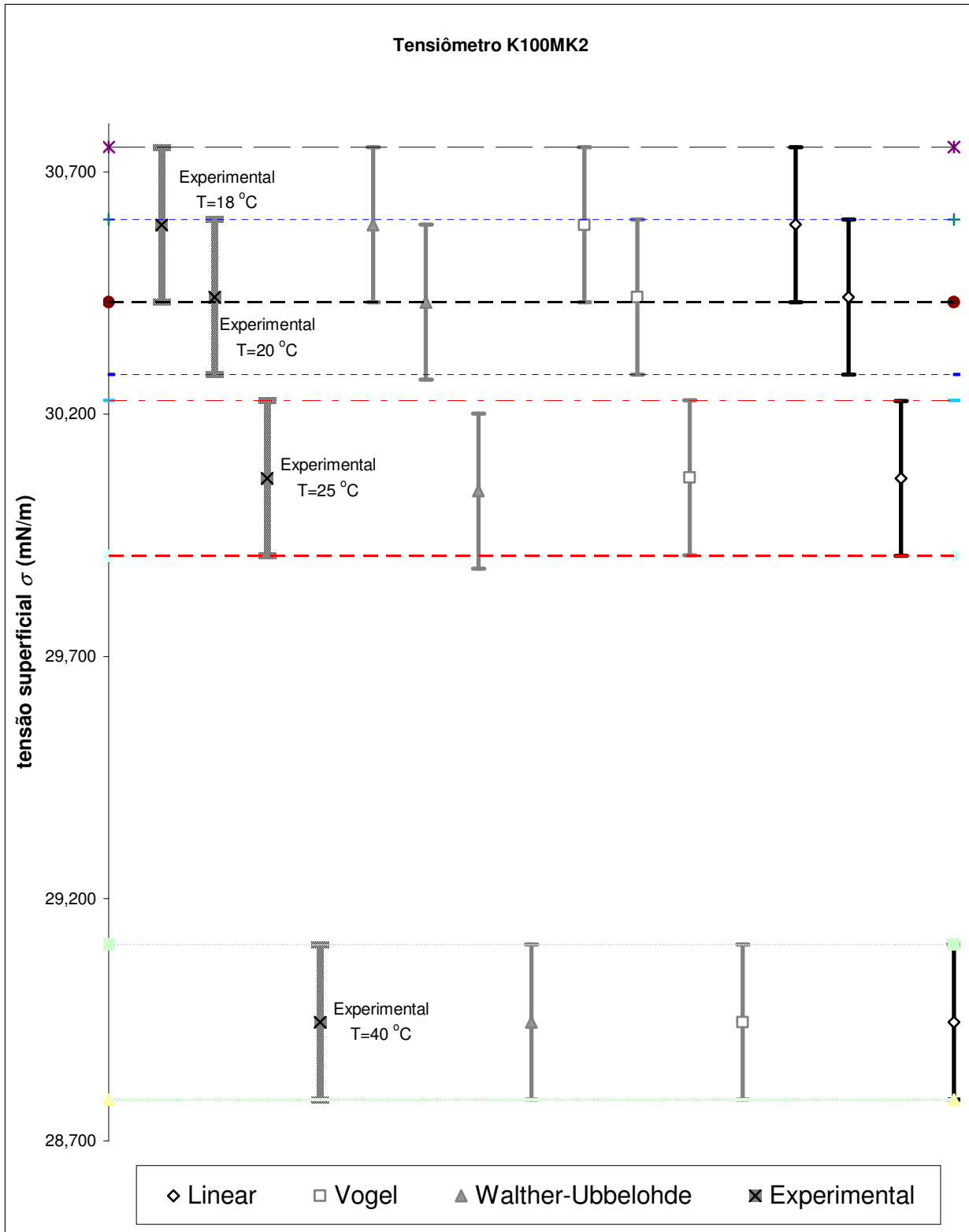


Fig. 32: Comparação dos resultados experimentais com os resultados dos modelos aplicados ao tensiômetro K100MK2

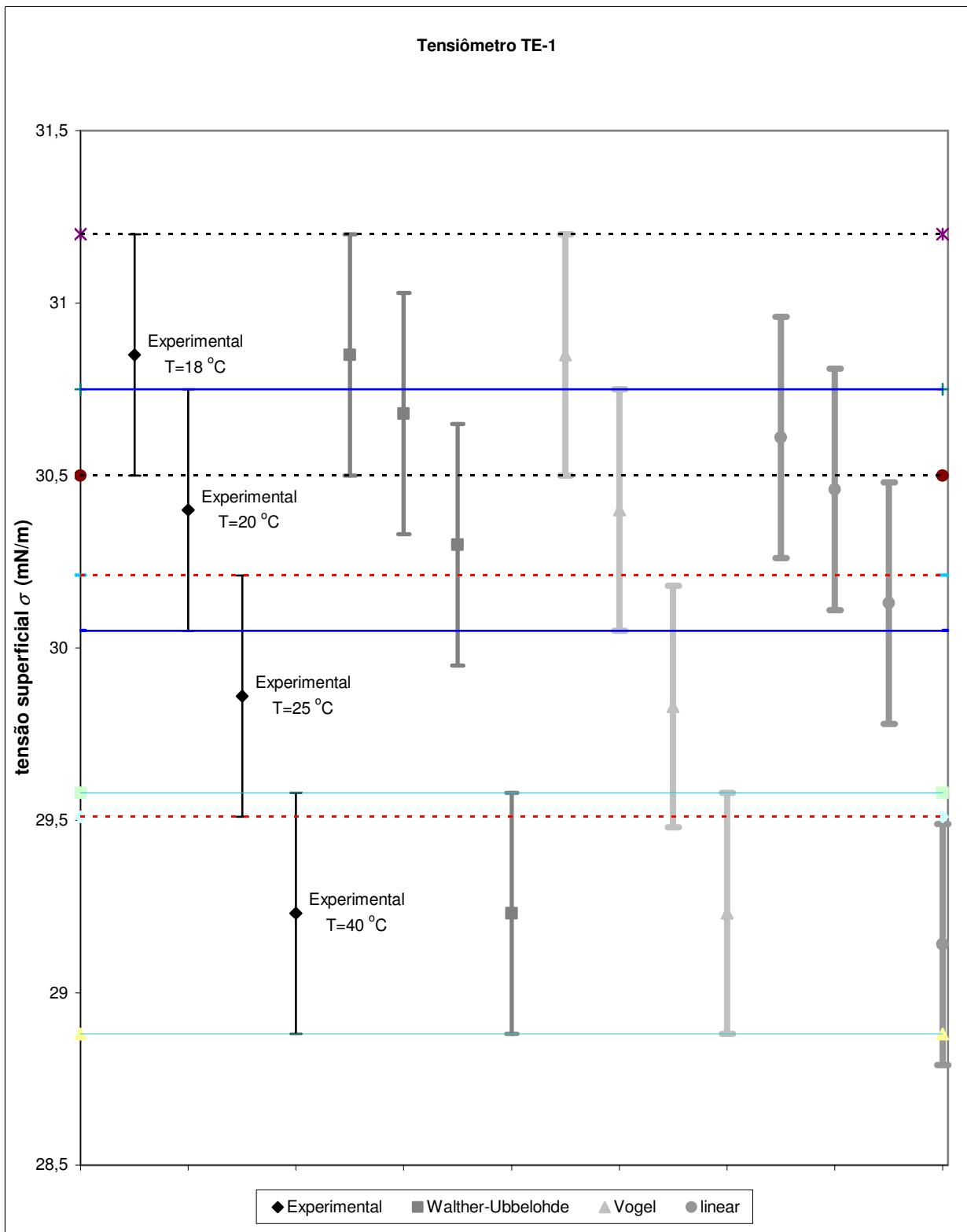


Fig. 33: comparação dos resultados experimentais com os resultados dos modelos aplicados ao tensiômetro TE-1

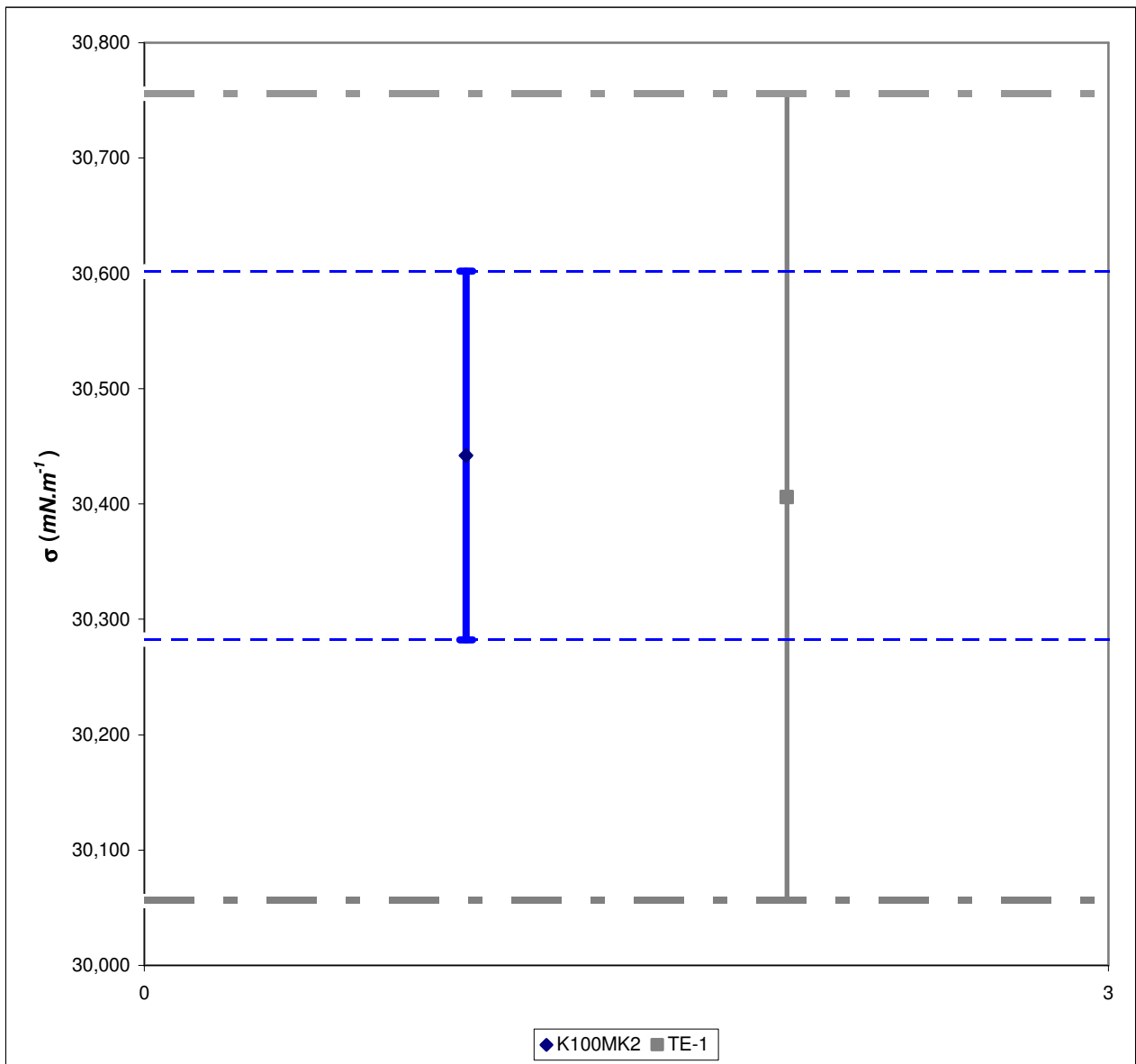


Fig. 34: Comparação dos resultados experimentais de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C, obtidos com os tensiômetros K100MK2 e TE-1

Pode-se observar na Fig. 34 que, embora a estimativa de incerteza de medição de um tensiômetro seja menos da metade da outra, o mais importante, que é a medição, é bastante semelhante.

VI.6 HOMOGENEIDADE

A Tab. 25 mostra os resultados de viscosidade obtidos das amostras escolhidas aleatoriamente. É mostrada também a Fig. 35, representativa destes resultados.

A Tab. 26 mostra os resultados de tensão superficial obtidos das amostras escolhidas aleatoriamente. É mostrada também a Fig. 36, representativa destes resultados.

A Tab. 27 mostra os resultados de massa específica obtidos das amostras escolhidas aleatoriamente. É mostrada também a Fig. 37, representativa destes resultados.

Pode-se observar que os resultados encontrados em todos os ensaios de cada grandeza são bastante próximos, e todos estão situados no intervalo de incerteza padrão expandida.

Tab. 25: Resultados de homogeneidade de viscosidade de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol,

a 40 °C

Amostras Utilizadas	Viscosidade média $mm^2.s^{-1}$
1	5,0261
2	5,0278
3	5,0266
4	5,0263
5	5,0273
6	5,0264
7	5,0277
8	5,0269
9	5,0264
10	5,0260

Tab. 26: Resultados de homogeneidade de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino transesterificado com

etanol, a 20 °C

Amostras Utilizadas	Tensão Superficial média $mN.m^{-1}$
1	30,28
2	30,32
3	30,28
4	30,28
5	30,32
6	30,42
7	30,39
8	30,28
9	30,35
10	30,32

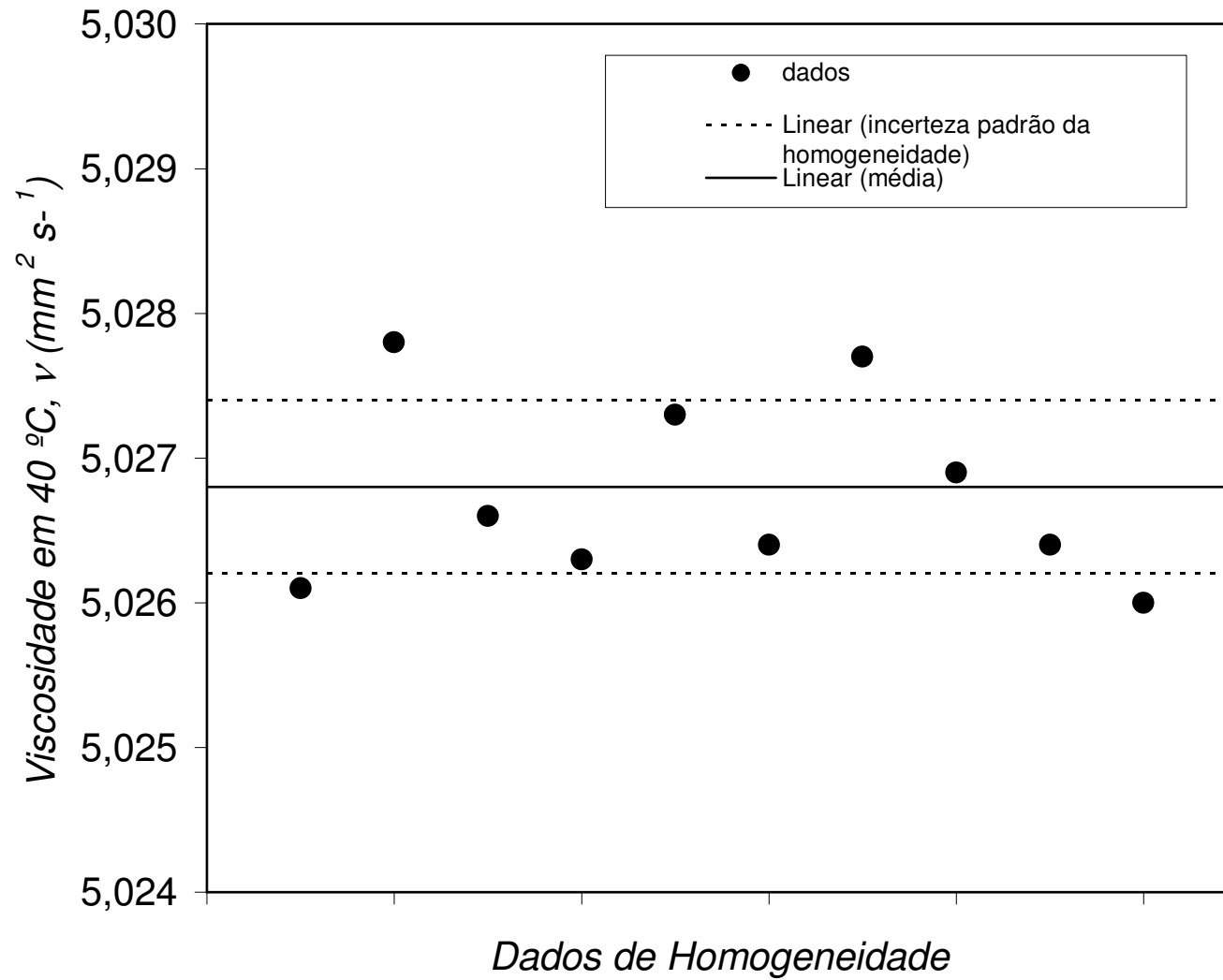


Fig. 35: Resultados de homogeneidade de viscosidade do biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 40 °C

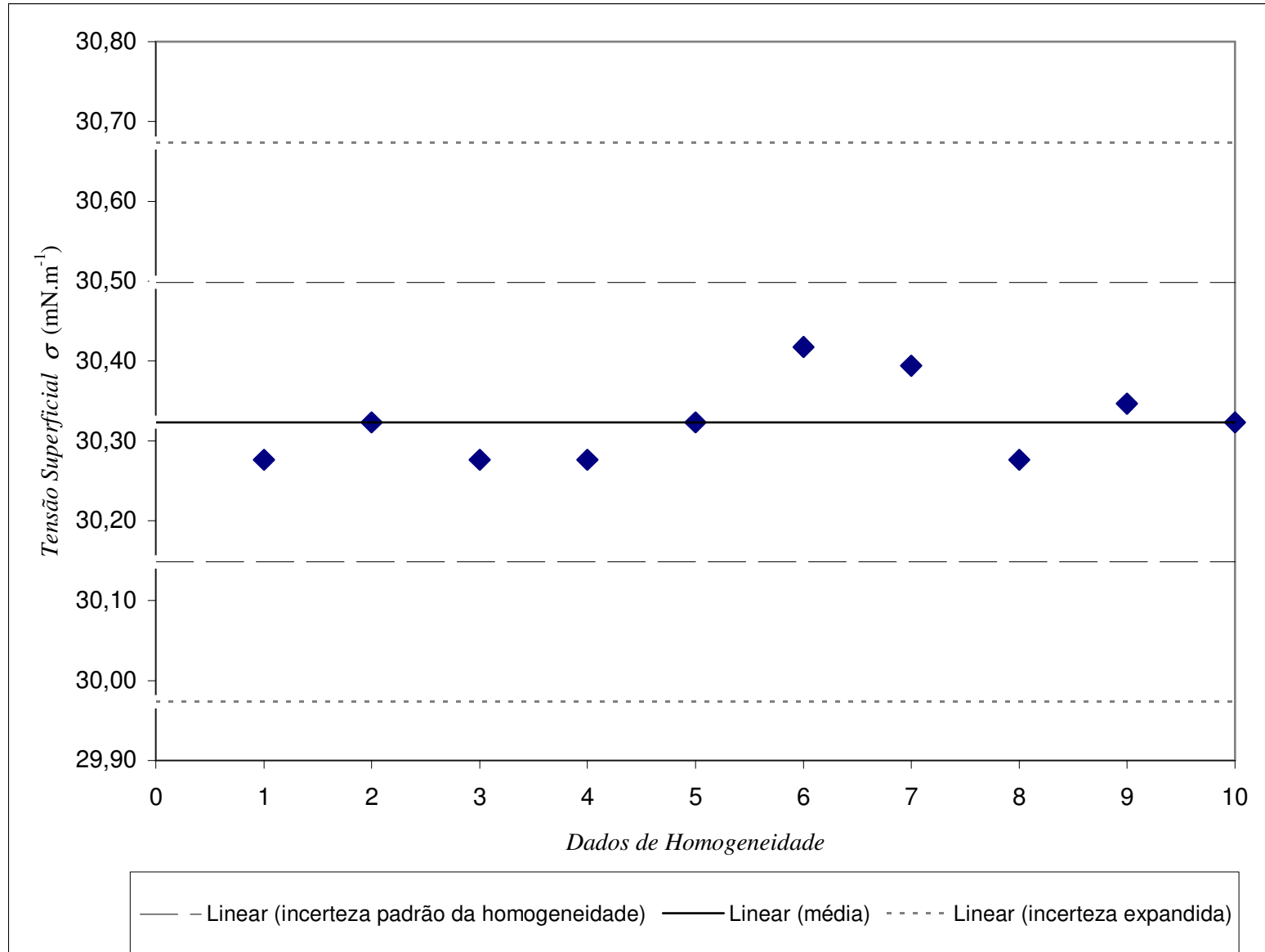


Fig. 36: Resultados de homogeneidade de tensão superficial do biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C

Tab. 27: Resultados de homogeneidade de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C

Amostras Utilizadas	Massa Específica média $g.cm^{-3}$
1	0,86475
2	0,86473
3	0,86481
4	0,86481
5	0,86482
6	0,86481
7	0,86481
8	0,86479
9	0,86478
10	0,86477

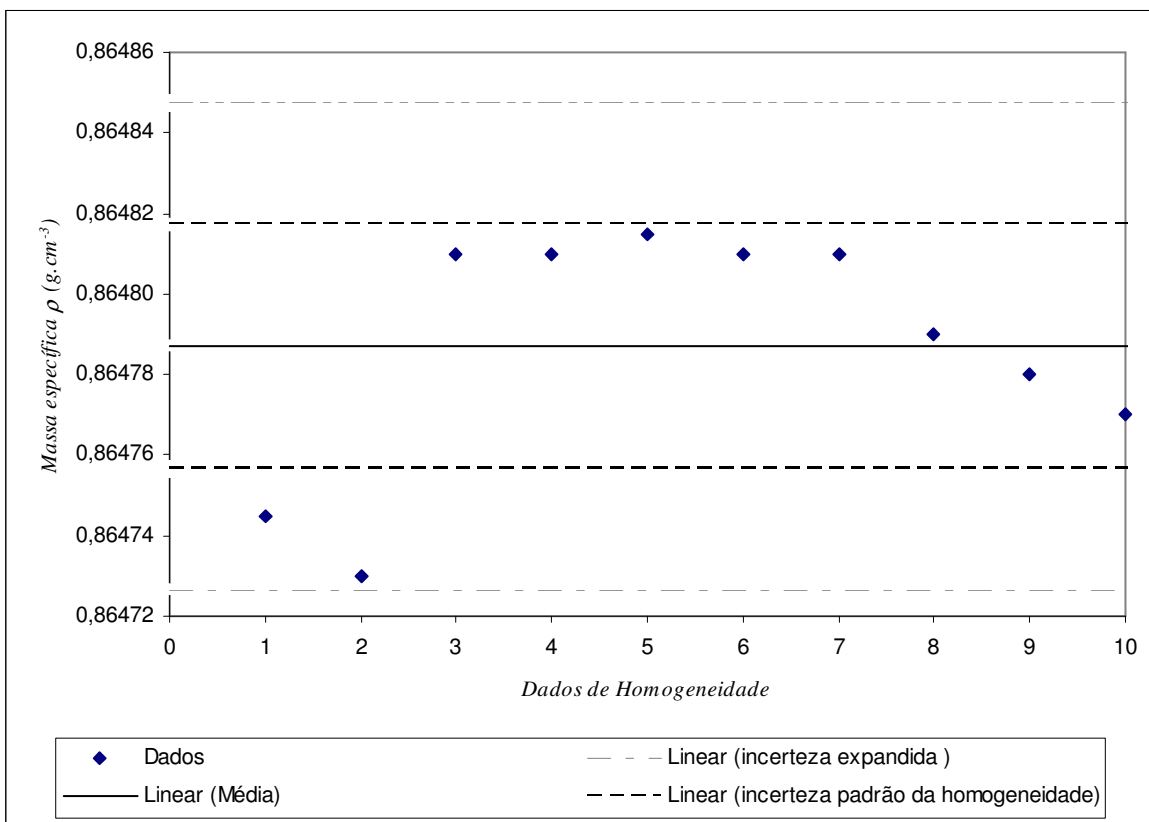


Fig. 37: Resultados de homogeneidade de massa específica do biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C

VI.6.1 Cálculos de homogeneidade

Os cálculos foram feitos utilizando-se as equações (IV.75) e (IV.76) usando, como base, van der VEEN (2001) e a ISO GUIDE 2006.

As Tabs. 28 até 30 mostram os resultados que originaram as Figs. 35, 36 e 37 respectivamente.

Os resultados das medições de viscosidade são obtidos de forma indireta, através da medição do tempo (SANTO FILHO et al., 2010).

Tab. 28: Resultados de todas as medições de homogeneidade de viscosidade, em $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol a 40 °C

Amostra número	Resultado 1 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Resultado 2 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Resultado 3 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Resultado 4 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Resultado 5 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
40	5,0258	5,0249	5,0271	5,0264	5,0264
37	5,0275	5,0286	5,0276	5,0275	5,0277
11	5,0261	5,0249	5,0283	5,0271	5,0266
10	5,0255	5,0261	5,0264	5,0271	5,0263
24	5,0271	5,0274	5,0280	5,0258	5,0283
39	5,0260	5,0258	5,0261	5,0261	5,0280
6	5,0261	5,0280	5,0286	5,0280	5,0280
29	5,0274	5,0264	5,0271	5,0255	5,0280
16	5,0255	5,0264	5,0252	5,0271	5,0280
4	5,0256	5,0263	5,0266	5,0249	5,0264
Amostra número	tempo 1 s	tempo 2 s	tempo 3 s	tempo 4 s	tempo 5 s
40	508,50	508,41	508,63	508,56	508,56
37	508,67	508,83	508,76	508,67	508,77
11	508,53	508,41	508,75	508,63	508,58
10	508,47	508,53	508,56	508,63	508,55
24	508,63	508,66	508,72	508,50	508,75
39	508,52	508,50	508,53	508,56	508,72
6	508,53	508,72	508,78	508,72	508,72
29	508,66	508,56	508,63	508,47	508,72
16	508,47	508,56	508,44	508,56	508,72
4	508,48	508,55	508,58	508,41	508,56

Com os resultados acima obtidos, aplica-se (IV.75) e (IV.76)

Logo,

$$s_{av}^2 = 2,59205 \times 10^{-07} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{VI.1})$$

e,

$$s_{av} = 0,000509122 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{VI.2})$$

OBS: Para se calcular (VI.1), antes foram encontradas as variâncias estimadas entre as garrafas e dentro das garrafas, respectivamente MQ_{entre} e MQ_{dentro} , e estas foram divididas pelo número de medições.

Então,

$$MQ_{v_{entre}} = 0,00000210 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{VI.3})$$

$$MQ_{v_{dentro}} = 0,00000080 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{VI.4})$$

$$n_{0v} = 5 \quad (\text{VI.5})$$

De acordo com a ITS-90 (1992), há uma limitação para a declaração dos resultados de medição de viscosidade (ver IV.1.6) de 5 algarismos significativos. Porém, os resultados dos cálculos acima mencionados, que ultrapassam em muito isso, não podem ser truncados para não haver propagação de erros. Somente na soma quadrática final de todos os resultados (IV.77) se faz isso. Este arredondamento final dos resultados também é utilizado para as demais grandezas estudadas.

Tab. 29: Resultados de todas as medições de homogeneidade de tensão superficial, em $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a $20\text{ }^\circ\text{C}$

Amostra número	Resultado 1 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	Resultado 2 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	Resultado 3 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	Resultado 4 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
40	30,21	30,30	30,30	30,30
37	30,30	30,39	30,30	30,30
11	30,21	30,30	30,30	30,30
10	30,21	30,30	30,30	30,30
24	30,30	30,39	30,30	30,30
39	30,49	30,39	30,39	30,39
6	30,39	30,39	30,39	30,39
29	30,21	30,30	30,30	30,30
16	30,39	30,39	30,30	30,30
4	30,30	30,39	30,30	30,30

$$MQ_{\sigma_{entre}} = 0,09278 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1} \quad (\text{VI.6})$$

$$MQ_{\sigma_{dentro}} = 0,06185 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1} \quad (\text{VI.7})$$

$$n_{0\sigma} = 4 \quad (\text{VI.8})$$

$$s_{a\sigma}^2 = 2,59205 \times 10^{-07} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1} \quad (\text{VI.9})$$

e,

$$s_{a\sigma} = 0,04541 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1} \quad (\text{VI.10})$$

Tab. 30: Resultados de todas as medições homogeneidade de massa específica, em $g \cdot cm^{-3}$, de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C

Amostra número	Resultado 1 $g \cdot cm^{-3}$	Resultado 2 $g \cdot cm^{-3}$	Resultado 3 $g \cdot cm^{-3}$	Resultado 4 $g \cdot cm^{-3}$
40	0,86474	0,86475	0,86474	0,86475
37	0,86473	0,86473	0,86473	0,86473
11	0,86481	0,86481	0,86481	0,86481
10	0,86481	0,86481	0,86481	0,86481
24	0,86481	0,86482	0,86481	0,86482
39	0,86481	0,86481	0,86481	0,86481
6	0,86481	0,86481	0,86481	0,86481
29	0,86479	0,86479	0,86479	0,86479
16	0,86478	0,86478	0,86478	0,86478
4	0,86477	0,86477	0,86477	0,86477

$$MQ_{\rho_{entre}} = 3,30400 \times 10^{-08} g \cdot cm^{-3} \quad (VI.11)$$

$$MQ_{\rho_{dentro}} = 2,00004 \times 10^{-10} g \cdot cm^{-3} \quad (VI.12)$$

$$n_{0,\rho} = 4 \quad (VI.13)$$

$$s_{a\rho}^2 = 9,16111 \times 10^{-10} g \cdot cm^{-3} \quad (VI.14)$$

e,

$$s_{a\rho} = 3,02673 \times 10^{-5} g \cdot cm^{-3} \quad (VI.15)$$

VI.7 ESTABILIDADE

Abaixo são mostrados os resultados de estabilidade, baseados nos estudos de BORGES e ÁVILA (2004), dois estudos de LISINGER et al. (ambos de 2001), van der VEEN et al. (2001), De SOUZA et al. (2008) e da *ISO GUIDE 35* (2006).

Todos os resultados de estabilidade foram colocados em um só gráfico, para cada grandeza. As legendas indicam se o estudo é de curta ou longa duração. Os resultados mostrados são para medições de viscosidade feitas a 40 °C, de massa específica e de tensão superficial a 20 °C. As Tabs. 31 a 33 mostram os resultados que originaram as Figs. 38, de viscosidade. A Tab. 34 mostra todos os resultados encontrados de viscosidade. As Tabs. 35 a 37 mostram os resultados que originaram as Figs. 39, de massa específica. A Tab. 38

mostra todos os resultados encontrados de massa específica. As Tabs. 39 a 41 mostram os resultados que originaram as Figs. 40, de tensão superficial. A Tab. 42 mostra todos os resultados encontrados de tensão superficial.

Tab. 31: Estabilidade de Curta Duração (amostras armazenadas a 4 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

dia	Amostra Número	Resultado 1 $mm^2.s^{-1}$	Resultado 2 $mm^2.s^{-1}$	Resultado 3 $mm^2.s^{-1}$	Resultado 4 $mm^2.s^{-1}$	Resultado 5 $mm^2.s^{-1}$	Média $mm^2.s^{-1}$
92	5	5,0275	5,0266	5,0254	5,0260	5,0257	5,0262
85	13	5,0291	5,0285	5,0284	5,0283	5,0284	5,0285
76	28	5,0274	5,0274	5,0240	5,0274	5,0280	5,0268
61	19	5,0258	5,0261	5,0258	5,0270	5,0267	5,0263
31	14	5,0281	5,0279	5,0279	5,0277	5,0279	5,0279
0	33	5,0280	5,0268	5,0277	5,0267	5,0267	5,0272

Tab. 32: Estabilidade de Curta Duração (armazenadas a 45 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

dia	Amostra número	Resultado 1 $mm^2.s^{-1}$	Resultado 2 $mm^2.s^{-1}$	Resultado 3 $mm^2.s^{-1}$	Resultado 4 $mm^2.s^{-1}$	Resultado 5 $mm^2.s^{-1}$	Média $mm^2.s^{-1}$
0	15	5,0264	5,0280	5,0283	5,0286	5,0273	5,0277
7	38	5,0261	5,0265	5,0264	5,0263	5,0264	5,0263
14	23	5,0264	5,0274	5,0252	5,0283	5,0283	5,0271
21	2	5,0258	5,0261	5,0258	5,0283	5,0286	5,0269
28	36	5,0283	5,0274	5,0279	5,0271	5,0290	5,0279
45	8	5,0253	5,0271	5,0264	5,0267	5,0267	5,0264
60	18	5,0276	5,0274	5,0267	5,0276	5,0280	5,0274
75	30	5,0278	5,0280	5,0277	5,0279	5,0301	5,0283
90	20	5,0274	5,0260	5,0277	5,0279	5,0264	5,0271

Tab. 33: Estabilidade de Longa Duração (armazenadas a 20 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

dia	Amostra número	Resultado 1 $mm^2.s^{-1}$	Resultado 2 $mm^2.s^{-1}$	Resultado 3 $mm^2.s^{-1}$	Resultado 4 $mm^2.s^{-1}$	Resultado 5 $mm^2.s^{-1}$	Média $mm^2.s^{-1}$
28	32	5,0240	5,0251	5,0252	5,0243	5,0255	5,0248
60	31	5,0240	5,0251	5,0252	5,0243	5,0255	5,0248
90	17	5,0264	5,0258	5,0276	5,0292	5,0289	5,0276
120	1	5,0271	5,0286	5,0283	5,0286	5,0290	5,0283
150	26	5,0261	5,0274	5,0276	5,0280	5,0274	5,0273
180	25	5,0264	5,0271	5,0283	5,0283	5,0290	5,0278
210	9	5,0255	5,0267	5,0267	5,0274	5,0274	5,0267
240	27	5,0249	5,0274	5,0274	5,0271	5,0271	5,0268
270	38	5,0249	5,0261	5,0255	5,0274	5,0274	5,0262
330	12	5,0249	5,0252	5,0276	5,0271	5,0276	5,0265
390	7	5,0254	5,0267	5,0274	5,0276	5,0287	5,0271
450	21	5,0243	5,0250	5,0250	5,0252	5,0256	5,0250

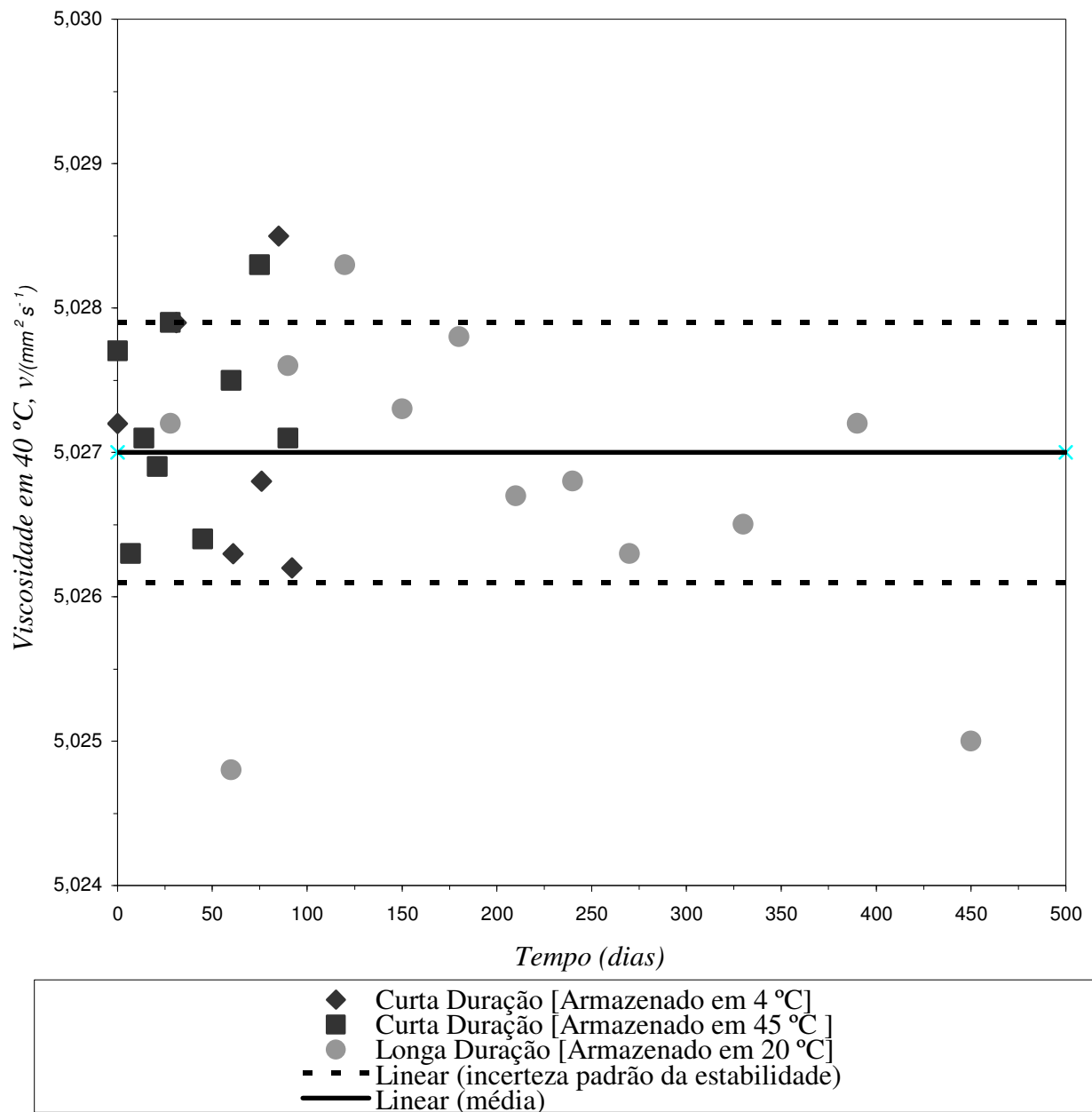


Fig. 38: Resultados de estabilidade de viscosidade de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 40 °C

Tab. 34: Todos os resultados de viscosidade de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol encontrados a 40 °C

	viscosidade ν ($mm^2.s^{-1}$)
Caracterização	5,0271
Caracterização	5,0268
Homogeneidade	5,0261
Homogeneidade	5,0277
Homogeneidade	5,0266
Homogeneidade	5,0263
Homogeneidade	5,0273
Homogeneidade	5,0264
Homogeneidade	5,0277
Homogeneidade	5,0269
Homogeneidade	5,0264
Homogeneidade	5,0259
Curta Duração 40 °C	5,0277
Curta Duração 40 °C	5,0263
Curta Duração 40 °C	5,0271
Curta Duração 40 °C	5,0269
Curta Duração 40 °C	5,0279
Curta Duração 40 °C	5,0264
Curta Duração 40 °C	5,0274
Curta Duração 40 °C	5,0283
Curta Duração 40 °C	5,0271
Curta Duração 4 °C	5,0262
Curta Duração 4 °C	5,0285
Curta Duração 4 °C	5,0268
Curta Duração 4 °C	5,0263
Curta Duração 4 °C	5,0279
Curta Duração 4 °C	5,0272
Longa Duração	5,0248
Longa Duração	5,0248
Longa Duração	5,0276
Longa Duração	5,0283
Longa Duração	5,0273
Longa Duração	5,0278
Longa Duração	5,0267
Longa Duração	5,0268
Longa Duração	5,0262
Longa Duração	5,0265
Longa Duração	5,0271
Longa Duração	5,0250
média	5,0269

Como a massa específica, para fluidos não-estáveis, costuma ser a grandeza mais sensível, o estudo isócrono nesta grandeza foi feito de forma diferente, como já descrito em III.4.3 a III.4.6. De pesquisas preliminares (KNOTHE, van GERPEN e KRAHL, 2005 e KNOTHE et al., 2006) sabe-se, de forma genérica, que biodiesel não é estável. Este estudo é pontual para massa específica. Foi feito para se observar qual é a magnitude da instabilidade da grandeza. O biodiesel de sebo bovino é um fluido bastante saturado, o qual possui ligações fortes de carbono. Logo, em comparação com outros tipos de biodiesel, tais como o biodiesel de canola, é de se esperar que sua variação não seja tão grande assim.

Isso pode vir a criar uma situação muito interessante: o biodiesel pode, dependendo de seus resultados, vir ser um ótimo candidato a material de referência para análise de combustíveis e um péssimo candidato a material de referência, para fluidos de calibração. (SANTO FILHO et al., 2010b). Os tempos de medição dos estudos de curta duração são os dias 0, 7, 14, 28, 42, 56 e 84.

Tab. 35: Estabilidade de Curta Duração (amostras armazenadas a 4 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

Amostra número	Resultado 1 $g.cm^{-3}$	Resultado 2 $g.cm^{-3}$	Resultado 3 $g.cm^{-3}$	Resultado 4 $g.cm^{-3}$	Resultado 5 $g.cm^{-3}$	Resultado 6 $g.cm^{-3}$	Resultado 7 $g.cm^{-3}$	média de cada amostra $g.cm^{-3}$
5	0,86471	0,86471	0,86475	0,86475	0,86474	0,86470	0,86467	0,86472
13	-	0,86472	0,86475	0,86475	0,86474	0,86472	0,86469	0,86473
28	-	-	0,86475	0,86474	0,86473	0,86472	0,86472	0,86473
19	-	-	-	0,86474	0,86473	0,86473	0,86476	0,86474
14	-	-	-	-	0,86474	0,86476	0,86476	0,86475
33	-	-	-	-	-	0,86479	0,86479	0,86479
3	-	-	-	-	-	0,86478	0,86478	0,86478

Tab. 36: Estabilidade de Curta Duração (amostras armazenadas a 45 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

Amostra número	Resultado 1 $g.cm^{-3}$	Resultado 2 $g.cm^{-3}$	Resultado 3 $g.cm^{-3}$	Resultado 4 $g.cm^{-3}$	Resultado 5 $g.cm^{-3}$	Resultado 6 $g.cm^{-3}$	Resultado 7 $g.cm^{-3}$	média de cada amostra $g.cm^{-3}$
15	0,86486	0,86486	0,86487	0,86488	0,86487	0,86489	0,86508	0,86490
35	-	0,86479	0,86479	0,86479	0,86480	0,86479	0,86487	0,86481
32	-	-	0,86477	0,86477	0,86478	0,86478	0,86484	0,86479
31	-	-	-	0,86478	0,86478	0,86485	0,86486	0,86482
17	-	-	-	-	0,86475	0,86475	0,86480	0,86477
1	-	-	-	-	-	0,86477	0,86483	0,86480
26	-	-	-	-	-	0,86477	0,86477	0,86477

Tab. 37: Estabilidade de Curta Duração (amostras armazenadas a 20 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

Amostra número	Resultado 1 $g.cm^{-3}$	Resultado 2 $g.cm^{-3}$	Resultado 3 $g.cm^{-3}$	Resultado 4 $g.cm^{-3}$	Resultado 5 $g.cm^{-3}$	Resultado 6 $g.cm^{-3}$	Resultado 7 $g.cm^{-3}$	média de cada amostra $g.cm^{-3}$
15	0,86481	0,86483	0,86483	0,86484	0,86484	0,86483	0,86486	0,86483
35	-	0,86478	0,86478	0,86479	0,86478	0,86478	0,86480	0,86479
32	-	-	0,86475	0,86476	0,86475	0,86477	0,86476	0,86476
31	-	-	-	0,86478	0,86476	0,86479	0,86474	0,86477
17	-	-	-	-	0,86474	0,86476	0,86479	0,86476
1	-	-	-	-	-	0,86476	0,86475	0,86476
26	-	-	-	-	-	-	0,86475	0,86475

Tab. 38: Estabilidade de Longa Duração (armazenadas a 20 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

	Amostra número	Resultado 1 $g.cm^{-3}$	Resultado 2 $g.cm^{-3}$	Resultado 3 $g.cm^{-3}$	Média de cada amostra $g.cm^{-3}$
dia 0	25	0,86477	0,86474	0,86477	0,86476
dia 60	9	0,86478	0,86478	0,86475	0,86477
dia 120	27	0,86475	0,86475	0,86475	0,86475
dia 180	38	0,86477	0,86477	0,86477	0,86477
dia 240	12	0,86483	0,86482	0,86483	0,86483
dia 300	7	0,86487	0,86488	0,86486	0,86487
dia 360	21	0,86481	0,86480	0,86481	0,86481

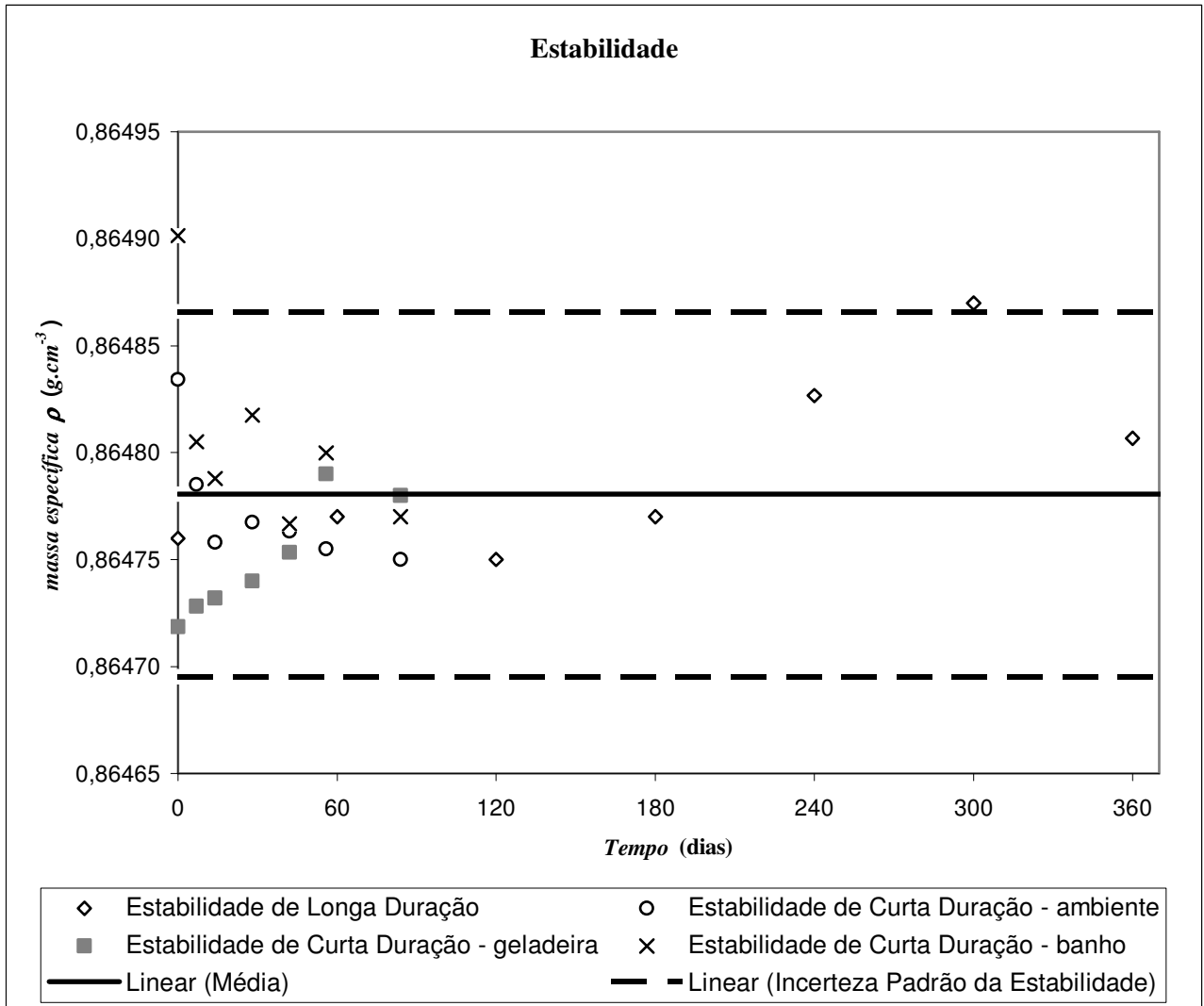


Fig. 39: Resultados de estabilidade de de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C

Tab. 39: Todos os resultados de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C

	massa específica ρ ($g \cdot cm^{-3}$)
Caracterização	0,86474
Caracterização	0,86478
Homogeneidade	0,86475
Homogeneidade	0,86473
Homogeneidade	0,86481
Homogeneidade	0,86481
Homogeneidade	0,86482
Homogeneidade	0,86481
Homogeneidade	0,86481
Homogeneidade	0,86479
Homogeneidade	0,86478
Homogeneidade	0,86477
Estabilidade de Longa Duração	0,86476
Estabilidade de Longa Duração	0,86477
Estabilidade de Longa Duração	0,86475
Estabilidade de Longa Duração	0,86477
Estabilidade de Longa Duração	0,86483
Estabilidade de Longa Duração	0,86487
Estabilidade de Longa Duração	0,86481
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	0,86483
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	0,86479
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	0,86476
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	0,86477
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	0,86476
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	0,86476
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	0,86475
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	0,86472
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	0,86473
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	0,86473
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	0,86474
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	0,86475
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	0,86479
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	0,86478
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	0,86490
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	0,86481
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	0,86479
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	0,86482
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	0,86477

Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	0,86480
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	0,86477
média	0,86478

Tab. 40: Estabilidade de Curta Duração (amostras armazenadas a 4 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

	Amostra número	Resultado 1 <i>mN.m⁻¹</i>	Resultado 2 <i>mN.m⁻¹</i>	Resultado 3 <i>mN.m⁻¹</i>	Resultado 4 <i>mN.m⁻¹</i>	Média <i>mN.m⁻¹</i>
dia 90	5	30,49	30,49	30,49	30,49	30,49
dia 83	13	30,39	30,39	30,39	30,39	30,39
dia 76	28	30,49	30,30	30,30	30,30	30,35
dia 60	19	30,30	30,30	30,30	30,30	30,30
dia 45	14	30,21	30,11	30,11	30,11	30,14
dia 30	33	30,30	30,30	30,30	30,30	30,30
dia 0	3	30,39	30,21	30,21	30,21	30,26

Tab. 41: Estabilidade de Curta Duração (amostras armazenadas a 45 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

	Amostra número	Resultado 1 <i>mN.m⁻¹</i>	Resultado 2 <i>mN.m⁻¹</i>	Resultado 3 <i>mN.m⁻¹</i>	Resultado 4 <i>mN.m⁻¹</i>	Média <i>mN.m⁻¹</i>
dia 90	15	30,21	30,11	30,30	30,30	30,23
dia 83	35	30,30	30,21	30,30	30,30	30,28
dia 76	32	30,21	30,39	30,21	30,21	30,25
dia 60	31	30,49	30,30	30,39	30,39	30,39
dia 45	17	30,26	30,30	30,30	30,30	30,29
dia 30	1	30,49	30,39	30,39	30,39	30,42
dia 0	26	30,39	30,21	30,21	30,21	30,26

Tab. 42: Estabilidade de Longa Duração (amostras armazenadas a 20 °C) de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

	Amostra número	Resultado 1 <i>mN.m⁻¹</i>	Resultado 2 <i>mN.m⁻¹</i>	Resultado 3 <i>mN.m⁻¹</i>	Resultado 4 <i>mN.m⁻¹</i>	Média <i>mN.m⁻¹</i>
dia 0	25	30,21	30,11	30,30	30,30	30,23
dia 60	9	30,30	30,21	30,21	30,30	30,25
dia 120	27	30,21	30,39	30,30	30,30	30,30
dia 180	38	30,21	30,30	30,30	30,30	30,28
dia 240	12	30,49	30,39	30,30	30,30	30,37
dia 300	7	30,49	30,39	30,39	30,39	30,42
dia 360	21	30,39	30,21	30,21	30,21	30,25

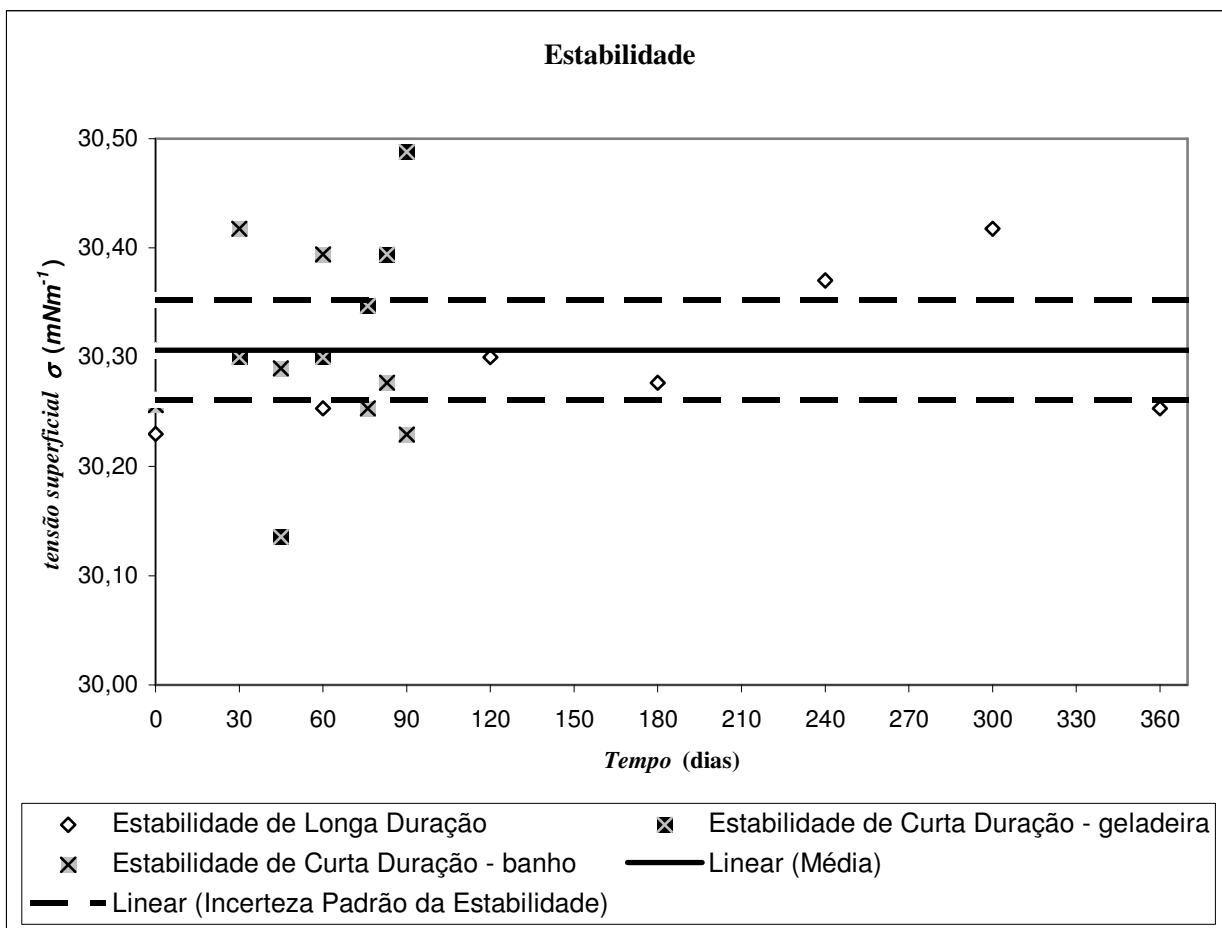


Fig. 40: Resultados de estabilidade de de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C

Tab. 43: Todos os resultados de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C

	tensão superficial σ $mN.m^{-1}$
Caracterização	30,40
Caracterização	30,40
Homogeneidade	30,28
Homogeneidade	30,32
Homogeneidade	30,28
Homogeneidade	30,28
Homogeneidade	30,32
Homogeneidade	30,42
Homogeneidade	30,39
Homogeneidade	30,28
Homogeneidade	30,35
Homogeneidade	30,32
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	30,23
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	30,25
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	30,30
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	30,28
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	30,37
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	30,42
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	30,25
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	30,49
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	30,39
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	30,35
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	30,30
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	30,14
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	30,30
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	30,26
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	30,23
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	30,28
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	30,25
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	30,39
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	30,29
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	30,42
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	30,26
média	30,32

VI.8 DECLARAÇÃO DOS RESULTADOS

As Tabs. 44 a 46 mostram os cálculos de estimativa de incerteza de medição de cada grandeza, de acordo com (IV.77). Os valores estão arredondados para dois algarismos significativos de incerteza.

Tab. 44: Resumo dos resultados de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol feitos a 20 °C

	Valores médios mNm^{-1}	Incerteza Padrão mNm^{-1}	Incerteza de medição
homogeneidade	30,31	0,05	0,15 %
estabilidade	30,32	0,05	0,15 %
caracterização	30,40	0,17	0,56 %
	Valor Geral Médio mNm^{-1}	Incerteza Padrão Combinada (u) mNm^{-1}	Incerteza de medição
Valor declarado	30,32	0,19	0,63 %

Tab. 45: Resumo dos resultados de viscosidade de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, feitos a 40 °C

	Valores médios mNm^{-1}	Incerteza Padrão mNm^{-1}	Incerteza de medição
homogeneidade	5,0267	0,0006	0,01 %
estabilidade	5,0269	0,0009*	0,02 %
caracterização	5,0269	0,0029	0,06 %
	Average value mm^2s^{-1}	Incerteza Padrão Combinada (u) mm^2s^{-1}	Incerteza de medição
Valor declarado	5,0269	0,0031	0,06 %

*:usado o valor da estabilidade de longa duração

Tab. 46: Resumo dos resultados de massa específica de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol feitos a 20 °C

	Valores médios $g.cm^{-3}$	Incerteza Padrão $g.cm^{-3}$	Incerteza de medição
homogeneidade	0,86479	0,00004	0,004 %
estabilidade	0,86478	0,00009	0,010 %
caracterização	0,86476	0,00004	0,005 %
	Average value $g.cm^{-3}$	Incerteza Padrão Combinada (u) $g.cm^{-3}$	Incerteza de medição
Valor declarado	0,86478	0,00010	0,01 %

$$\sigma = (30,32 \pm 0,38) mN \cdot m^{-1} \quad (VI.16)$$

$$\nu = (5,027 \pm 0,007) mm^2 \cdot s^{-1} \quad (VI.17)$$

$$\rho = (0,8648 \pm 0,0002) g \cdot cm^{-3} \quad (VI.18)$$

OBS: Não houve instabilidades relevantes neste estudo. Por isso, não foram mostrados resultados de (IV.76).

Abaixo é mostrado um exemplo.

Massa específica, repetitividade a 40 °C.

$$b_1 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = 6,691533 \times 10^{-07} \quad (VI.19)$$

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X} = 0,86482 \quad (VI.20)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n - 2} = 9,14378 \times 10^{-10} \quad (VI.21)$$

$$s = \sqrt{s^2} = 2,89066 \times 10^{-06} \quad (VI.22)$$

$$t_{0,95,n-2} = 2,5706 \quad (VI.23)$$

$$|b_1| < t_{0,95,n-2} \cdot s(b_1) = 6,69153 \times 10^{-07} < 7,4307 \times 10^{-06} \quad (VI.24)$$

VI.9 CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS (*BLENDINGS*) DE BIODIESEL DE SEBO BOVINO COM ÓLEO DIESEL

Além do estudo de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, também foi feito um estudo de caracterização de misturas de B2 (2% biodiesel) até B25.

Abaixo são mostrados os resultados de massa específica, viscosidade e tensão superficial.

VI.9.1 Massa Específica

É importante ressaltar que este estudo é independente do anterior. Os integrantes do Laboratório de Motores do Inmetro forneceram seis bateladas de 1,5 L cada, e uma delas foi usada para ser misturada com o biodiesel em diferentes proporções. Havia na UFF quatro lotes de biodiesel de sebo bovino. Devido a isso, pode-se observar que os resultados encontrados para massa específica de B100 são ligeiramente diferentes. Mesmo assim, o comportamento linear permanece igual e o coeficiente angular permanece o mesmo, ou seja, $0,00073 \text{ g/cm}^3$.

O biodiesel foi misturado nas proporções de 2%, 5%, 8%, 10%, 15%, 20% e 25% e foram medidas as massas específicas nas temperaturas entre 10 °C e 40 °C. Foram criados, com os dados obtidos dos fluidos sem mistura (óleo diesel e biodiesel), resultados de previsão antes que a mistura fosse feita e, posteriormente, após a mistura ter sido feita com uma pipeta e buretas calibradas, a diferença entre os resultados criados e obtidos foi analisada utilizando-se o erro percentual relativo (IV.29). Todos estes são mostrados nas Tabs. 47 a 54, e na Fig. 41.

A estimativa de incerteza de medição destes dados, para o densímetro digital utilizado, é $0,00005 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Tab. 47: Resultados de massa específica de óleo diesel e de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol

Biodiesel		Óleo Diesel	
$T (^{\circ}C)$	$\rho (g.cm^{-3})$	$T (^{\circ}C)$	$\rho (g.cm^{-3})$
		4	0,84591
		10	0,84177
17	0,86721	15	0,83832
20	0,86502	20	0,83487
25	0,86137	25	0,83142
30	0,85772	30	0,82797
35	0,85407	35	0,82452
40	0,85042	40	0,82107

Com os resultados obtidos, foram elaboradas as curvas abaixo:

$$OD : \rho = -0,00069 \times T + 0,84867 \quad (VI.25);$$

$$Biodiesel : \rho = -0,00073 \times T + 0,87962 \quad (VI.26);$$

A partir dos resultados (VI.25) e (VI.26) é elaborada uma curva teórica, antes de serem feitas as medições experimentais, através da média ponderada apropriada. Utilizam-se, para se fazer uma mistura, uma proveta e uma bureta calibradas. Por exemplo, para se fazer uma mistura B2 em 100 mL, faz-se o menisco de 2 mL de biodiesel de sebo bovino em uma proveta, com o auxílio da pipeta, e colocam-se os demais 98 mL de óleo diesel. Agita-se com um bastão de vidro. Esta mistura é feita a 20 °C. Calcula-se, então, o erro percentual relativo entre o dado teórico e o resultado real.

Tab. 48: Resultados de B2

B2			
$T (^{\circ}C)$	Dados Teóricos	Resultados Reais	Erro Relativo (%)
10	0,84238	0,84224	0,017
15	0,83893	0,83876	0,020
20	0,83547	0,83532	0,018
25	0,83202	0,83181	0,025
30	0,82857	0,82833	0,028
35	0,82511	0,82486	0,030
40	0,82166	0,82146	0,024
	Curva Teórica		
	$-0,00069x + 0,84929$		

Tab. 49: Resultados de B5

B5			
T °C	Dados Teóricos	Resultados Reais	Erro Relativo (%)
10	0,84330	0,84306	0,028
15	0,83984	0,83960	0,028
20	0,83638	0,83613	0,030
25	0,83292	0,83265	0,032
30	0,82946	0,82922	0,029
35	0,82600	0,82568	0,038
40	0,82254	0,82221	0,040
Curva Teórica			
-0,00069x + 0,85022			

Tab. 50: Resultados de B8

B8			
T °C	Dados Teóricos	Resultados Reais	Erro Relativo (%)
10	0,84421	0,84413	0,010
15	0,84075	0,84065	0,012
20	0,83728	0,83719	0,011
25	0,83382	0,83369	0,015
30	0,83035	0,83021	0,017
35	0,82688	0,82673	0,019
40	0,82342	0,82326	0,019
Curva Teórica			
-0,00069x + 0,85115			

Tab. 51: Resultados de B10

B10			
T °C	Dados Teóricos	Resultados Reais	Erro Relativo (%)
15	0,84136	0,84092	0,052
20	0,83789	0,83747	0,050
25	0,83442	0,83396	0,055
30	0,83095	0,83048	0,056
35	0,82748	0,82700	0,057
40	0,82401	0,82352	0,059
Curva Teórica			
-0,00069x + 0,85176			

Tab. 52: Resultados de B15

B15			
T °C	Dados Teóricos	Resultados Reais	Erro Relativo (%)
15	0,84287	0,84245	0,050
20	0,83939	0,83898	0,049
25	0,83591	0,83547	0,053
30	0,83243	0,83197	0,056
35	0,82895	0,82848	0,057
40	0,82547	0,82498	0,060
	Curva Teórica		
	$-0,00070x + 0,85331$		

Tab. 53: Resultados de B20

B20			
T °C	Dados Teóricos	Resultados Reais	Erro Relativo (%)
15	0,84439	0,84405	0,040
20	0,84090	0,84057	0,039
25	0,83741	0,83703	0,045
30	0,83392	0,83353	0,047
35	0,83043	0,83008	-0,391
40	0,82694	0,82652	0,051
	Curva Teórica	0,84405	0,040
	$-0,00070x + 0,85486$		

Tab. 54: Resultados de B25

B25			
T °C	Dados Teóricos	Resultados Reais	Erro Relativo (%)
15	0,84591	0,84549	0,049
20	0,84241	0,84200	0,048
25	0,83891	0,83861	0,035
30	0,83541	0,83510	0,037
35	0,83191	0,83158	0,039
40	0,82841	0,82792	0,059
	Curva Teórica	0,84549	0,049
	$-0,00070x + 0,85641$		

Observa-se que, nas faixas estudadas, o comportamento dos “blendings”, para massa específica, é linear. Os erros percentuais relativos todos mostraram-se abaixo de

0,05%. Logo, o diagrama de previsão linear é bastante adequado para a faixa utilizada, desde que as misturas sejam feitas da forma adequada.

OBS: as curvas teóricas apresentadas estão truncadas na quinta casa decimal. O aconselhável, no caso de estudos de modelos, é se utilizar precisão simples (ou estendida), e relatar os resultados finais com cinco casas decimais (ver um exemplo em VI.10.1.3).

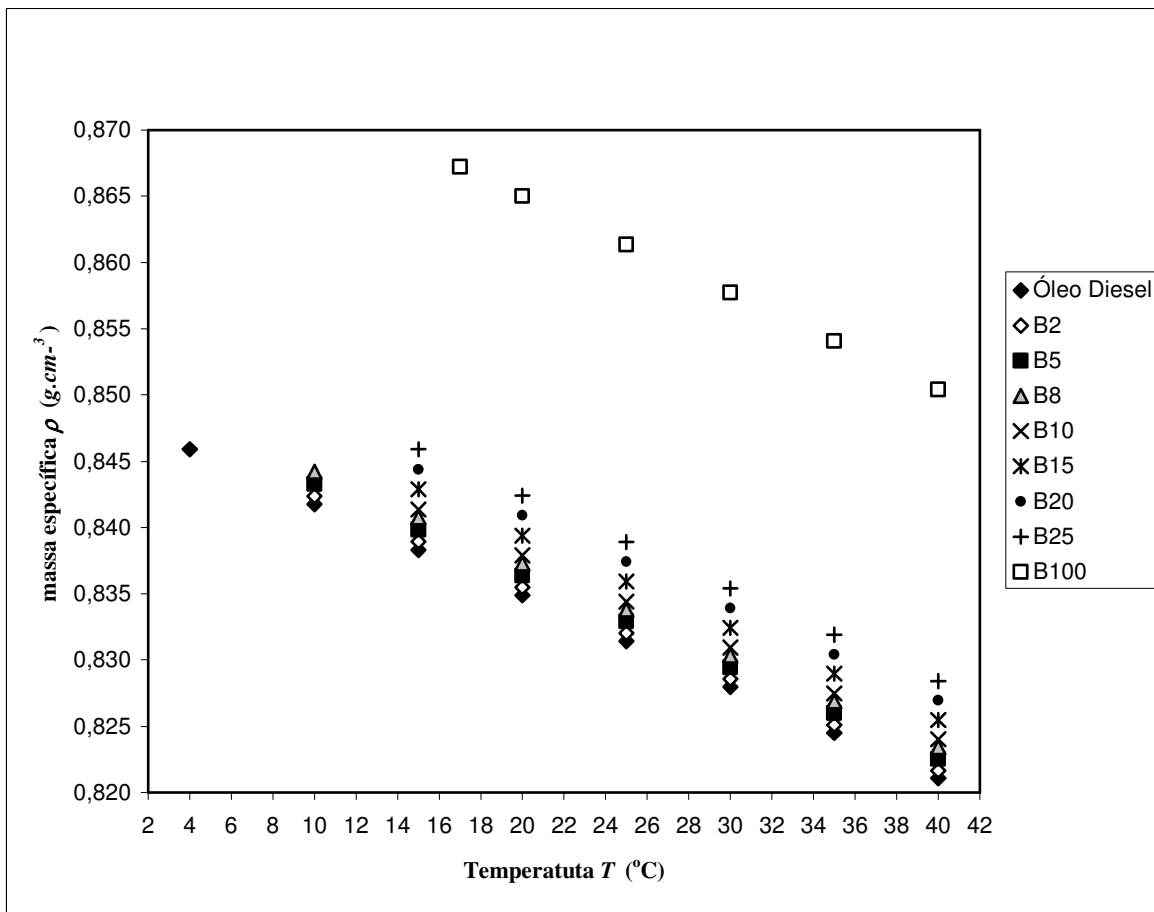


Fig. 41:Comportamento de todas as misturas de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol com óleo diesel

VI.9.2 Viscosidade

Foi medida a viscosidade de biodiesel de sebo bovino (B100) e óleo diesel (OD) em 20 °C . Com estas, aplicou-se a equação de refutas, utilizando-se o passo-a-passo de (V.14) a (V.29) para se comparar os resultados de “previsão” com os reais, a 20 °C para B2 até B25.

O erro percentual relativo encontrado foi menor do que 0,5 %, o que mostra que esta equação, que geralmente é utilizada para fluidos pesados da indústria de petróleo, pode também ser utilizada para “prever” os resultados de viscosidade de biodiesel. Estes resultados são mostrados na Tab. 55.

Tab. 55: Resultados de B2 até B25

<i>T</i> (°C)	B100 <i>mm².s⁻¹</i>	OD <i>mm².s⁻¹</i>
20	8,2801	5,2680
B2 Previsão <i>mm².s⁻¹</i>	B2 Encontrado <i>mm².s⁻¹</i>	% erro
5,3124	5,3023	0,19
B5 Previsão <i>mm².s⁻¹</i>	B5 Encontrado <i>mm².s⁻¹</i>	% erro
5,3799	5,3582	0,41
B8 Previsão <i>mm².s⁻¹</i>	B8 Encontrado <i>mm².s⁻¹</i>	% erro
5,4487	5,4380	0,20
B10 Previsão <i>mm².s⁻¹</i>	B10 Encontrado <i>mm².s⁻¹</i>	% erro
5,4951	5,5111	0,29
B15 Previsão <i>mm².s⁻¹</i>	B15 Encontrado <i>mm².s⁻¹</i>	% erro
5,6136	5,6147	0,02
B20 Previsão <i>mm².s⁻¹</i>	B20 Encontrado <i>mm².s⁻¹</i>	% erro
5,7356	5,7471	0,20
B25 Previsão <i>mm².s⁻¹</i>	B25 Encontrado <i>mm².s⁻¹</i>	% erro
5,8612	5,8705	0,20

VI.9.3 Tensão Superficial

Foram medidas as tensões superficiais de OD, B100 e de B2 a B25 com o tensiômetro do tipo TE-1, a 20 °C. Ocorre uma mudança praticamente imperceptível. Isso

significa dizer que, com relação à tensão superficial, não há necessidade de se modificar o bico injetor por causa de biodiesel de sebo bovino. A Tab. 56 mostra estes resultados.

Tab. 56: Resultados de tensão superficial de B2 até B25, medidos a 20 °C

Óleo	Tensão superficial σ $mN.m^{-1}$
Óleo diesel	(28,29 ± 0,35)
B100	(30,25 ± 0,35)
B2	(28,29 ± 0,34)
B5	(28,36 ± 0,34)
B8	(28,38 ± 0,34)
B10	(28,38 ± 0,34)
B15	(28,40 ± 0,34)
B20	(28,47 ± 0,34)
B25	(28,47 ± 0,34)

VI.10 OUTROS ESTUDOS

Abaixo são mostrados estudos similares aos feitos com biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol. Várias amostras foram caracterizadas em quatro temperaturas, com a utilização de um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde I. Houve, no entanto, algumas exceções.

VI.10.1 Viscosidade de Outros Tipos de Biodiesel e de Óleos Vegetais

O biodiesel de mamona possui viscosidade cinemática muito alta em comparação aos demais (cerca de $35 \text{ mm}^2.s^{-1}$ a 20 °C). Os óleos de soja e girassol, também medidos, possuem viscosidade cinemática superior a $50 \text{ mm}^2.s^{-1}$ a 20 °C. Para a realização destes ensaios, foi utilizado um viscosímetro do tipo II, com faixa de medição de $20 \text{ mm}^2.s^{-1}$ a $100 \text{ mm}^2.s^{-1}$.

A Tab. 57 mostra estes estudos, feitos para biodieseis transesterificados com metanol e para óleos vegetais. A Tab. 58 mostra que, ao se aumentar a temperatura de

medição, ocorre diminuição da diferença de viscosidade entre os biodieseis (que têm maior viscosidade) e o óleo diesel.

Tab. 57: Viscosidade de outros tipos de biodiesel e óleos vegetais

T (°C)	Biodiesel de Soja		Biodiesel de Girassol	
	Valor ($mm^2.s^{-1}$)	Incerteza Expandida ($mm^2.s^{-1}$)	Valor ($mm^2.s^{-1}$)	Incerteza Expandida ($mm^2.s^{-1}$)
20	6,5695	0,0074	7,3819	0,0083
25	5,7978	0,0064	6,4790	0,0073
30	5,1700	0,0058	5,7589	0,0064
40	4,1611	0,0047	4,5835	0,0051
T (°C)	Biodiesel de Milho		Biodiesel de Mamona	
	Valor ($mm^2.s^{-1}$)	Incerteza Expandida ($mm^2.s^{-1}$)	Valor ($mm^2.s^{-1}$)	Incerteza Expandida ($mm^2.s^{-1}$)
20	7,8381	0,0087	35,229	0,045
25	6,8560	0,0076	27,793	0,036
30	6,0449	0,0067	22,272	0,029
40	4,8173	0,0054	14,492	0,020
T (°C)	Óleo Diesel		Biodiesel de Sebo Bovino	
	Valor ($mm^2.s^{-1}$)	Incerteza Expandida ($mm^2.s^{-1}$)	Valor ($mm^2.s^{-1}$)	Incerteza Expandida ($mm^2.s^{-1}$)
20	5,0868	0,0057	7,7989	0,0087
25	4,4673	0,0050	6,8031	0,0076
30	3,9589	0,0045	5,9834	0,0067
40	3,1694	0,0037	4,7389	0,0054
T (°C)	Óleo de Soja		Óleo de Girassol	
	Valor ($mm^2.s^{-1}$)	Incerteza Expandida ($mm^2.s^{-1}$)	Valor ($mm^2.s^{-1}$)	Incerteza Expandida ($mm^2.s^{-1}$)
20	65,280	0,087	71,110	0,095
25	53,120	0,071	57,735	0,077
30	44,554	0,057	48,476	0,061
40	30,787	0,040	33,033	0,042

Tab. 58: Diferença de viscosidade de outros tipos de biodiesel e óleo diesel em diferentes temperaturas

bs= biodiesel de soja; bg = biodiesel de girassol; bm = biodiesel de milho; bsb = biodiesel de sebo bovino; od = óleo diesel,				
<i>T</i> (°C)	bs-od ($mm^2.s^{-1}$)	bg-od ($mm^2.s^{-1}$)	bm-od ($mm^2.s^{-1}$)	bsb-od ($mm^2.s^{-1}$)
20	1,4827	2,2851	2,7513	2,7121
25	1,3305	2,0117	2,3887	2,3358
30	1,2111	1,8000	2,0860	2,0245
40	0,9917	1,4141	1,6479	1,5695

Com estes resultados, foram aplicados os modelos matemáticos de Vogel, Walther-Ubbelohde (ASTM) e Polinomial de terceiro grau.

VI.10.1.1 Equações de Vogel

Seguem, na Tab. 59, as equações representativas de Vogel, Walther e Polinomial para os diferentes tipos de biodiesel e óleos vegetais estudados e Figs. 42, 43 e 44, elaboradas com elas:

Tab. 59: Equação de Vogel aplicada aos biodieseis e óleos vegetais estudados

Fluido	Equação de Vogel
óleo de soja	$v = (0,1115) * e^{(953,1562)/(T+129,5732)}$
óleo de girassol	$v = (0,0510) * e^{(1215,991)/(T+148,3958)}$
óleo diesel	$v = (0,0954) * e^{(588,9229)/(T+128,1012)}$
biodiesel de mamona	$v = (0,0010) * e^{(2280,3951)/(T+196,8137)}$
biodiesel de sebo bovino	$v = (0,1132) * e^{(634,4383)/(T+129,9074)}$
biodiesel de milho	$v = (0,1416) * e^{(581,6643)/(T+124,9139)}$
biodiesel de soja	$v = (0,1246) * e^{(609,1440)/(T+133,6409)}$
biodiesel de girassol	$v = (0,1201) * e^{(629,4262)/(T+132,8341)}$

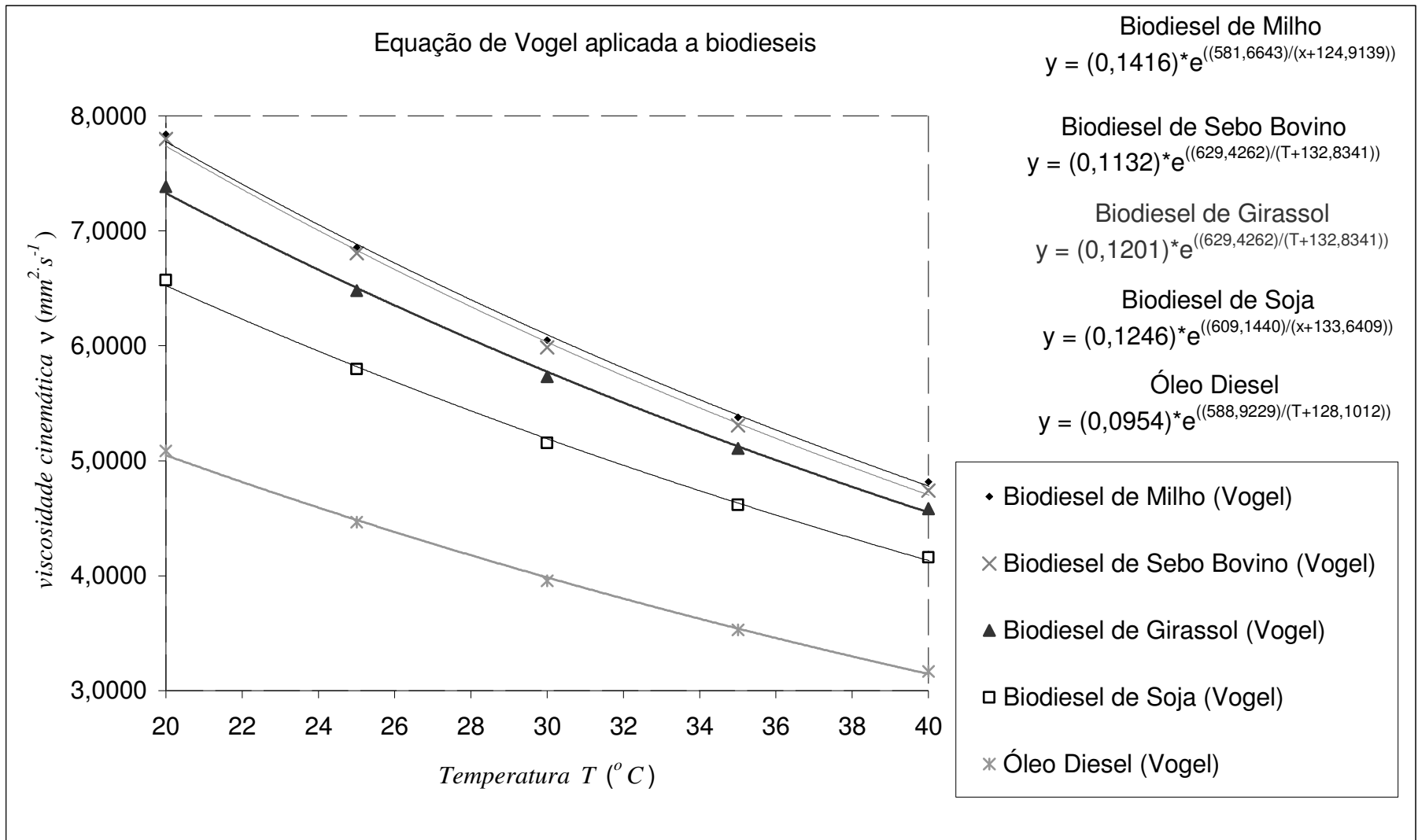


Fig. 42: Equação de Vogel aplicada aos biodieseis de rota metflica estudados e ao óleo diesel

VI.10.1.2 Equações de Walther-Ubbelohde

Seguem, na Tab. 60, as equações representativas de Walther-Ubbelohde (ASTM) para os diferentes tipos de biodiesel e óleos vegetais estudados:

Tab. 60: Equação de Walther-Ubbelohde aplicada aos biodieseis e óleos vegetais estudados

Fluido	Equação de Walther-Ubbelohde
óleo de soja	$V = (\exp(\exp(18,1562 - (-2,9440 \cdot \ln(273,15 + T)))) - 0,7$
óleo de girassol	$V = (\exp(\exp(18,1963 - (-2,9475 \cdot \ln(273,15 + T)))) - 0,7$
óleo diesel	$V = (\exp(\exp(22,9765 - (-3,9456 \cdot \ln(273,15 + T)))) - 0,7$
biodiesel de mamona	$V = (\exp(\exp(24,9357 - (-4,1650 \cdot \ln(273,15 + T)))) - 0,7$
biodiesel de sebo bovino	$V = ((\exp(\exp(20,8963 - (-3,5446 \cdot \ln(273,15 + T)))) - 0,7$
biodiesel de milho	$V = (\exp(\exp(20,3590 - (-3,4496 \cdot \ln(273,15 + T)))) - 0,7$
biodiesel de soja	$V = (\exp(\exp(20,2007 - (-3,4355 \cdot \ln(273,15 + T)))) - 0,7$
biodiesel de girassol	$V = (\exp(\exp(20,3108 - (-3,4457 \cdot \ln(273,15 + T)))) - 0,7$

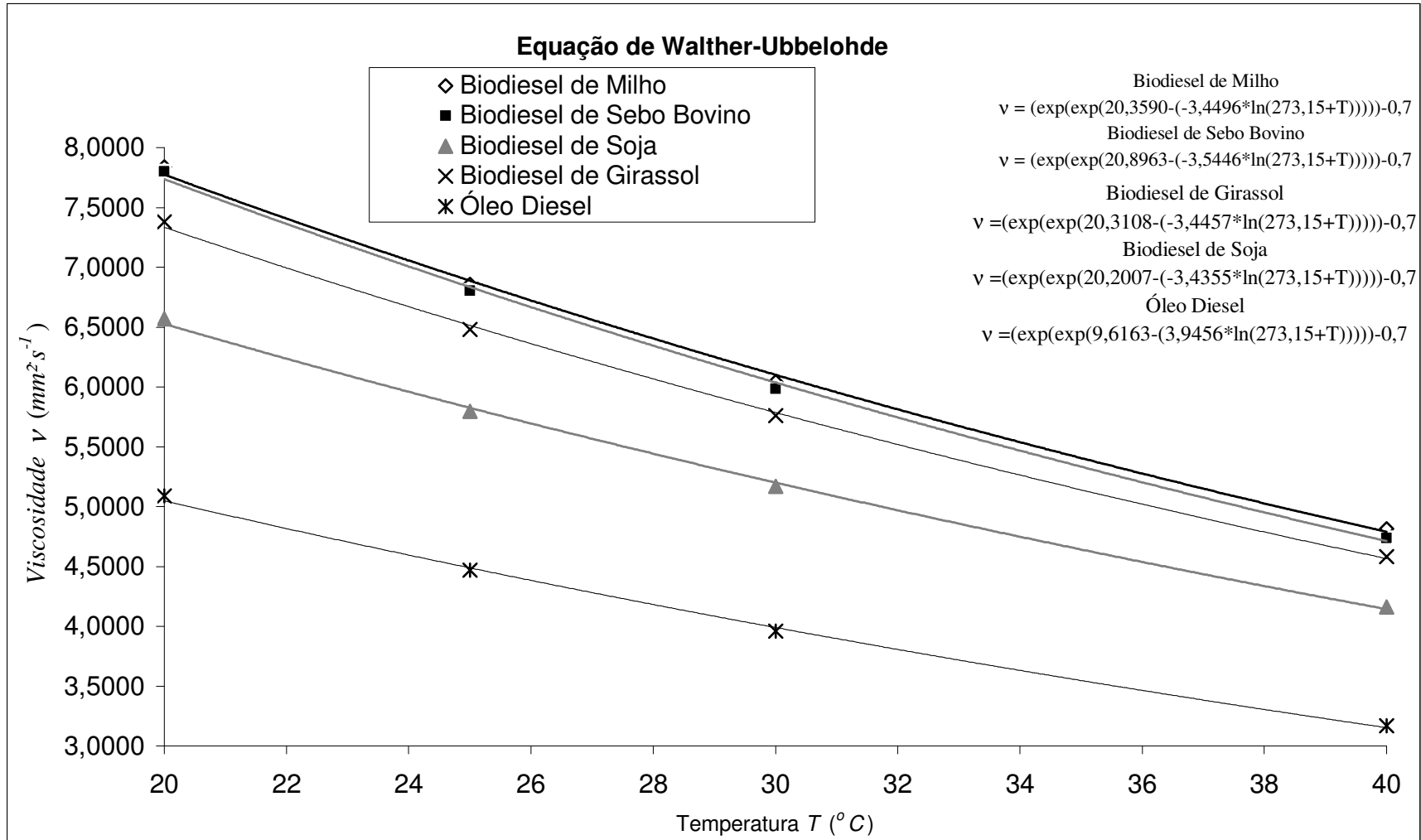


Fig. 43: Equação de Walther-Ubbelohde aplicada aos biodieseis de rota metílica estudados e ao óleo diesel

VI.10.1.3 Equações Polinomiais

Seguem na Tab. 61, as equações representativas de Polinômios de terceiro grau para os diferentes tipos de biodiesel estudados. É importante ressaltar que as equações polinomiais só terão resultados expressivos se for utilizado, durante o cálculo, pelo menos precisão simples. A representação da equação é, pois, uma equação com bastantes casas decimais. O resultado final, no entanto, só pode ser expresso com cinco algarismos significativos.

A vantagem de se utilizar esta equação está no fato de ela apresentar resultados tão bons quanto as equações logarítmicas clássicas, com o advento da facilidade de qualquer cliente poder criá-la com a utilização de *softwares* comerciais, como o Excel[®], por exemplo.

Tab. 61: Equação polinomial aplicada aos biodieseis e óleos vegetais estudados

Fluido	Polinomial
óleo de soja	$V = -0,00247233 \cdot T^3 + 0,25730450 \cdot T^2 - 10,24041667 \cdot T + 186,94450000$ (ocorre inflexão)
óleo de girassol	$V = -0,00309100 \cdot T^3 + 0,31414500 \cdot T^2 - 12,09775000 \cdot T + 212,13500000$ (ocorre inflexão)
óleo diesel	$V = -0,00003533 \cdot T^3 + 0,00487200 \cdot T^2 - 0,289256667 \cdot T + 9,20580000$
Biodiesel de mamona	$V = -0,00082767 \cdot T^3 + 0,10037500 \cdot T^2 - 4,74188333 \cdot T + 96,53800000$
biodiesel de sebo bovino	$V = -0,00004447 \cdot T^3 + 0,00685700 \cdot T^2 - 0,43991333 \cdot T + 14,21010000$
biodiesel de milho	$V = -0,00003947 \cdot T^3 + 0,00638000 \cdot T^2 - 0,42333333 \cdot T + 14,06850000$
biodiesel de soja	$V = -0,00006167 \cdot T^3 + 0,00750300 \cdot T^2 - 0,39793333 \cdot T + 12,02030000$
Biodiesel de girassol	$V = -0,00009453 \cdot T^3 + 0,01074600 \cdot T^2 - 0,51998667 \cdot T + 14,23950001$

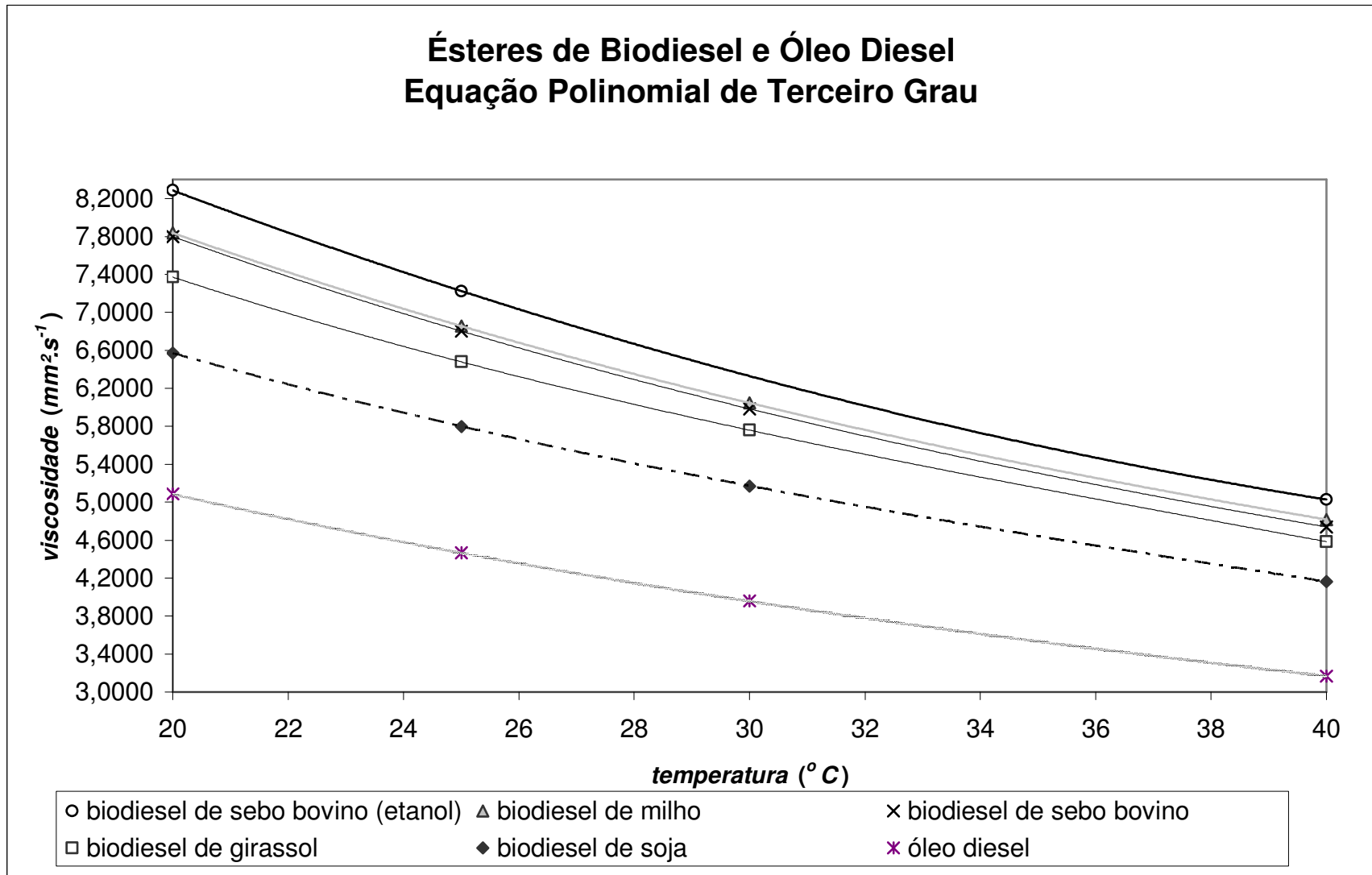


Fig. 44: Equação Polinomial de terceiro grau aplicada aos biodieseis de rota metflica estudados e ao óleo diesel

VI.10.1.4 Exemplo com todas as equações e análise de “blendings” utilizando-se Refutas

É mostrada na Fig. 45 uma aplicação de todos os modelos em um biodiesel. O biodiesel escolhido foi o de mamona, transesterificado com metanol. O que se observa, pela Fig., e que todos os modelos apresentam bons resultados. A equação de Walther-Ubbelohde apresenta um sutil declínio em relação as demais.

O biodiesel de mamona também foi escolhido para que se possa fazer outra observação, acerca da equação de Refutas. Pela especificação (Tab. 4), este biodiesel não pode ser utilizado sem mistura com óleo diesel. Porém, a equação de Refutas é uma importante ferramenta para se mostrar que, mesmo misturado, sua utilização não é muito aconselhável, tendo em vista os valores muito elevados de viscosidade a partir das misturas B10 em baixas temperaturas, como pode ser visto na Tab. 62. São consideradas as viscosidades cinemáticas às temperaturas de 20 °C e 40 °C, que é a temperatura da especificação (ANP N° 7, 2008). Foi estudada, também, esta temperatura mais baixa, pois deve se analisar como se comporta a viscosidade de um combustível antes de o motor de um automóvel ser ligado. Quando isso ocorre, a viscosidade, que é inversamente proporcional à temperatura, está mais alta, o que significa dizer que o combustível que está no tanque demora mais para fluir. Além disso, quando o motor é ligado, parte do fluido escoá, sendo que pouca quantidade é injetada e o restante volta para o tanque. Se a viscosidade está mais alta, haverá uma maior demora para que todo o combustível atinja uma temperatura mais alta. Isso faz com que o motor automóvel demore mais a atingir o melhor desempenho. Um tanque de caminhão movido a diesel pode ter cerca de 400 litros. Colocar esta quantidade toda de biodiesel a uma temperatura mais alta demora muito tempo.

A 20 °C, a partir de B10, a viscosidade fica bem perto do limite aceitável a 40 °C, que é de $6 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Se a temperatura for ainda mais baixa, o motor demorará mais tempo ainda para atingir o melhor desempenho.

Também, não é aconselhável se criar um dispositivo para pré-aquecer o combustível, por dois motivos: isso encareceria o conjunto (e o objetivo de o biodiesel ser utilizado no motor a diesel não é este), e o pré-aquecimento poderia criar mais “leves” (partículas de combustível em suspensão), o que tornaria mais perigosa a utilização do automóvel.

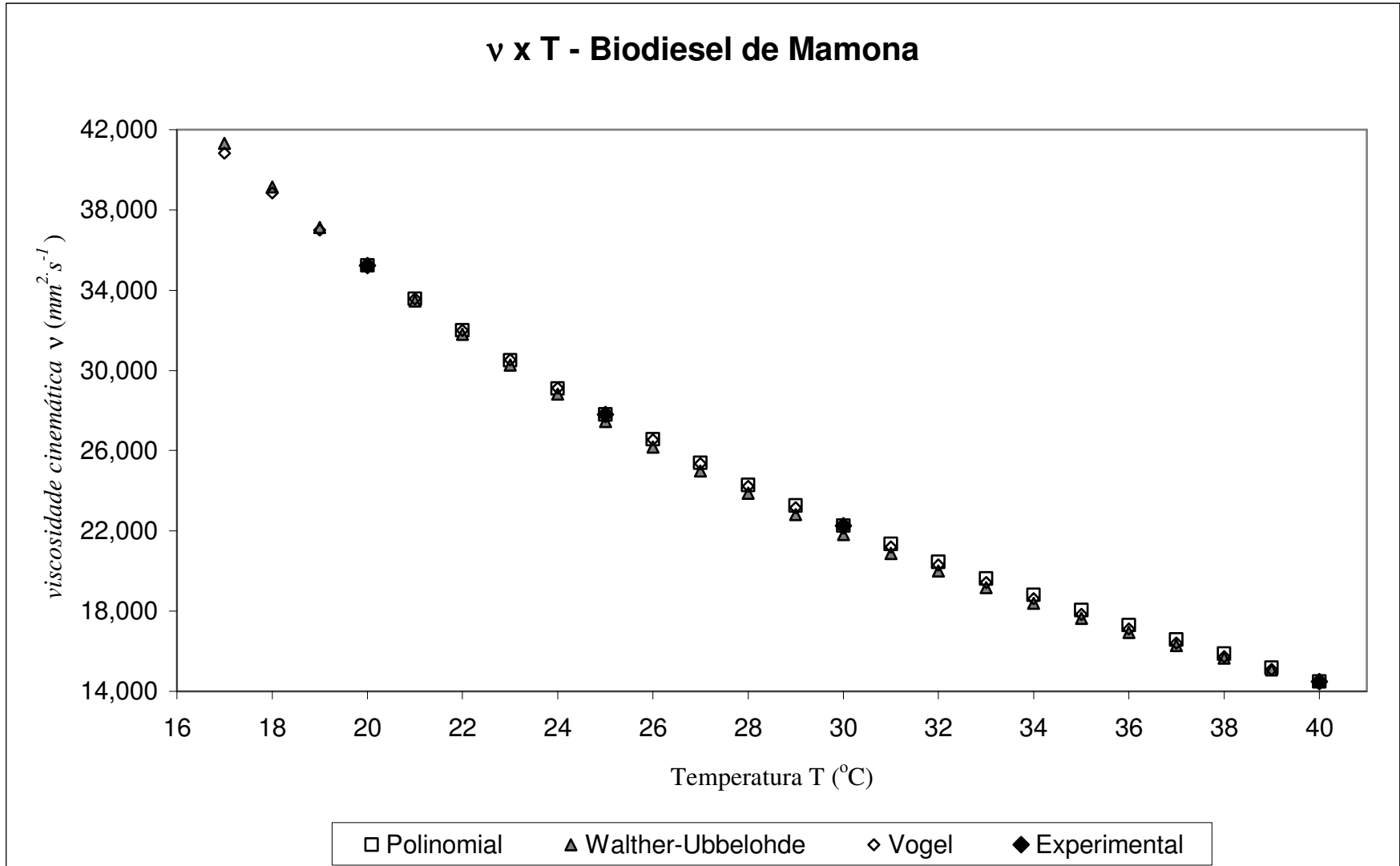


Fig. 45: Todos os modelos aplicados ao biodiesel de mamona

Tab. 62: Equação de Refutas aplicada a biodiesel de mamona e misturas com óleo diesel

Fluido	Viscosidade Cinemática $mm^2 \cdot s^{-1}$
Óleo Diesel- – 20 °C	5,0868
B2 (Mamona) – 20 °C	5,2367
B5 (Mamona) – 20 °C	5,4728
B8 (Mamona) – 20 °C	5,7236
B10 (Mamona) – 20 °C	5,8994
B15 (Mamona) – 20 °C	6,3719
B20 (Mamona) – 20 °C	6,8965
B25 (Mamona) – 20 °C	7,4803
B50 (Mamona) – 20 °C	11,637
B75 (Mamona) – 20 °C	19,403
B100 (Mamona) – 20 °C	35,229
Óleo Diesel – 40 °C	3,1694
B2 (Mamona) – 40 °C	3,2453
B5 (Mamona) – 40 °C	3,3639
B8 (Mamona) – 40 °C	3,4886
B10 (Mamona) – 40 °C	3,5752
B15 (Mamona) – 40 °C	3,8051
B20 (Mamona) – 40 °C	4,0557
B25 (Mamona) – 40 °C	4,3294
B50 (Mamona) – 40 °C	6,1522
B75 (Mamona) – 40 °C	9,1708
B100 (Mamona) – 40 °C	14,492

VI.10.1.5 Massa Específica de Biodiesel de Canola

Com duas garrafas de biodiesel de canola transesterificado com metanol foi feito um teste semelhante ao teste de longa duração de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol (B100ET).

Ao se iniciar o estudo, inferia-se que o fluido teria suas propriedades modificadas de forma mais rápida do que o B100ET, uma vez que este, bem como os biodieseis de milho, girassol, soja e algodão, não são tão saturados.

O biodiesel de canola foi estudado em 197 dias (ver Tab. 63), com medições em 20 °C nos dias 0, 90 e 197, da mesma forma que o teste isócrono de massa específica mostrado em III.4.3 a III.4.6.

Tab. 63: Resultados de massa específica de biodiesel de canola transesterificado com metanol

dia	Massa Específica a 20 °C <i>g.cm⁻³</i>
0	0,87852
90	0,87872
197	0,87898

O que se pode observar é que a instabilidade é “bem grande”, se comparada ao biodiesel de sebo bovino. Houve uma variação de cerca de 0,0002 g·cm⁻³ em um estudo de curta duração, e de 0,0004 g·cm⁻³ em um estudo de longa duração. Sugere-se um estudo mais detalhado, uma vez que a quantidade de amostra era muito pequena, e não está de acordo com a Iso Guide 35. Além disso, é aconselhável, uma vez que o fluido é menos saturado, que a garrafa só seja aberta uma vez (e seja feita somente uma medição).

De qualquer maneira, este biodiesel pode ser um candidato a material de referência de qualidade mais baixa (EMONS, 2006), pois variou em seis meses e meio na quarta casa decimal, e a norma (ver Tab. II.1) exige, na especificação, somente duas casas decimais. Ele pode servir para controle de qualidade.

Além dos resultados acima mostrados, o biodiesel de canola também foi medido entre 10 °C e 40 °C, para se analisar a variação de seu comportamento (Santo Filho et al, 2009) entre os dias 0 e 197. As Tabs. 64 a 66 mostram as medições, e a Fig. 46 mostra o comportamento.

Tab. 64: Medições de massa específica de biodiesel de canola transesterificado com metanol, em diferentes temperaturas, no dia 0

<i>T</i> ($^{\circ}\text{C}$)	Massa Específica g.cm^{-3}
10	0,88590
15	0,88219
20	0,87852
25	0,87484
30	0,87120
35	0,86757
40	0,86394

Tab. 65: Medições de de massa específica de biodiesel de canola transesterificado com metanol, em diferentes temperaturas, no dia 90

<i>T</i> ($^{\circ}\text{C}$)	Massa Específica g.cm^{-3}
10	0,88598
15	0,88234
20	0,87872
25	0,87508
30	0,87144
35	0,86782
40	0,86420

Tab. 66: Medições de massa específica de biodiesel de canola transesterificado com metanol, em diferentes temperaturas, no dia 197

<i>T</i> (<i>°C</i>)	Massa Específica <i>g.cm⁻³</i>
10	0,88626
15	0,88261
20	0,87898
25	0,87535
30	0,87172
35	0,86810
40	0,86448

Os comportamentos de massa específica para os diferentes dias são, respectivamente (e após arredondamento):

$$\rho_{0d} = -0,00073 \cdot T + 0,89317 \quad (VI.25)$$

$$\rho_{90d} = -0,00073 \cdot T + 0,89324 \quad (VI.26)$$

$$\rho_{197d} = -0,00073 \cdot T + 0,89350 \quad (VI.27)$$

Observa-se que o comportamento mantém a linearidade e que o coeficiente angular se mantém o mesmo, apesar de este ser um combustível mais saturado do que o biodiesel de sebo bovino. Além disso, sua variação acima de seis meses, como mencionado, é insignificante para análise de combustíveis.

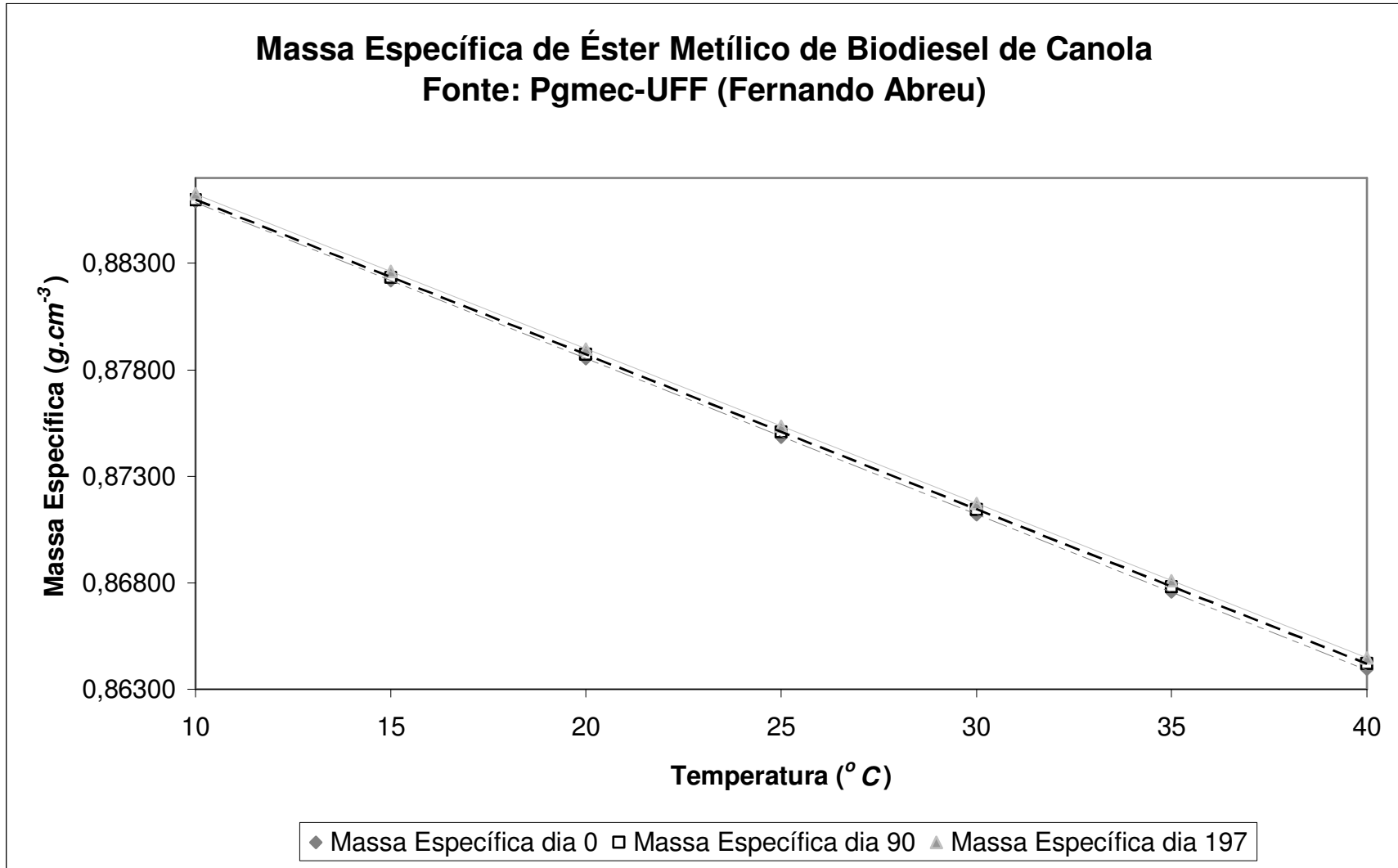


Fig. 46: Comportamento de massa específica de biodiesel de canola, em diferentes temperaturas, nos dias 0, 90 e 197

VI.10.1.6 Caracterização de Massa Específica de Biodiesel de Dendê e Análise de Modelos Matemáticos

Foi também realizado um estudo de caracterização de biodiesel de dendê transesterificado com etanol. As amostras foram medidas entre 20 °C e 60 °C, variando-se as medições em 5 °C até 40 °C e 10 °C acima. Foi a primeira vez no Inmetro que foi ultrapassada a faixa de calibração de 40 °C para massa específica, com o intuito de se observar se o comportamento linear prevalece e para se observar modelos alternativos de medição.

A Tab. 67 e a Fig. 47 mostram os resultados encontrados. Foram utilizados dois modelos alternativos, os de Walther-Ubbelohde e de Vogel. Para a exigência da ANP, ou seja, fazendo-se um arredondamento para as duas casas decimais exigidas, todos os modelos se encaixam. A equação de Walther-Ubbelohde apresentou os piores resultados, com um erro percentuais relativo máximo de cerca de 0,0759% em 40 °C. O erro percentual relativo máximo para a equação de Vogel situa-se em cerca de 0,0035%, e o da equação linear em 0,0034 %.

O comportamento deste biodiesel (já arredondado) é similar aos outros estudados, como mostrado em (VI.28). A Tab. 68 mostra a declaração de estimativa de incerteza de medição, seguindo a equação (III.2).

$$\rho_{dendê} = -0,00073 \cdot T + 0,88661 \quad (VI.28)$$

Tab. 67: Medições massa específica de biodiesel de dendê transesterificado com etanol e modelos matemáticos

T °C	Linear g.cm⁻³	Vogel g.cm⁻³	W-U g.cm⁻³	Experimental g.cm⁻³	% erro linear	% erro Vogel	% erro W-U
20,0	0,87197	0,87200	0,87200	0,87200	0,0034	0,0000	0,0000
25,0	0,86831	0,86830	0,86802	0,86830	0,0004	0,0000	0,0327
30,0	0,86464	0,86462	0,86414	0,86463	0,0015	0,0016	0,0571
35,0	0,86098	0,86094	0,86035	0,86097	0,0014	0,0034	0,0720
40,0	0,85732	0,85727	0,85665	0,85730	0,0019	0,0035	0,0759
50,0	0,85000	0,84997	0,84951	0,84999	0,0006	0,0030	0,0562
60,0	0,84267	0,84269	0,84269	0,84269	0,0024	0,0000	0,0000

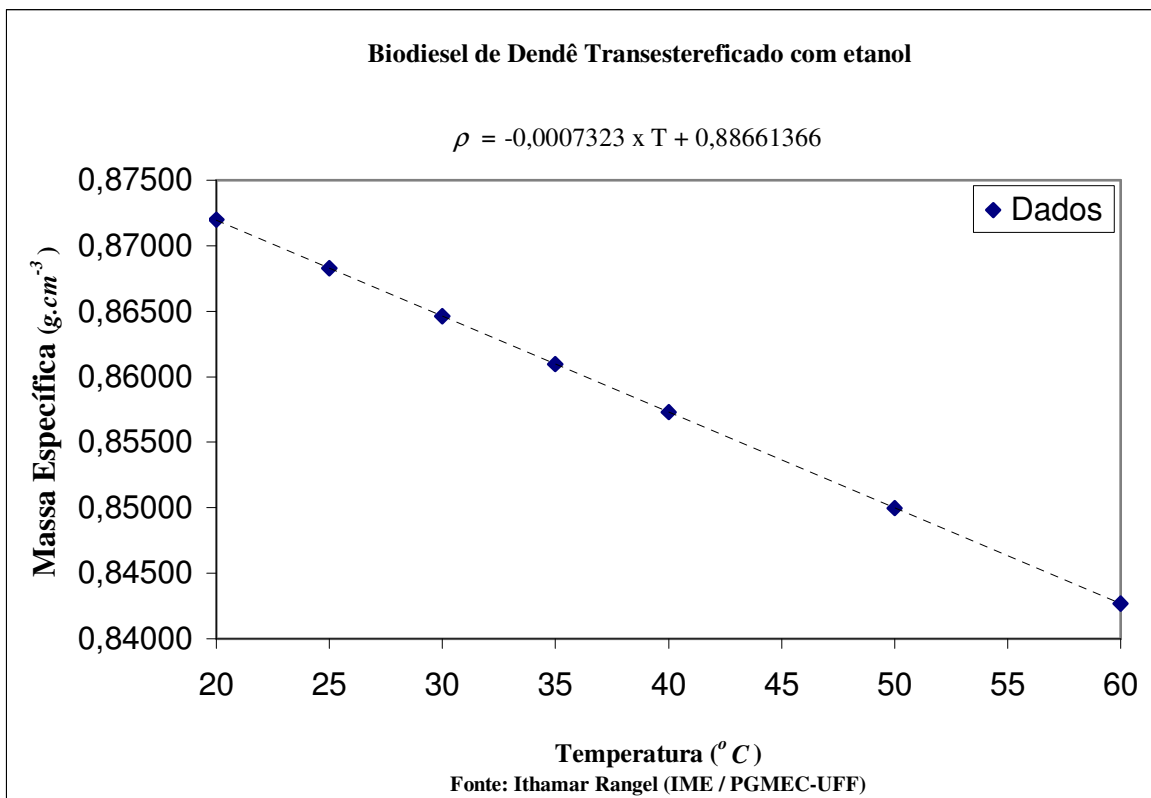


Fig. 47: Comportamento de massa específica de biodiesel dendê transesterificado com etanol, em diferentes temperaturas

Tab. 68: Declaração dos resultados de massa específica de biodiesel de dendê transesterificado com etanol

T ($^{\circ}C$)	ρ ($g.cm^{-3}$)	ρ ($g.cm^{-3}$)
20 - 60	0,84269 - 0,87206	0,00007

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Os valores encontrados no estudo foram $(5,027 \pm 0,007) \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, para viscosidade cinemática, utilizando-se um viscosímetro capilar, $(0,86478 \pm 0,00020) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, para massa específica, utilizando-se um densímetro digital, e $(30,32 \pm 0,34) \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, para tensão superficial, utilizando-se um tensiômetro de célula de carga, todos com um fator de abrangência de aproximadamente 95%.

Com os resultados acima mencionados, é mostrado que o biodiesel de sebo bovino pode ser utilizado em ensaios de proficiência e para avaliar o desempenho de laboratórios que analisam rotineiramente biocombustíveis (EMONS, 2006), se, e somente se, todos os procedimentos apresentados neste estudo forem seguidos. Se forem, qualquer mudança nas três grandezas será desprezível e coberta pela estimativa de incerteza de medição.

Este biodiesel também poderia ser utilizado como uma importante ferramenta para controle de qualidade de materiais (DUBE, 2001) para certificar os resultados produzidos por laboratórios.

As propriedades de massa específica e viscosidade de biodiesel começam a se modificar assim que a garrafa com a amostra é aberta. Com relação à viscosidade, as mudanças ocorrem imediatamente na quarta casa decimal, um dia após a garrafa ser aberta.

Com relação à tensão superficial, não ocorrem mudanças significativas, uma vez que a água é mais densa do que o óleo, e mudanças devido à higroscopia não afetam o resultado da tensão superficial, pois o anel mede o óleo na superfície.

Como as medições de massa específica são muito rápidas em um densímetro digital, e a amostra, neste estudo, era aberta e fechada imediatamente, mudanças da propriedade massa específica pouco foram notadas.

É recomendado que as amostras não tenham mais do que 60 mL para tensão superficial e 50 mL para as demais. Um viscosímetro do tipo Ubbelohde utiliza em torno de

22 mL de amostra. Logo, em uma garrafa com 50 mL de amostra, a quantidade seria suficiente para se fazerem dez medições, considerando-se cinco medições, para cada 22 mL. Considera-se que um ensaio é composto de quatro a cinco medições.

Para o caso do viscosímetro, depois de aberta a amostra ela deve ser posta no instrumento e deve ser coberta imediatamente por um plástico do tipo silicone, o que é suficiente para evitar mudanças significativas de viscosidade, que ocorrem devido à natureza higroscópica do material. Logo, recomenda-se que a utilização seja feita imediatamente após a abertura da garrafa.

Com relação à massa específica, a recomendação é a mesma.

Com relação às propriedades de massa específica e viscosidade, foi notada uma sutil diferença entre as duas bateladas estudadas. Isso ocorre porque as amostras foram retiradas de dois lotes diferentes. O importante da elaboração deste tipo de estudo, para a obtenção de resultados similares é previamente agitar a parte do lote que será engarrafada e envasar o fluido rapidamente, pois, uma vez fechadas e bem acondicionadas, dificilmente serão notadas mudanças nas propriedades estudadas das amostras de forma significativa, a não ser que o lacre da garrafa não esteja bem fechado.

A melhor temperatura de estocagem deste material é $(24 \pm 4) ^\circ\text{C}$. Isso porque o ponto de névoa dele ocorre em torno de $17 ^\circ\text{C}$. Logo, a partir de $17 ^\circ\text{C}$ este fluido começa a se cristalizar. Enquanto as garrafas estiverem fechadas, não há problema de modificação das propriedades estudadas, bastando seguir os procedimentos descritos no estudo, de pré-aquecimento. Porém, em um tanque de um automóvel, esta situação não é boa. Como já discutido em VI.10.1.4, não é aconselhável se criar um dispositivo para pré-aquecer o combustível, por dois motivos: isso encareceria conjunto (e o objetivo de o biodiesel ser utilizado no motor a diesel não é este), e o pré-aquecimento poderia criar mais “leves” (partículas de combustível em suspensão), o que tornaria mais perigosa a utilização do automóvel. Estas partículas poderiam entupir os bicos injetores dos automóveis.

O biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol (B100ET) só pode ser utilizado em um automóvel (caminhão, trator, etc) se for misturado ao óleo diesel, devido a seus altos pontos de névoa e fluidez. Observou-se que, acima de B15, após 6 meses, são formadas partículas, indicando cristalização. Logo, aconselha-se a utilização até este tempo.

Após estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade, mostrou-se que o biodiesel de sebo bovino pode ser um candidato a material de referência certificado¹, mais barato, para ser utilizado em viscosidade, massa específica e tensão superficial. Este biodiesel poderia ser candidato para ser um material de referência² mais barato do que um óleo mineral e, da mesma forma, poderia ser candidato a um material de referência mais barato do que fluidos de massa específica (por exemplo, n-nonano).

Deve ser ressaltado, no entanto, que este fluido não é recomendado para a calibração de viscosímetros capilares, devido à sua higroscopia, que, em comparação à dos óleos minerais, é muito maior.

Também não é recomendado para a calibração de equipamentos de massa específica, tais como densímetros digitais.

O fato de o biodiesel de sebo bovino poder ser candidato³ a material de referência certificado somente nas três grandezas estudadas não pode ser utilizado para se inferir nem para se concluir que este tipo de biodiesel pode ser um material de referência nas demais grandezas. De forma genérica, as publicações técnicas de biodiesel informam que este fluido se deteriora, o que significa dizer que em pelo menos uma das vinte e sete grandezas mencionadas na resolução N° 7 da ANP isto ocorre.

¹ MRC: Material de referência, acompanhado por um certificado, acompanhado de um ou mais valores de propriedade, certificado por um procedimento que estabelece sua rastreabilidade à obtenção exata da unidade na qual os valores da propriedade são expressos, com cada valor certificado acompanhado por uma incerteza para um nível de confiança estabelecido.

² MR: Material ou substância que tem um ou mais valores de propriedades que são suficientemente homogêneos e bem estabelecidos para ser usado na calibração de um aparelho, na avaliação de um método de medição ou atribuição de valores a materiais.

Obs: Um material de referência pode ser uma substância pura ou uma mistura, na forma de gás, líquido ou sólido. Exemplo: água para calibração de viscosímetros.

³ No momento, este material ainda não pode ser considerado como um material de referência certificado, e sim um candidato a se tornar um MRC. Apenas se for utilizada a ISO GUIDE 34 (2009) em conjunto com a ABNT NBR ISO 17025 e as requisições internacionalmente estabelecidas, este candidato poderá vir a se tornar um MRC.

Considerando os biodieseis de soja, milho e girassol, eles se encontram na especificação da ANP N° 7 (2008) com relação à viscosidade. O biodiesel de mamona foi o único estudado que se encontrou fora da especificação em viscosidade. Os biodieseis de canola e dendê se encontram na especificação para massa específica, não tendo sido estudados os comportamentos de viscosidade.

Com relação aos modelos estudados, foi mostrado que, na faixa compreendida entre 20 °C a 40 °C, para massa específica, um simples modelo linear pode ser utilizado. Para este modelo, a inclinação de todos os biodieseis estudados é igual a -0,00073, e de todos os óleos vegetais e do óleo diesel é -0,00069.

Nesta faixa, a equação de Vogel também pode ser utilizada (ver anexo VI) para massa específica, com excelentes resultados.

Se o procedimento do técnico que faz a mistura for adequado e, preferencialmente, se os equipamentos e instrumentos utilizados para fazer misturas e efetuar medições forem calibrados, a fim de evitar erros sistemáticos, os “blendings” estudados também apresentam comportamento linear (ou logarítmico, se for aplicada a equação de Vogel) para massa específica.

Com relação à viscosidade, na faixa compreendida entre 20 °C a 40 °C, foi provado que o polinômio de terceiro grau (BARBOSA et al., 2009) pode ser usado para representar os comportamentos de todos os biodieseis e de óleo diesel.

A curva elaborada do polinômio de terceiro grau deve ser feita pelo menos em precisão simples e não é recomendável que seja extrapolada.

Apenas quando os resultados, com suas respectivas estimativas de incerteza de medição, forem expressos, deve-se colocar o número correto de algarismos significativos. Na faixa estudada até 100 °C, devem ser usados dois polinômios de terceiro grau para representar o comportamento de um biodiesel estudado.

Os três modelos estudados, Vogel, Walther-Ubbelohde e polinomial de terceiro grau, oferecem excelentes resultados em viscosidade.

Um *software* como o Microsoft Excel® pode proporcionar uma solução mais fácil ao se elaborar um gráfico de viscosidade x temperatura, utilizando-se a equação polinomial.

O erro relativo utilizado para o estudo de B100ET, com relação ao valor verdadeiro convencional, alcançou um valor máximo de 0,69%. Este resultado é consideravelmente grande se comparável à estimativa de incerteza de medição, de 0,11%. Porém, é um valor muito pequeno para análise de viscosidade de biocombustíveis, que não exigem nenhuma casa decimal.

Em comércio de biocombustíveis, a grandeza viscosidade, além do volume e da massa específica, que são comumente utilizadas, poderia desempenhar um papel mais importante, com a utilização de ábacos com o valor indicativo de viscosidade a cada temperatura.

Com relação à tensão superficial, foi mostrado que, na medida em que houver uma maior necessidade por tensiômetros com maior exatidão, tanto a equação linear, quanto a de Walther-Ubbelohde e a de Vogel podem ser utilizadas. Com um equipamento com menor exatidão, aconselha-se a utilização da equação de Vogel. No entanto, as estimativas de incerteza de medição para os tensiômetros usuais ainda são relativamente altas, e cobrem a maioria dos desvios dos modelos utilizados.

A equação de Refutas, originalmente utilizada na indústria de petróleo, pode ser utilizada como ferramenta para determinar a viscosidade de mistura de biodieseis (para comercialização e estudo).

Um importante aspecto deste estudo é que, embora todos os ensaios tenham sido feitos com os padrões nacionais de metrologia das grandezas estudadas, estes estudos podem ser repetidos por qualquer pesquisador que possua equipamentos calibrados e que possa aplicar quaisquer dos modelos matemáticos estudados, tomando apenas o cuidado de observar se a exatidão necessária é alcançada pelo seu equipamento de medição.

Como estudos futuros, sugerem-se ensaios de estabilidade ao longo do tempo com outros tipos de biodiesel, com misturas entre biodieseis e com misturas de biodieseis com óleo diesel nas três grandezas estudadas e em quantas mais isso puder ser feito.

Sugere-se também que a medição das propriedades seja sempre feita somente uma vez, como no estudo de B50 mostrado no anexo VI.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

_____. ABNT NBR ISO / IEC 17025. *Requisitos gerais para competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração*, 2005.31p.

AIBE, Valter Yoshihiko. *Curso de Estatística e Cálculo da Incerteza de Medição*. Inmetro, Duque de Caxias, 2002. 35p.

ALMEIDA, Marco Antônio Martins. *Cenários Para a Estruturação da Economia de Hidrogênio no Brasil*. Ministério das Minas e Energia, 2009. 11p. Disponível em: <<http://www.emtu.sp.gov.br/h2/pdf/p12mme.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2010.

ARIAS, Roberto et al. *Final Report on Regional Key Comparison for Volume of liquids at 20 L and 100 mL Conducted January 2007 to December 2008 SIM.M.FF-K4*. Metrologia 47, Technical Supplement, 2010.20p. Disponível em: <http://www.bipm.org/utls/common/pdf/final_reports/M/FF-K4/SIM.M.FF-K4.pdf>. Acesso em: 01 fev. 2010.

_____. ASTM D341:2009. *Standard Practice for Viscosity-Temperature Charts for Liquid Petroleum Products*, 2009. 6p.

_____. ASTM D 445:2009. *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)*, 2009.10p.

_____. ASTM D 446:2007. *Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers*, 2007. 24p.

_____. ASTM E 826:2004. *Standard Practice for Testing Homogeneity of Materials Development of Reference Materials*, 2004. 27p.

_____. ASTM 1298:99 (Reapproved 2005). *Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*, 1999.6p.

_____. ASTM D4052:2009. *Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter*, 2009. 8p.

_____. ASTM D6751-09a. *Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuel*, 2009.11p.

BARBOSA, Alex Pablo Ferreira et al. *Metrological Approach in the Characterization of Viscosity of Corn Biodiesel Relative to Temperature, Using Capillary Viscometers - XIX IMEKO World Congress Fundamental and Applied Metrology September 6–11, 2009, Lisbon, Portugal*, 2009.1199-1202, 4p.

BAUER, Harro (1986). "Escoamento de Fluidos Newtonianos". *Flüssigkeiten mit NEWTONschem Fließverhalten – Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig & Wepf Verlag Basel 100-145, 1986.46p.

BIODIESEL *no Mundo*. Revista Biodieselbr. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>>. Acesso em: 12/8/2007. 2p.

BLANGINO, A. E.; ROMANO, S. D.; *Modelado Y Correlación de Propiedades en Biodiesel - Anales Asociación Física Argentina (Afa)*. vol.16 – bahia blanca, 2004.5p.

BORGES, Renata Martins Horta; ÁVILA, Akie Kawakami. *Fórum de Discussão sobre Ensaio de Proficiência. Divisão de Metrologia Química*. 2004. 16p. Disponível em <http://www.quimlab.com.br/eventos/relat_forum_inmetro.pdf>. Acesso em: 06 fev 2010.

BRASIL. Lei 10.336, de 19 de dezembro de 2001. Institui Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico incidente sobre a importação e a comercialização de petróleo e seus derivados, gás natural e seus derivados, e álcool etílico combustível (Cide), e dá outras providências. DOU de 20.12.2001, Brasília, DF, p.2, dez 2001. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/leis_2001/l10336.htm> Acesso em: 30 jun 2010.

BRASIL. Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. D.O.U. de 14.01.2005, p.8. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 30 jun 2010.

BRASIL. Lei 11.116, de 18 de maio de 2005. Dispõe sobre o Registro Especial, na Secretaria da Receita Federal do Ministério da Fazenda, de produtor ou importador de biodiesel e sobre a incidência da Contribuição para o PIS/Pasep e da Cofins sobre as

receitas decorrentes da venda desse produto; altera as Leis nos 10.451, de 10 de maio de 2002, e 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. D.O.U. DE 19/05/2005, p.2. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11116.htm>Acesso em: 28 jun 2010.

BRASIL.Lei 11.196, de 21 de novembro de 2005. Institui o Regime Especial de Tributação para a Plataforma de Exportação de Serviços de Tecnologia da Informação - REPES, o Regime Especial de Aquisição de Bens de Capital para Empresas Exportadoras - RECAP e o Programa de Inclusão Digital; dispõe sobre incentivos fiscais para a inovação tecnológica; altera o Decreto-Lei no 288, de 28 de fevereiro de 1967, o Decreto no 70.235, de 6 de março de 1972, o Decreto-Lei no 2.287, de 23 de julho de 1986, as Leis nos 4.502, de 30 de novembro de 1964, 8.212, de 24 de julho de 1991, 8.245, de 18 de outubro de 1991, 8.387, de 30 de dezembro de 1991, 8.666, de 21 de junho de 1993, 8.981, de 20 de janeiro de 1995, 8.987, de 13 de fevereiro de 1995, 8.989, de 24 de fevereiro de 1995, 9.249, de 26 de dezembro de 1995, 9.250, de 26 de dezembro de 1995, 9.311, de 24 de outubro de 1996, 9.317, de 5 de dezembro de 1996, 9.430, de 27 de dezembro de 1996, 9.718, de 27 de novembro de 1998, 10.336, de 19 de dezembro de 2001, 10.438, de 26 de abril de 2002, 10.485, de 3 de julho de 2002, 10.637, de 30 de dezembro de 2002, 10.755, de 3 de novembro de 2003, 10.833, de 29 de dezembro de 2003, 10.865, de 30 de abril de 2004, 10.925, de 23 de julho de 2004, 10.931, de 2 de agosto de 2004, 11.033, de 21 de dezembro de 2004, 11.051, de 29 de dezembro de 2004, 11.053, de 29 de dezembro de 2004, 11.101, de 9 de fevereiro de 2005, 11.128, de 28 de junho de 2005, e a Medida Provisória no 2.199-14, de 24 de agosto de 2001; revoga a Lei no 8.661, de 2 de junho de 1993, e dispositivos das Leis nos 8.668, de 25 de junho de 1993, 8.981, de 20 de janeiro de 1995, 10.637, de 30 de dezembro de 2002, 10.755, de 3 de novembro de 2003, 10.865, de 30 de abril de 2004, 10.931, de 2 de agosto de 2004, e da Medida Provisória no 2.158-35, de 24 de agosto de 2001; e dá outras providências. D.O.U. DE 22/11/2005, P. 1. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/L11196.htm>Acesso em: 29 jun 2010.

BRASIL. PORTARIA Inmetro/MDIC Nº 319 de 23/10/2009.*Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM 2008).Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados*, 2009. 77p.

BRASIL. PORTARIA Nº 284, de 4 de outubro de 2007. Estabelece diretrizes específicas para os Leilões de Compra de Biodiesel, a serem promovidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. D.O.U de 05/10/2007. Disponível em:<www.mme.gov.br/download.do;jsessionid=8D11994A70ED15E5942CAD591D936E74?attachmentId=11663&download>, Acesso em: 18 nov 2007.

BRASIL.PORTARIA Nº 301, de 29 de outubro de 2007. Altera o art. 1º da Portaria MME nº 284, de 4 de outubro de 2007, o qual estabelece diretrizes específicas para os Leilões de Compra de Biodiesel, a serem promovidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis ANP.Disponível em:

<www.mme.gov.br/download.do?attachmentId=12223&download>. Acesso em: 18 nov 2007.

BRASIL.RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2004/dezembro/ranp%2042%20-%202004.xml>.Acesso em: 10 mai 2008.

CARROS flex alcançam 88% da vendas internas em julho, aponta Anfavea. Folha de São Paulo, São Paulo, 31 ago. 2007. Disponível em:

<<http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/ult91u318031.shtml>.> Acesso em: 05 out 2007.

CIPM (International Committee for Weights and Measures) Mutual Recognition Arrangement. 1999. Disponível em: <<http://www.bipm.org/en/cipm-mra/>>. Acesso em: 20 Fev 2010.

CONVÊNIO ICMS 113/06. Publicado no DOU de 11/10/2006, Disponível em <http://www.fazenda.gov.br/confaz/confaz/Convenios/ICMS/2006/cv113_06.htm>. Acesso em: 13 Nov 2007.

COUTO, Paulo Roberto Guimarães, *Curso de Incerteza de Medição de Análises Químicas.* Inmetro, 2002. 60p.

COUTO, Paulo Roberto Guimarães. *Estimativa da Incerteza da Massa Específica Da Gasolina Pelo Iso Gum 95 e Método de Monte Carlo e Seu Impacto na Transferência de*

Custódia.Dissertação de Mestrado.Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.143p.

DIESEL *com 5% de biodiesel começa a ser vendido*. Revista Biodieselbr, 04/01/2010. Disponível em:< <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/diesel-b5-biodiesel-comeca-vendido-04-01-10.htm>>. Acesso em: 06 jan 2010.2p.

____DIN 53012:2003. *Viscosimetry - Capillary viscosimetry of newtonian liquids - Sources of errors and corrections*, 2003.13p.

DOLL, Kenneth M.; MOSER, Bryan R.; ERHAN, Sevim Z. *Surface Tension Studies of Alkyl Esters and Epoxidized Alkyl Esters Relevant to Oleochemically Based Fuel Additives*.ENERGY & FUELS, 2007.

Dos SANTOS JÚNIOR, José Júlio Pinheiro; SANTO FILHO, Dalni Malta do Espírito. *Estudo da Contribuição da Massa Específica da Água Pura na Calibração do Volume de um Recipiente*.METROSUL IV – IV Congresso Latino-Americano de Metrologia, 2004.5p.

Dos SANTOS JÚNIOR, José Júlio Pinheiro et al. *Utilização do Método da Pesagem Hidrostática para Determinação da Massa Específica de Líquidos*.I Cimtec. 1º Congresso Internacional de Metrologia Mecânica - de 8 A 10 de Outubro de 2008, Rio De Janeiro, Brasil. 4p.

DUBE, G. *Metrology in Chemistry - A public Task*. Accred Qual Assur, 2001, 6:3–7.5p.

____EN 14214 (2008) *Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines- Requirements and test methods*, 2008. 15p.

Engineering Toolbox. *Density of Fluids - Changing Pressure and Temperature*.Disponível em:<http://www.engineeringtoolbox.com/fluid-density-temperature-pressure-d_309.html> Acesso em: 30 jun 2010.

EMONS, H. *The ‘RM family’-Identification of all of its members*. Accred Qual Assur, 2006, 10:690-691.2p.

FANGRUI, Ma; CLEMENTS, L. Davis; MILFORD, A. Hanna. *The effect of mixing on transesterification of beef tallow*. Bioresource Technology 69 (1999) 289-293. 5p.

GOODRUM., John W.; GELLER, Daniel P.; ADAMS, Thomas T. *Rheological characterization of animal fats and their mixtures with #2 fuel oil*. Biomass and Bioenergy 24 (2003) 249 – 256.8p.

GRANOL *lidera leilão e o setor de biodiesel prevê retomada*. Revista Biodieselbr, 01/06/2009. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/granol-lidera-leilao-setor-biodiesel-preve-retomada-01-06-09.htm>>. Acesso em: 30 jun 2009.1p.

GUIA PARA A EXPRESSÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO (ISO GUM, 2005) - Terceira Edição Brasileira. 2005.120p.

GUPTA, S.V. *Practical Density Measurement and Hydrometry*. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2002.345p.

INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 01, de 05 de julho de 2005. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/Minuta1.pdf>>. Acesso em: 20 nov 2007.

INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 02, de 30 de Setembro DE 2005. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/IN%2002%20proj%20com_social.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2007.

____ ISO 304:1985. *Surface Active Agents – Determination of Surface Tension by Drawing up Liquid Films*, 1985.10p.

____ ISO 3105:1994. *Glass Capillary Viscometers - Specification and Operating Instructions*, 1994.51p.

____ ISO 3507:1999. *Laboratory Glassware – Pyknometer*, 1999.14p.

____ ISO 3838:1983. *Crude Petroleum and Liquid or Solid Petroleum Products - Determination of Density - Capillary - Stopped Pyknometer and Graduated Biacapillary Picknometer Methods*, 1983.18p

____ ISO 4787:1984. *Laboratory Glassware - Volumetric glassware - Methods for Use and Testing of Capacity*, 1984.13p.

____ ISO 15212-1:1998. *Oscillation-type density meters – Part 1: Laboratory Instruments, First Edition*, 1998-10-01.20p.

____ISO 15212-1:2002.*Oscillation-type density meters – Part 2: Process instruments for homogeneous liquids*.First Edition, 2002-03-01.22p.

ISO Committee on Reference Materials (REMCO) - 07/6/2000. Disponível em: <<http://isotc.iso.org/livelink/livelink/fetch/2000/2122/347488/customview.html?func=ll&objId=347488&objAction=browse&sort=name>>.Acesso em: 25 nov 2007.

____ISO GUIDE 34:2009.*General Requirements for the Competence of Reference Material Producers*, 2009.32p.

____ISO GUIDE 35:2006.*Reference Materials- General and Statistical Principles For Certification*, 2006.64p.

____ISO/TR 3666:1998.*Viscosity of Water*, 1998. 4p.

____ISO/TR 20461:2000.*Determination of uncertainty for volume measurements made using the gravimetric method* .First Edition 2000-11-01.10p.

ITS-90:1992.*Density of Water Formulation for Volumetric Standards Calibration* .Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology – Volume 97, Number 3, May-June 1992.

KCDB, 2007.*Calibration and Measurement Capabilities - Mass and Related Quantities, Brazil*.INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial),– Disponível em: <http://kcdb.bipm.org/AppendixC/M/BR/M_BR.pdf>. Acesso em: 20 nov 2007.

KELL, G. S. *Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0 .deg. to 150.deg. Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale*. J. Chem. Eng. Data 20, 97-105 (1975).9p.

KERIHUEL et al. *Use of animal fats as CI engine fuel by making stable emulsions with water and methanol* .Fuel 84 (2005) 1713–1716.4p.

KERIHUEL et al. *Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 1: Formulations and influential parameters*.Fuel 85 (2006) 2640–2645.6p.

KNOTHE, G.; Van GERPEN, J.;KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press, 2005, 303p.

KNOTHE, G. et al. *Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels*. Fuels and Chemicals from Biomass. Washington, D.C.: American Chemical Society, 2006.

LIMA, Leandro Santos et al. *Biodiesel Density Characterization Using a Pycnometer* – Simposio de Metrología de México, 2010.9p.

LIMA, Leandro Santos et al. *Abordagem Metrológica no Estudo da Variação da Massa Específica de Biodiesel de Sebo Bovino com Relação à Temperatura, Utilizando-se um Picnômetro* - I Cimtec 1º Congresso Internacional de Metrologia Mecânica - de 8 A 10 de Outubro de 2008, Rio De Janeiro, Brasil, 3p.

LIMA, Leandro Santos; dos SANTOS JÚNIOR, José Júlio Pinheiro; SANTO FILHO, Dalni Malta do Espírito. *Utilização do Picnômetro de Reischauer para Melhorar os Resultados da Estimativa de Incerteza de Medição de Massa Específica*. ENQUALAB – Encontro para a Qualidade de Laboratórios- 2007, 4p.

LISINGER, T et al. *Estimating the uncertainty of stability for matrix CRMs*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001.370 pp.183-188.6p.

LISINGER, T et al. *Homogeneity and stability of reference materials*. *Accred Qual Assur*, 2001. 6:20–25 Springer-Verlag.6p.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luís Costa; da Cruz, Rosenira Serpa. *Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos*. *Química Nova* vol. 32, nº 6, São Paulo, 2009. 1596-1608.13p.

LYRA, P. *Motor Diesel: Alimentação, Lubrificação, Combustão e Emissões*. Laboratório de Motores do Inmetro, 2008.96p.

LOREFICE, S. *Protocol of Hydrometers Comparison between INRIM and INMETRO - Comparison of the Calibration of Hydrometers for Liquid Density Determination Between INMETRO (Brazil) and INRIM (Italy)* . Technical Protocol, 22 october 2009, disponível em <http://www.bipm.org/utils/common/pdf/final_reports/M/D-S2/SIM.M.D-S2_Technical_Protocol.pdf>.3p. Acesso em: 24 jan 2010.

MAGGI, C. Patrick, TROWBRIDGE, David e ZUBLER M Thomas, Cannon. *Final Report FEB-11-2009.CCM.V-K2 Comparison*. doi 10.1088/0026-1394/46/1A/07003.2009.36p.

Disponível em: <http://kcdb.bipm.org/appendixB/appbresults/ccm.v-k2/ccm.v-k2_final_report.pdf>. 36p. Acesso em: 02 fev 2010.

MAPLES, Robert E. *Petroleum Refinery Process Economics* (2nd ed.). Pennwell Books. ISBN 0-87814-779-9. 2000.

MARTELETO, Paulo Roberto; SANTO FILHO, Dalni Malta do Espirito. Certificado *Dimci 0757/2008*. Densímetro Digital DA-310M. 24/4/2008. 5p.

MASUI, R.; FUJII, K.; TAKENAKA, M. *Determination of the absolute density of water at 16 °C and 0,101 325 MPa*. *Metrologia*, 1995/1996, 32, 333-362.30p.

____MB 3119:1989. *Vidraria Volumétrica de Laboratório - Métodos de Calibração da Capacidade e de Utilização*.

MERHOTRA, A K. *Modeling the Effects of Temperature, Pressure, and Composition on the Viscosity of Crude Oil Mixtures*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29, 1574.

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA (MME), 2007 *Balanço Energético Nacional*. Ano 2009. Ano-base 2008. Disponível em: <<http://www.emtu.sp.gov.br/h2/pdf/p12mme.pdf>>. Acesso em 18 Fev. 2010.

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA (MME), 2007. *Balanço Energético Nacional*. Ano 2008. Ano-base 2007. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/Estudos/Documents/Estudos_13/Informativo%20BEN%20-%20Resultado%20final%202008.pdf> . Acesso em: 18 Fev. 2010.

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA (MME), 2007. *Resenha Energética Brasileira - Exercício de 2006 – Novembro de 2007* . Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/8_-_Edicoes_Anteriores_BEN_e_Resenhas_-_pdf/1_-_BEN_Anteriores/4_-_BEN_2007_-_Ano_Base_2006.pdf>. Acesso em: 18 Fev. 2010.

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA (MME), 2009. *Resenha Energética Brasileira 2009* (Ano-base 2008). Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/3_-

[_Resenha_Energetica_2008/Resenha_energetica_-_2008-V4_-_25-05-09.pdf](#)>. Acesso em: 18 Fev. 2010.

MUNIYAPPA, Praveen R.; BRAMMER, Scott C; NOUREDDINI, Hossein. *Improved Conversion of Plant Oils and Animal Fats into Biodiesel and Co-Product*. Bioresource Technology 56 (1996) 19-24.6p.

NELSON, Richard G; SCHROCK , Mark D. *Energetic and economic feasibility associated with the production, processing, and conversion of beef tallow to a substitute diesel fuel* Biomass and Bioenergy 30 (2006) 584–591.8p.

____NBR 10441:2007. *Produtos Líquidos de Petróleo - Determinação da Viscosidade Cinemática e Dinâmica*.19p.

____NBR 14065:20006. *Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos - Determinação da Massa Específica e da Densidade Relativa pelo Densímetro Digital*.8p.

NEIL, Kensington Adam.*The Physics and Chemistry of Surfaces*, third edition , OXFORD University Press London - 1941.

NORM DOCUMENTATION FOR PEER REVIEWING. *Viscosity Standard - Fluids Laboratory - National Metrology Institute of Brazil- January 30, 2004*.(Laflu/Inmetro). 24p.

PASSARINO, Mirta (INTI) et al. Disponível em: <http://www.bipm.org/utis/common/pdf/final_reports/M/V-S1/SIM.M.V-S1.pdf>. Acesso em: 07 fev 2010. *Sim Comparison of Viscosity Standards (Sim.VI.S1). Final Report*, 1998. 6p.

PNPB. *Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel*. 2004. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/programa.html>> Acesso em: 22 nov 2007.

PRIMEIRO LEILÃO DE BIODIESEL, 23/11/2005. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/site/news/detail.do?newsId=6177>>. Acesso em: 5 nov 2007.

REVISTA BIODIESEL, 2007. *Por dentro do Biodiesel: Sebo bovino: destaque entre as matérias-primas, Fascículo 8*. Disponível em: <<http://www.revistabiodiesel.com.br/por-dentro-do-biodiesel/8.html>>. Acesso em: 12 dez. 2007

REVISTA BIODIESEL, 2007b. *Qual o mercado do biodiesel no Brasil e no mundo?*, Fascículo 12 .Disponível em <<http://www.revistabiodiesel.com.br/por-dentro-do-biodiesel/8.html>>. Acesso em: 13 abr 2010.

RATHMANN, Régis et al. 2006. *Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira ?*. Disponível em:

<<http://www.biodiesel.gov.br/docs/ArtigoBiodieselGINCOB-UFRGS.pdf>>. Acesso em: 13 nov 2007.

RODRIGUES, Cláudio Roberto da Costa et al. *Abordagem Metrológica no Estudo da Variação da Viscosidade de Biodiesel de Soja com Relação à Temperatura, Utilizando-se um Viscosímetro Capilar*. I Cimtec. 1º Congresso Internacional de Metrologia Mecânica - de 8 A 10 de Outubro de 2008, Rio De Janeiro, Brasil, 6p.

RODRIGUES, Rodrigo Augusto et al. *Relatório Final do Grupo de Trabalho Interministerial Encarregado de Apresentar Estudos Sobre a Viabilidade de Utilização de Óleo Vegetal* –Casa Civil/PR, MP, MF,MCT, MT, MMA, MAPA, MDA, MDIC, MME, MCidades, Biodiesel Como Fonte Alternativa De Energia, Brasília, dezembro de 2003; ; Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/relatoriofinal.pdf>>. Acesso em: 21 nov 2007.15p.

RODRIGUES, Rodrigo Augusto. Coordenador da Comissão Executiva Interministerial – Biodiesel. 28/3/2006. *O Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel: Diretrizes, Legislação E Tributação*; Disponível em: <<http://www.iapar.br/arquivos/File/prognac.pdf>>. Acesso em: 26 nov 2007.18p.

RONDEAU, Ministro Silas. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME), 2006 - *Escola Superior de Guerra - POLÍTICA NACIONAL DE MINAS E ENERGIA - Rio, 06 de julho de 2006*.Disponível em: <www.mme.gov.br/download.do>. Acesso em: 10 out. 2007.

SANTO FILHO, Dalni Malta do Espírito . *A Produção de Álcool* .Disciplina Energia de Biomassa, do PGMEC-UFF, 26/9/2006, 25p.

SANTO FILHO, Dalni Malta do Espírito. *O Biodiesel e o H-Bio: Aspectos Tecnológicos e de Mercado*. Disciplina Energia de Biomassa, do PGMEC-UFF, 21/11/2006, 28p.

SANTO FILHO, Dalni Malta do Espírito; de FARIAS, Estela Cristina Cavalcante; Dos SANTOS JÚNIOR, José Júlio Pinheiro. *Estudo da Variação da Massa Específica de Detergentes Utilizando um Densímetro Digital*. METROSUL IV – IV Congresso Latino-Americano de Metrologia, 2004.5p.

SANTO FILHO, Dalni Malta do Espírito; LOUREIRO, Bruno Venturini. *Fundamentos da Metrologia Industrial*. MBA, Gestão da Manutenção, UCL Ensino Superior, 13/5/2006, 90p.

SANTO FILHO, Dalni Malta do Espírito et al. *Viscosity Measurement of Cappillary Viscometers*. SIM Metrology School. 2009, 40p.

SANTO FILHO, Dalni Malta do Espírito et al. *Characterization of density of biodiesel from soy and sunflower in relation to temperature, using a digital density meter*. – XIV International Congress of Metrology (Cfmetrologie)– Paris, 22 a 25 de junho de 2009.4p.

SANTO FILHO, Dalni Malta do Espírito et al. *Characterization of Density Of Biodiesel From Soybean, Sunflower, Canola and Beef Tallow in Relation to Temperature, Using a Digital Density Meter, With a Metrological Point of View*. Journal of ASTM International, Vol. 7, No. 2 Paper ID JAI102430, 2010a.8p.

SANTO FILHO, Dalni Malta do Espírito et al. *The Possibility of Using Beef Tallow Biodiesel as a Viscosity Reference Material*. Accreditation and Quality Assurance. 10-3-2010, 2010b.4p.

SCHENKEL, C. De t al. *Tensión superficial dinámica en biodiesel* – Anales Asociación Física Argentina (Afa) vol.16 – bahia blanca, 2004.4p.

SENTHIL KUMAR, M et al. *Experimental investigations on the use of preheated animal fat as fuel in a compression ignition engine*. Renewable Energy 30 (2005) 1443–1456.14p.

SIQUEIRA, José Renato Real. *Curso de Metrologia de Volume Calibração e Medição*. Laboratório de Fluidos do Inmetro, 2005. 95p.

SIQUEIRA, José Renato Real. *Acreditação de Produtores de Materiais de Referência – Identificação do Perfil de Laboratórios que Atendam as Novas Propostas*. Mestrado em Sistemas de Gestão da Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 2006.101p.

TANAKA M et al. *Recommended table for density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports*. Metrologia 2001,38, 301-9.9p.

TAYLOR RJ. *An Introduction to Error Analysis – The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. Second Edition, University Science Books, 1997.327p.

TREFETHEN, L. *Surface Tension in Fluid Mechanics*. Illustrated Experiments in Fluid Mechanics, Cambridge, Mass.: The M.I.T. Press 1975.

van der VEEN A; LISINGER T; PAUWELS J. *Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Homogeneity study*. Accred Qual Assur 6:26–30, 2001.5p.

van der VEEN A et al. *Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 4. Characterisation and Certification*. Accred Qual Assur 6:290–294, 2001.5p.

VERDANA, UNIVALDO. *Biodiesel, Mudança de Foco*. Revista BiodieselBR. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/colunistas/vedana/biodiesel-mudanca-foco-23-10-07.htm>. Acesso em: 20 nov 2007.

White Paper On Internationally Compatible Biofuel Standards (2007). Tripartite Task Force. Brazil, European Union and United States of America. <http://ec.europa.eu/energy/res/biofuels_standards/doc/white_paper_icbs_final.pdf>. Acesso em: 28 jan 2010.94p.

ZHENG, Danian A; MILFORD, A. Hanna. *Preparation and Properties of Methyl Esters of Beef Tallow*. Bioresource Technology 57 (1996) 137-142.5p.

APÊNDICE I

UTILIZAÇÃO DE PICNÔMETRO PARA DETERMINAÇÃO DE MASSA ESPECÍFICA DE BIODIESEL

A.I EQUAÇÃO

Uma vez que é conhecida a massa específica da água em diversas temperaturas, esta é posta no picnômetro sendo então determinado seu volume (ISO 4787:1984 e MB 3119:1989). O picnômetro (ISO 3838:1983) possui um volume nominal (exs: 25 mL, 50 mL, 100 mL, etc), mas, como já mencionado anteriormente, não se acredita em um valor nominal, pois este não é o valor verdadeiro convencional. Os resultados encontrados no picnômetro são comparados com os resultados encontrados por outros equipamentos que medem massa específica (TANAKA et al., 2001). Feito isso, os resultados do densímetro digital são ajustados aos resultados do picnômetro, por comparação direta.

Com este picnômetro, a massa específica da água (dos SANTOS JÚNIOR e SANTO FILHO, 2004) e de outros fluidos de referência (n-nonano e perfluorcarbono) foi medida a 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C (Fig. A.I.1 e A.I.2). Foram então determinados cinco resultados pontuais de massa específica. Estes resultados são comprovadamente bons, através de intercomparações internacionais.

Quando se utiliza um picnômetro, a massa específica é determinada pela seguinte expressão

$$\rho_L = \frac{(M_C - M_S) \cdot (\rho_b - \rho_{ab})}{V \cdot (1 + \alpha \cdot (T - T_r)) \cdot \rho_b} + \rho_a + \gamma(T_L - T_r) + \delta_{repet} \quad (A.I.1)$$

Sendo que,

ρ_L é a massa específica do líquido medido, em $g \cdot cm^{-3}$;

M_C é a massa cheia (massa do picnômetro + massa do líquido), em g;

M_s é a massa seca (massa do picnômetro), em g;

V é o volume do picnômetro corrigido, em cm^3 ;

α é o coeficiente de dilatação volumétrico do vidro, em $^{\circ}C^{-1}$;

T é a temperatura do líquido durante a medição, em $^{\circ}C$;

T_r é a Temperatura de referência, em $^{\circ}C$;

ρ_a é a massa específica do ar, em $g \cdot cm^{-3}$;

ρ_b é a massa específica do peso utilizado para calibração da balança, em $g \cdot cm^{-3}$;

γ é a variação da massa específica do líquido a cada um grau Celsius, em $g \cdot cm^{-3} \cdot ^{\circ} C$;

δ_{repet} é a contribuição devido à repetitividade das medições.



Fig. A.I.1: picnômetro



Fig. A.I.2: Picnômetro com água

A.I.1 Metodologia do Ensaio de Caracterização de Biodiesel utilizando-se um Picnômetro

Como já mencionado, o picnômetro é calibrado utilizando-se fluidos de referência entre 15 °C e 40 °C. Os resultados obtidos são então comparados com os resultados encontrados no densímetro digital.

Adicionalmente à calibração acima mencionada, o Laboratório de Fluidos do Inmetro estudou uma metodologia diferente para medir massa específica de biodiesel. Como se sabe (KNOTHE, van GERPEN e KRAHL, 2005), biodieseis são conhecidos por não ser muito estáveis devido à sua susceptibilidade à degradação oxidativa, devido ao contato com o oxigênio do ambiente.

Esta metodologia é apenas um estudo. Picnômetros de gay-lussac não são aconselhados para serem utilizados para fluidos muito viscosos e voláteis, de acordo com a ISO 3838:1983, item 5.1.1. Fazendo-se um comparativo, a viscosidade da água a 20 °C é $1,0034 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, e a do biodiesel de sebo bovino é $8,2830 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Não é considerada uma viscosidade alta.

Assim, a metodologia consiste em se colocar um acessório especial, um plástico do tipo silicone ou PVC e isolar o biodiesel do contato com o ambiente do laboratório. Em calibrações e

medições usuais, feitas com a água e outros fluidos de referência, tal procedimento não é necessário.

Além disso, a determinação do gradiente e temperatura é feita de forma diferente, pois os termômetros não entram em contato com o fluido medido, somente em volta do recipiente.

A Fig. A.I.3 mostra quatro das cinco amostras utilizadas no estudo de determinação de massa específica com relação à temperatura, feito com um picnômetro.

De pesquisas preliminares (KNOTHE, van GERPEN e KRAHL, 2005 e KNOTHE et al., 2006) sabe-se, de forma genérica, que biodiesel não é estável. Este estudo é pontual para massa específica. Foi feito para se observar qual é a magnitude da instabilidade da grandeza. O biodiesel de sebo bovino é um fluido bastante saturado, o qual possui ligações fortes de carbono. Logo, em comparação com outros tipos de biodiesel, tais como o biodiesel de canola, é de se esperar que sua variação não seja tão grande assim.

Isso pode vir a criar uma situação muito interessante: o biodiesel pode, dependendo de seus resultados, vir ser um ótimo candidato a material de referência para análise de combustíveis e um péssimo candidato a material de referência, para fluidos de calibração.

Abaixo seguem as principais descrições da medição. Picnômetros são largamente utilizados nas indústrias e em aplicações de metrologia/engenharia mecânica e química (ISO 3507:1999 e ISO 4787:1984).

- 1 – Inicialmente, as garrafas com as amostras de biodiesel que foram lacradas para estudo são separadas e colocadas no local do ensaio.
- 2 – A amostra é retirada da garrafa e posta em um béquer, para ser ensaiada.
- 3 – A amostra é posta em um picnômetro, cuja massa vazia foi previamente determinada
- 4 – um plástico envolve o picnômetro para evitar contaminações do meio-ambiente (Fig. A.I.3 e A.I.4).

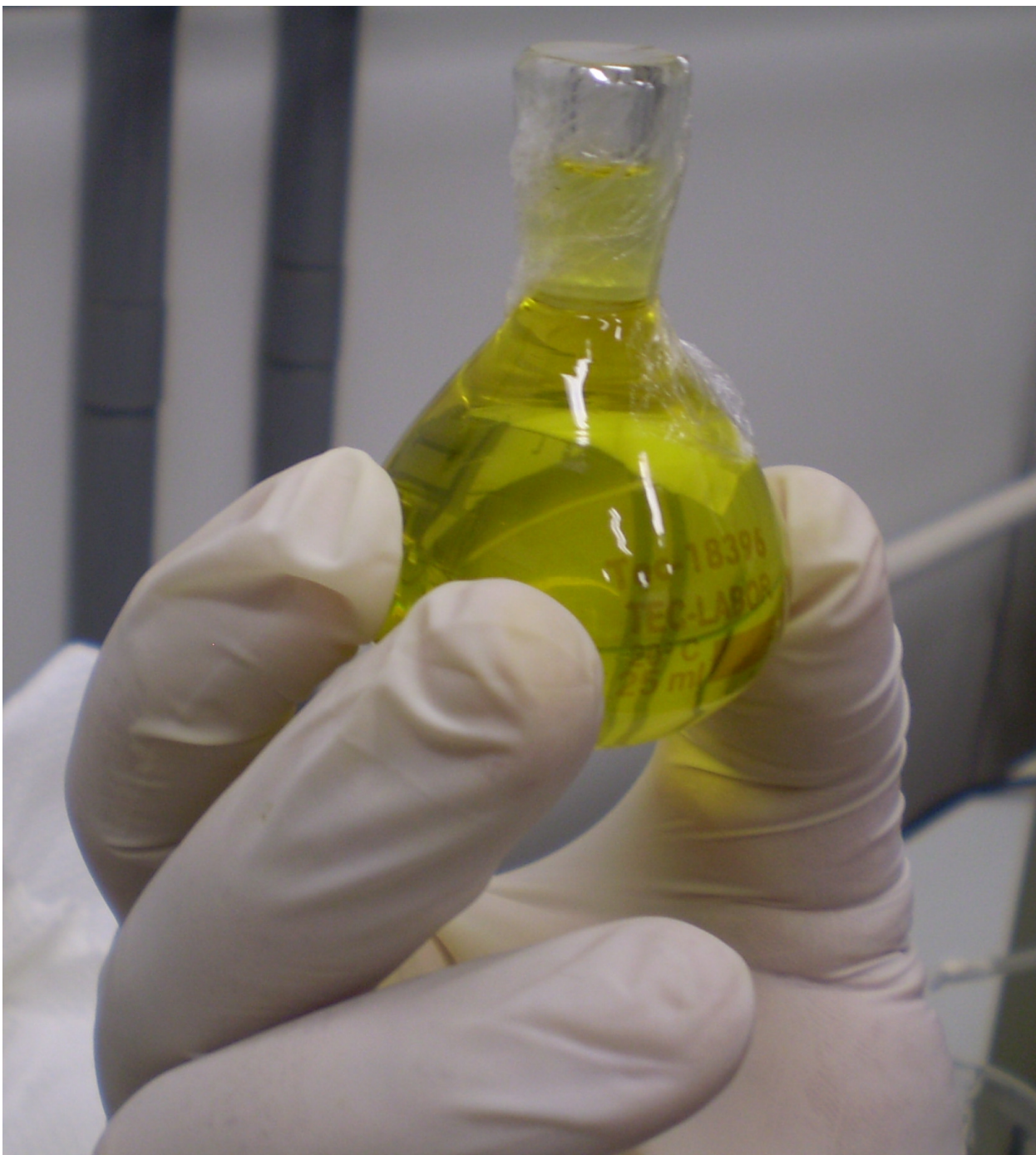


Fig. A.I.3: Picnômetro lacrado



Fig. A.I.4: Visão frontal do picnômetro no banho termostático

5 – Controla-se então a temperatura do banho, determina-se o gradiente do banho (Fig. A. I.5) e faz-se as correções posteriormante, na planilha de dados.

6 – Retira-se o plástico e tampa-se o picnômetro.

7 – Limpa-se o excesso de fluido com papel-toalha.

8 – Resfria-se o picnômetro com acetona (Fig. A.I.6).

9 – Após o picnômetro ser seco com papel-toalha, este é levado à balança, para ser pesado

10 – Pesa-se o picnômetro.

Algumas observações:

a) quando o picnômetro é resfriado, o fluido se contrai mais do que o vidro. Pode-se observar isso na Fig. A.I.7. O fluido possui um coeficiente volumétrico de expansão térmica maior do que o do vidro. Sendo assim, observa-se, pelo capilar do picnômetro, que o volume do fluido diminuiu significativamente, a ponto de este efeito ser observado a olho nu. É importante se fazer isso, pois as mãos de um técnico estão à temperatura superior a $36\text{ }^{\circ}\text{C}$. Assim, se o picnômetro não for previamente resfriado, o fluido transbordará pelo capilar (SIQUEIRA, 2005).

b) todo o processo deve ser feito utilizando-se luvas e papel-toalha.

c) o volume do picnômetro já foi determinado no momento de sua calibração.

11 - Após a determinação da massa do picnômetro cheio, determina-se a massa específica utilizando-se (A.I.I).

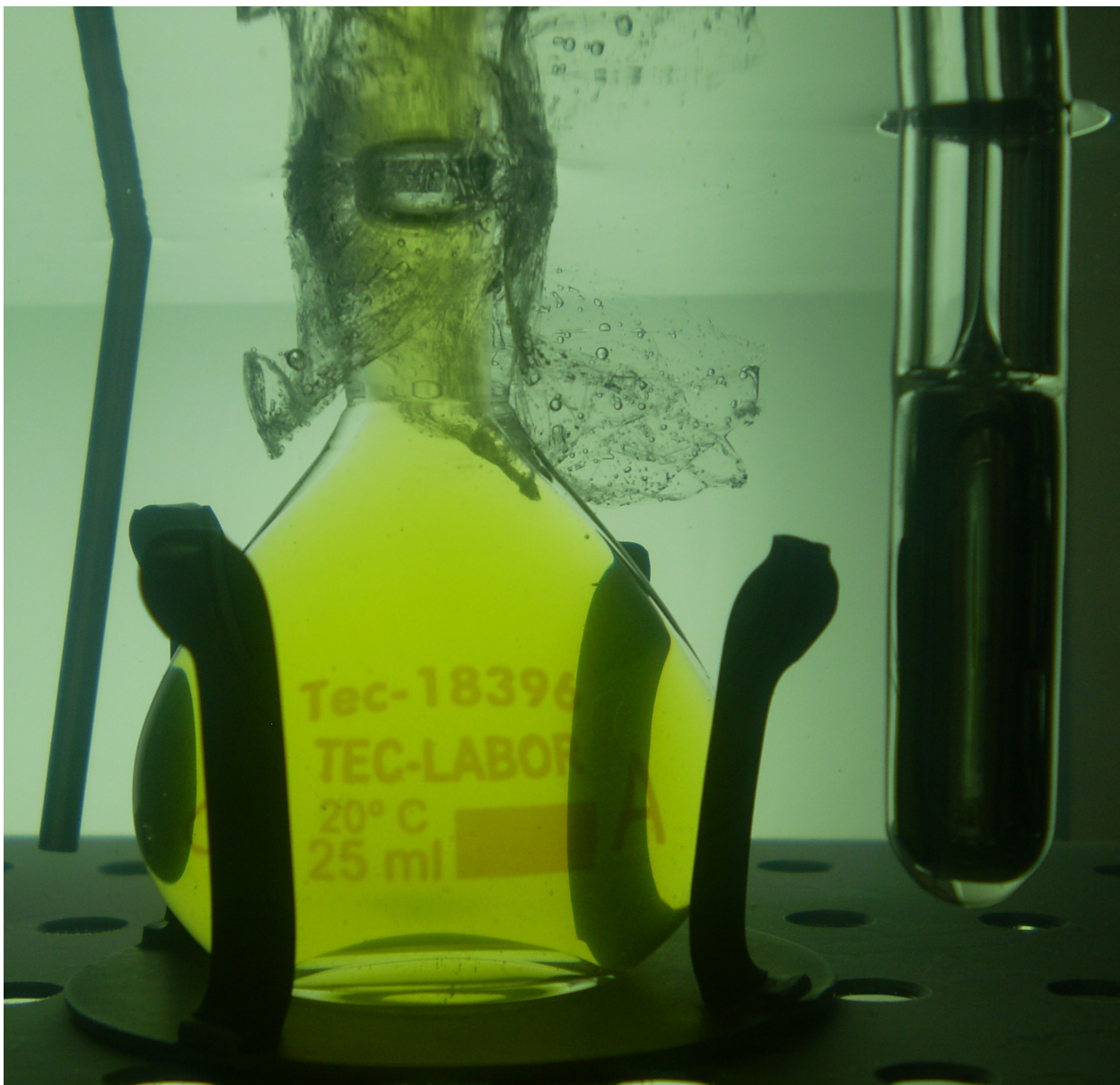


Fig. A.I.5: Determinação do gradiente de temperatura do banho.



Fig. A.I.6: Picnômetro sem o plástico, com tampa e sendo resfriado.



Fig. A.I.7: Contração do biodiesel

A.I.2 Picnômetro

Com relação ao picnômetro (equação II.1), a formulação da medição para o cálculo do mensurando é:

$$\rho = f(M_c, M_s, \rho_b, \rho_a, \rho_{ab}, V, \alpha, T, \gamma, \delta_{repet}) \quad (A.I.2)$$

Calculando-se os coeficientes de sensibilidade de cada grandeza, tem-se

$$\frac{\partial \rho}{\partial M_c} = \frac{1 - \frac{\rho_{ab}}{\rho_b}}{V \cdot (1 + \alpha \cdot (T_L - T_r))} \quad (A.I.3)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial M_s} = \frac{1 - \frac{\rho_{ab}}{\rho_b}}{V \cdot (1 + \alpha \cdot (T_L - T_r))} \quad (A.I.4)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial \rho_b} = \frac{(M_c - M_s) \cdot \rho_{ab}}{V \cdot (1 + \alpha \cdot (T_L - T_r)) \cdot \rho_b^2} \quad (A.I.5)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial \rho_a} = 1 \quad (A.I.6)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial \rho_{ab}} = -\frac{(M_c - M_s)}{V \cdot (1 + \alpha \cdot (T_L - T_r)) \cdot \rho_b} \quad (A.I.7)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial V} = -\frac{(M_c - M_s) \cdot \left(1 - \frac{\rho_{ab}}{\rho_b}\right)}{V^2 \cdot (1 + \alpha \cdot (T_L - T_r))} \quad (A.I.8)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial \alpha} = -\frac{(M_c - M_s) \cdot \left(1 - \frac{\rho_{ab}}{\rho_b}\right) \cdot (T_L - T_r)}{V \cdot (1 + \alpha \cdot (T_L - T_r))^2} \quad (A.I.9)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial T} = -\frac{(M_c - M_s) \cdot \left(1 - \frac{\rho_{ab}}{\rho_b}\right) \cdot \alpha}{V \cdot (1 + \alpha \cdot (T_L - T_r))^2} - \gamma \quad (A.I.10)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial \gamma} = T_L - T_r \quad (A.I.11)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial \delta_{repet}} = 1 \quad (A.I.12)$$

A tabela A.I.1 mostra os resultados obtidos com o picnômetro utilizando-se biodiesel entre 20 °C e 40 °C. Quando comparados aos resultados obtidos pelo densímetro digital (ver anexo VI), observa-se que, mesmo fechado com o plástico, ocorre uma pequena higroscopia, na quarta casa decimal, quando a temperatura aumenta. Para quem não possui um sistema de pesagem hidrostática, este instrumento pode ser uma alternativa para dar rastreabilidade às medições de biodiesel, desde que sejam utilizados fluidos de referência (exs: água e n-dodecano), uma vez que biodieseis não são adequados para ser em fluidos de referência utilizando-se equipamentos abertos, como é o caso do picnômetro.

Tabela A.I.1 resultados obtidos com o picnômetro

Temperatura de Referência	Massa específica do líquido calculado	Incerteza expandida	Incerteza combinada	Fator de abrang.	Graus de liberdade	Incerteza expandida
°C	$g.cm^{-3}$	$g.cm^{-3}$	°C	k	ν_{eff}	%
20,00	0,86493	0,00007	0,0000346	2,00	134300	0,008
25,00	0,86147	0,00011	0,0000521	2,02	124	0,012
30,00	0,85788	0,00008	0,0000419	2,00	538	0,010
35,00	0,85440	0,00010	0,0000508	2,02	140	0,012
40,00	0,85077	0,00009	0,0000457	2,01	197	0,011

Tabela A.I.2 resultados obtidos com o densímetro digital (rastreado por pesagem hidrostática)

Temperatura de Referência °C	Massa específica Do líquido calculado $g.cm^{-3}$	Incerteza Expandida $g.cm^{-3}$
20,00	0,86496	0,00007
25,00	0,86135	0,00007
30,00	0,85770	0,00007
35,00	0,85405	0,00007
40,00	0,85041	0,00007

APÊNDICE II

RESULTADOS DE OUTROS FLUIDOS ESTUDADOS

A.II INTRODUÇÃO

Neste anexo são mostrados os resultados obtidos para massa específica de diversos tipos de fluidos estudados. O Laboratório de Fluidos do Inmetro (Laflu) já está fazendo caracterização de biodiesel considerando estimativas de incerteza de medição.

A.II.1 RESULTADOS OBTIDOS COM OUTROS TIPOS DE FLUIDOS

A metodologia utilizada é a mesma desenvolvida para biodiesel de sebo bovino e apresentada neste estudo. A Fig. A.II.1 mostra o comportamento de dois tipos de biodiesel: soja e girassol. Pode-se notar que a inclinação da curva dos dois é igual.

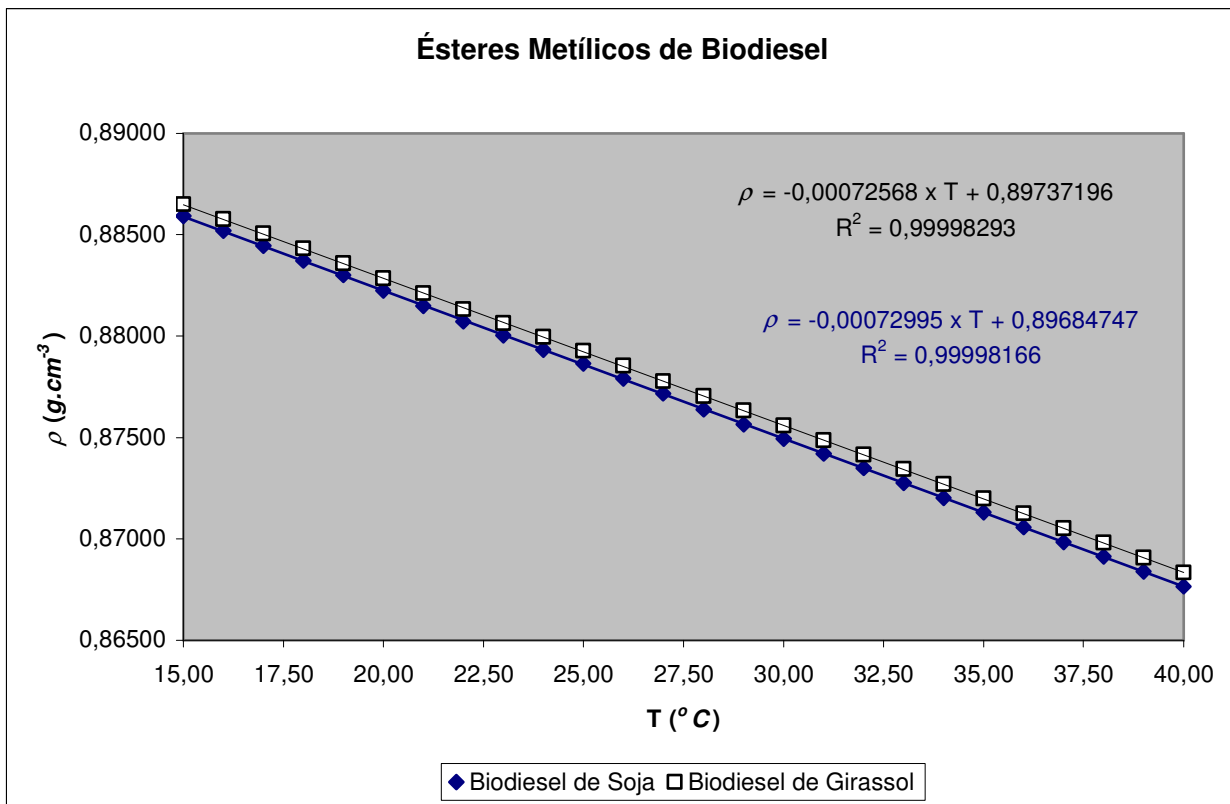


Fig. A.II.1: comportamento de dois tipos de biodiesel em relação à massa específica

Observa-se que as curvas têm o seguinte comportamento:

$$Y = A_0x + A_1 \quad (A.I)$$

Observa-se que o A_0 é igual para soja, girassol e sebo na caracterização, ou seja, 0,00073, quando arredondado. Estes resultados foram apresentados em SANTO FILHO et al., 2010.

A tabela A.II.1 mostra os resultados experimentais obtidos. A partir destes, foram elaborados dois modelos matemáticos para cada biodiesel, o linear e a equação de Vogel (utilizando-se 15 °C, 30 °C e 40 °C), que são mostrados nas tabela A.II.2 e A.II.3.

Tab. A.II.1: Comportamento dos dois tipos de biodiesel em relação à massa específica e à temperatura

T (°C)	Biodiesel de Soja ρ (g.cm ⁻³)	Biodiesel de Girassol ρ (g.cm ⁻³)
15,00	0,88592	0,88651
16,00	0,88518	0,88576
17,00	0,88445	0,88505
18,00	0,88372	0,88432
19,00	0,88300	0,88360
20,00	0,88225	0,88286
21,00	0,88149	0,88211
22,00	0,88071	0,88133
23,00	0,88003	0,88065
24,00	0,87934	0,87997
25,00	0,87864	0,87927
26,00	0,87790	0,87854
27,00	0,87717	0,87779
28,00	0,87639	0,87703
29,00	0,87566	0,87632
30,00	0,87494	0,87560
31,00	0,87421	0,87487
32,00	0,87349	0,87416
33,00	0,87275	0,87343
34,00	0,87203	0,87271
35,00	0,87131	0,87199
36,00	0,87057	0,87125
37,00	0,86985	0,87053
38,00	0,86912	0,86980
39,00	0,86839	0,86907
40,00	0,86765	0,86833

Tab. A.II.2: Equação de Vogel aplicada para massa específica dos biodieseis estudados

Fluido	Equação de Vogel
biodiesel de soja	$\rho = 23,75318 \cdot e^{\left(\frac{13058,85957}{T-3985,64996}\right)}$
biodiesel de girassol	$\rho = 7,10671 \cdot e^{\left(\frac{5279,47186}{T-2551,37371}\right)}$

Tab. A.II.3: Equação Linear aplicada para massa específica dos biodieseis estudados

Fluido	Equação Linear
biodiesel de soja	$\rho = -0,00072995 \times T + 0,89684747$
biodiesel de girassol	$\rho = -0,00072568 \times T + 0,89737196$

As tabelas A.II.4 e A.II.5 mostram a comparação entre os resultados dos valores experimentais com os valores dos modelos. Pode-se observar que os resultados são bastante próximos.

Assim, pode-se utilizar quaisquer dos dois modelos para se caracterizar os biodieseis.

Além disso, todos os calores dos modelos matemáticos são cobertos pelas estimativas de incerteza de medição de $0,00008 \text{ g.cm}^{-3}$.

Tab. A.II.4: Modelos matemáticos aplicados ao biodiesel de soja e comparados aos resultados experimentais

T ($^{\circ}C$)	Experimental biodiesel de Soja ρ ($g.cm^{-3}$)	Vogel biodiesel de Soja ρ ($g.cm^{-3}$)	Linear biodiesel de Soja ρ ($g.cm^{-3}$)
15,00	0,88592	0,88592	0,88590
16,00	0,88518	0,88518	0,88517
17,00	0,88445	0,88445	0,88444
18,00	0,88372	0,88372	0,88371
19,00	0,88300	0,88299	0,88298
20,00	0,88225	0,88225	0,88225
21,00	0,88149	0,88152	0,88152
22,00	0,88071	0,88079	0,88079
23,00	0,88003	0,88006	0,88006
24,00	0,87934	0,87932	0,87933
25,00	0,87864	0,87859	0,87860
26,00	0,87790	0,87786	0,87787
27,00	0,87717	0,87713	0,87714
28,00	0,87639	0,87640	0,87641
29,00	0,87566	0,87567	0,87568
30,00	0,87494	0,87494	0,87495
31,00	0,87421	0,87421	0,87422
32,00	0,87349	0,87348	0,87349
33,00	0,87275	0,87275	0,87276
34,00	0,87203	0,87202	0,87203
35,00	0,87131	0,87129	0,87130
36,00	0,87057	0,87056	0,87057
37,00	0,86985	0,86983	0,86984
38,00	0,86912	0,86910	0,86911
39,00	0,86839	0,86838	0,86838
40,00	0,86765	0,86765	0,86765

Tab. A.II.5: Modelos matemáticos aplicados ao biodiesel de girassol e comparados aos resultados experimentais

T ($^{\circ}C$)	Experimental biodiesel de Girassol ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	Vogel biodiesel de Girassol ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	Linear biodiesel de Girassol ρ ($g \cdot cm^{-3}$)
15,00	0,88651	0,88651	0,88649
16,00	0,88576	0,88578	0,88576
17,00	0,88505	0,88505	0,88504
18,00	0,88432	0,88433	0,88431
19,00	0,88360	0,88360	0,88358
20,00	0,88286	0,88287	0,88286
21,00	0,88211	0,88214	0,88213
22,00	0,88133	0,88142	0,88141
23,00	0,88065	0,88069	0,88068
24,00	0,87997	0,87996	0,87996
25,00	0,87927	0,87923	0,87923
26,00	0,87854	0,87851	0,87850
27,00	0,87779	0,87778	0,87778
28,00	0,87703	0,87705	0,87705
29,00	0,87632	0,87633	0,87633
30,00	0,87560	0,87560	0,87560
31,00	0,87487	0,87487	0,87488
32,00	0,87416	0,87414	0,87415
33,00	0,87343	0,87342	0,87342
34,00	0,87271	0,87269	0,87270
35,00	0,87199	0,87196	0,87197
36,00	0,87125	0,87124	0,87125
37,00	0,87053	0,87051	0,87052
38,00	0,86980	0,86978	0,86980
39,00	0,86907	0,86906	0,86907
40,00	0,86833	0,86833	0,86834

A.III. RESULTADOS OBTIDOS COM ÓLEOS E COMPARADOS COM O ÓLEO DIESEL

Foram feitos estudos com diversos tipos de misturas de óleo vegetal e óleo diesel. As tabelas A.II.6 e A.II.7 mostram os resultados. São mostrados resultados entre 15 $^{\circ}C$ e 25 $^{\circ}C$. Não há, no momento, preocupação em mostrar as estimativas de incerteza de medição, e sim o comportamento de cada fluido a partir dos resultados encontrados com um densímetro digital. A incerteza de medição, para todas as medições, não ultrapassa $0,00010 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Tabela A.II.6: comportamento de dois tipos de biodiesel em relação à massa específica

T ($^{\circ}C$)	80% óleo diesel + 20% óleo de soja usado $g.cm^{-3}$	90% de Óleo Diesel + 10% Óleo de Algodão $g.cm^{-3}$	80% de Óleo Diesel + 20% Óleo de Girassol $g.cm^{-3}$	90% de Óleo Diesel + 10% Óleo de Girassol $g.cm^{-3}$	90% de Óleo Diesel + 10% Óleo de Canola $g.cm^{-3}$
15	0,87216	0,86492	0,87120	0,86467	0,86437
18	0,86994	0,86285	0,86912	0,8626	0,86231
19	0,86928	0,86217	0,86846	0,86192	0,86163
20	0,86857	0,86147	0,86775	0,86122	0,86093
21	0,86788	0,86077	0,86704	0,86051	0,86021
22	0,86712	0,86001	0,86630	0,85977	0,85947
23	0,86648	0,85938	0,86557	0,85913	0,85883
24	0,86584	0,85872	0,86503	0,85848	0,85819
25	0,86520	0,85806	0,86437	0,85782	0,85753

Tabela A.II.7: comportamento de dois tipos de biodiesel em relação à massa específica

T ($^{\circ}C$)	90% de Óleo Diesel + 10% Óleo de Canola $g.cm^{-3}$	90% de Óleo Diesel + 10% Óleo de Milho $g.cm^{-3}$	95% de Óleo Diesel + 5% Óleo de Algodão $g.cm^{-3}$	95% de Óleo Diesel + 5% Óleo de Girassol $g.cm^{-3}$	95% de Óleo Diesel + 5% Óleo de Canola $g.cm^{-3}$	95% de Óleo Diesel + 5% Óleo de Soja $g.cm^{-3}$
15	0,86437	0,86434	0,86174	0,86178	0,86123	0,86124
18	0,86231	0,86220	0,85997	0,85972	0,85918	0,85911
19	0,86163	0,86154	0,85899	0,85904	0,85851	0,85844
20	0,86093	0,86085	0,85830	0,85834	0,85781	0,85775
21	0,86021	0,86015	0,85758	0,85762	0,85709	0,85704
22	0,85947	0,85940	0,85684	0,85689	0,85635	0,85630
23	0,85883	0,85875	0,85620	0,85625	0,85571	0,85565
24	0,85819	0,85811	0,85556	0,85560	0,85507	0,85502
25	0,85753	0,85747	0,85490	0,85496	0,85442	0,85438

A Fig. A.II.2 mostra o comportamento de diversos tipos de misturas de óleo vegetal e óleo diesel. Pode-se notar que a inclinação da curva de todos os fluidos estudados é igual.

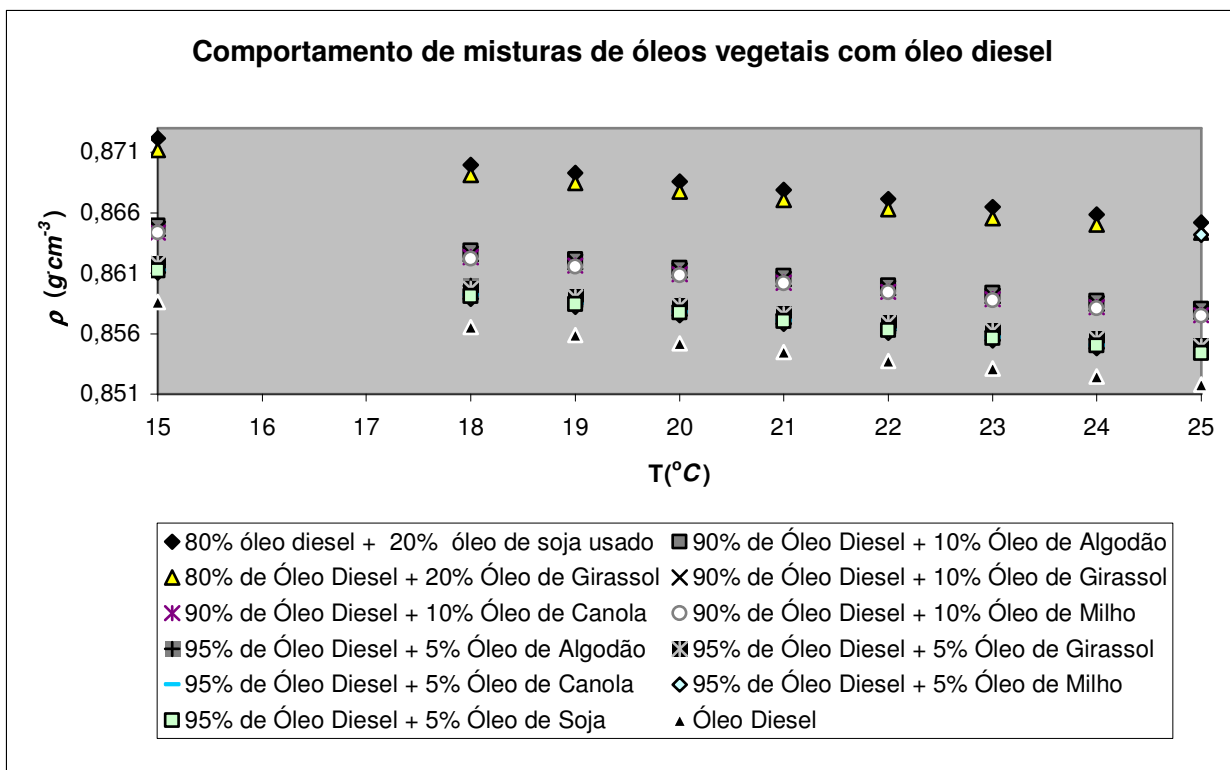


Fig. A.II.2: comportamento de diversos tipos de misturas de óleo vegetal com óleo diesel, com relação ao óleo diesel

A Fig. A.II.3 e a tabela A.II.8 mostram o comportamento dos óleos in natura

Tabela A.II.8: comportamento de óleos em natura em relação à massa específica

T ($^{\circ}C$)	Óleo Diesel $g.cm^{-3}$	Óleo de Algodão $g.cm^{-3}$	Óleo de Girassol $g.cm^{-3}$	Óleo de Canola $g.cm^{-3}$	Óleo de Milho $g.cm^{-3}$	Óleo de Soja $g.cm^{-3}$ v
15	0,85863	0,92273	0,92424	0,92035	0,92152	0,92387
18	0,85656	0,92065	0,92217	0,91827	0,91944	0,92179
19	0,85589	0,91998	0,92149	0,9176	0,91877	0,92112
20	0,85519	0,91926	0,92078	0,91688	0,91806	0,9204
21	0,85448	0,91856	0,92008	0,91618	0,91736	0,9197
22	0,85374	0,91781	0,91934	0,91549	0,91661	0,91896
23	0,85311	0,91717	0,9187	0,9148	0,91598	0,91832
24	0,85246	0,91651	0,91804	0,91415	0,91533	0,91766
25	0,85181	0,91586	0,91739	0,91349	0,91468	0,91701

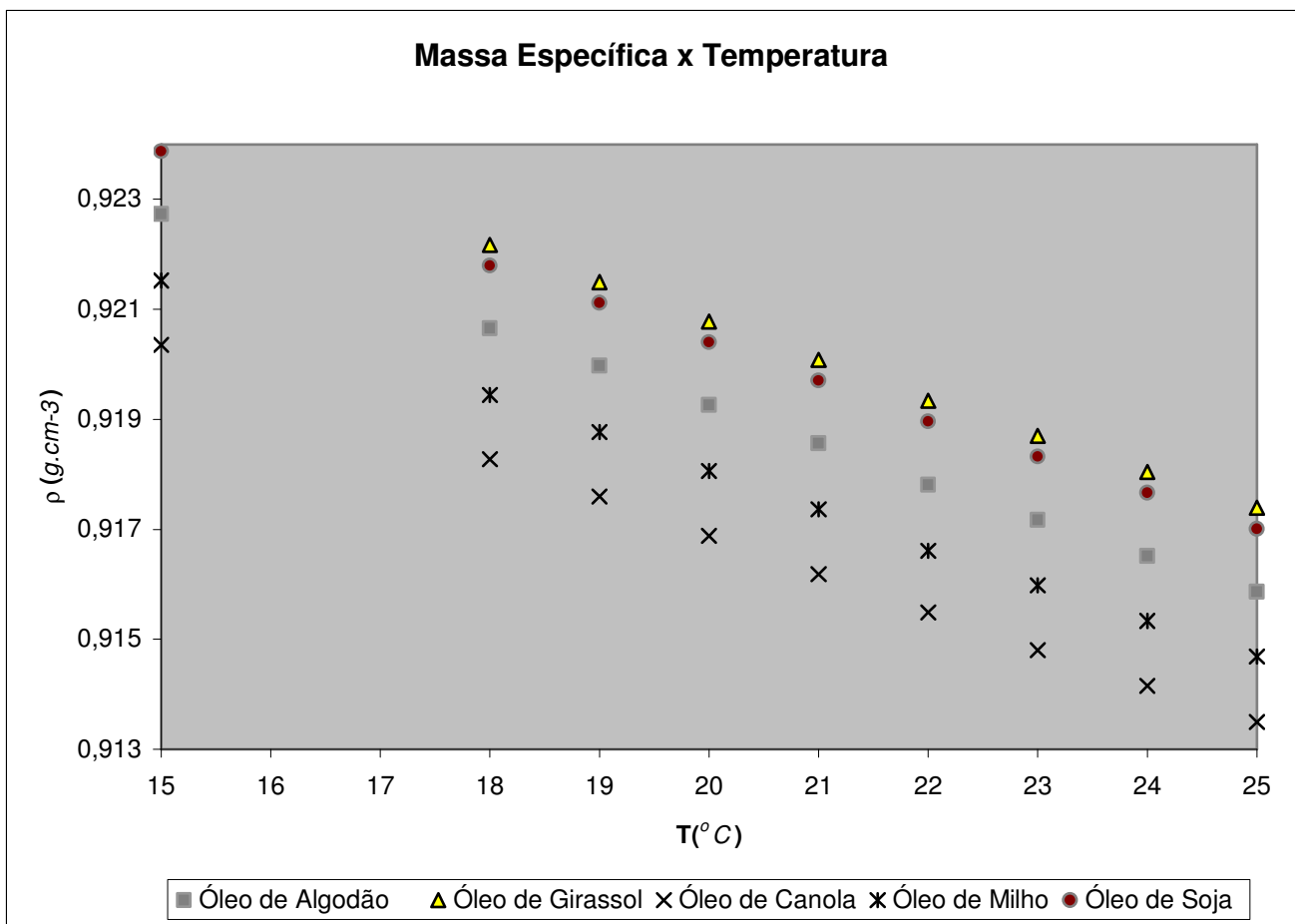


Fig. A.II.3: comportamento de diversos óleos in natura e do óleo diesel

Na tabela A.II.9 são mostrados vários comportamentos das curvas de cinco tipos de óleos vegetais, óleo diesel, e algumas misturas destes óleos vegetais com o óleo diesel. O que se pode observar é que, mesmo após as misturas, as inclinações das curvas se mantêm. Estes resultados

Tabela A.II.9:Curvas Características de Óleos vegetais in natura e Misturados com diesel.

Y=A ₀ T+A ₁				
	Fluido	Curva Característica	A ₀	A ₁
1	Óleo diesel	$\rho = -0,00069 \times T + 0,86890$	-0,00069	0,86890
2	Óleo de girassol	$\rho = -0,00069 \times T + 0,93456$	-0,00069	0,93456
3	Óleo de soja	$\rho = -0,00069 \times T + 0,93420$	-0,00069	0,93420
4	Óleo de algodão	$\rho = -0,00069 \times T + 0,93308$	-0,00069	0,93308
5	Óleo de milho	$\rho = -0,00069 \times T + 0,93182$	-0,00069	0,93182
6	Óleo de Canola	$\rho = -0,00069 \times T + 0,93066$	-0,00069	0,93066
	Misturas com diesel	Curva Experimental	Curva Teórica	Erro percentual relativo
7	20 % girassol	$\rho = -0,00069 \times T + 0,88152$	$\rho = -0,00069 \times T + 0,88203$	0,06
8	10 % girassol	$\rho = -0,00069 \times T + 0,88498$	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87547$	0,06
9	5 % girassol	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87207$	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87218$	0,01
10	10 % algodão	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87525$	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87532$	0,01
11	5 % algodão	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87204$	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87211$	0,01
12	10 % canola	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87468$	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87508$	0,05
13	5 % canola	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87151$	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87199$	0,06
14	5 % milho	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87134$	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87205$	0,08
15	5 % soja	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87152$	$\rho = -0,00069 \times T + 0,87216$	0,07

Sabe-se que, em locais inóspitos do Brasil, em que há dificuldade de obtenção de óleo diesel, muitos fazendeiros colocam óleo *in natura* no motor diesel de seus tratores. Esta não é uma prática recomendável, pois, com relação à grandeza massa específica, os motores diesel são desenvolvidos para operar com uma massa específica com um valor entre $850 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e $900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (Resolução ANP N° 7 2008). Há ainda normas internacionais (ASTM D6751,2009) e EN 14214 (2008) que falam sobre a massa específica.

Esta grandeza é uma das primeiras a serem analisadas, é considerada, juntamente com a viscosidade, uma grandeza passa-não-passa. Ou seja, um combustível fora da especificação, que é bastante branda, não pode ser comercializado.

Pelo menos com relação a esta grandeza, todos os óleos vegetais estudados são adequados.

APÊNDICE III

APLICAÇÃO DO MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

A.III INTRODUÇÃO

Neste anexo é mostrada a aplicação do método dos mínimos quadrados.

A.III.1 Reta

Hipóteses

- o melhor modelo de uma medição é o de uma linha reta, $y_i = a + b \cdot X_i$;
- a medição de Y_i é governada por uma distribuição normal, centrada em seu valor verdadeiro, com um parâmetro σ_i , e a probabilidade de obtenção deste valor é

$$\text{Pr } ob_{a,b}(y_i) \propto \frac{1}{\sigma_y} e^{-\frac{(Y_i - a - b \cdot X_i)^2}{2 \cdot \sigma_i^2}} \quad (\text{A.III.1})$$

Como as medições são, por hipótese, governadas por distribuições normais, a probabilidade de se obter um conjunto completo de medições é dada por

$$\text{Pr } ob_{a,b}(y_1, \dots, y_n) = \text{Pr } ob_{a,b}(y_1) \dots \text{Pr } ob_{a,b}(y_n) \propto \frac{1}{\sigma_y^n} e^{-\chi^2/2} \quad (\text{A.III.2})$$

em que o expoente é dado por

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - a - b \cdot x_i)^2}{\sigma_y^2} \quad (\text{A.III.3})$$

Derivando-se χ^2 com respeito a a e b e igualando-se as derivadas a zero, tem-se que:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a} = \frac{-2}{\sigma_y^2} \sum_{i=1}^n (y_i - a - b \cdot x_i) \quad (A.III.4)$$

e

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial b} = \frac{-2}{\sigma_y^2} \sum_{i=1}^n x_i \cdot (y_i - a - b \cdot x_i) \quad (A.III.5)$$

Reescrevendo (A.IV.4) e (A.IV.5),

$$a \cdot \sum 1 + b \sum x_i = \sum 1 \cdot y_i \quad (A.III.6)$$

$$a \cdot \sum x_i + b \sum x_i^2 = \sum x_i \cdot y_i \quad (A.III.7)$$

A estimativa de incerteza de medição é dada por

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - a - b \cdot x_i)^2} \quad (A.III.8)$$

Para outras hipóteses (ex: polinômio de segundo grau), o procedimento é análogo.

A.III.2 Polinômio de Segundo Grau

Assim,

A estimativa de incerteza de medição é para um polinômio de segundo grau é dada por

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - a - b \cdot x_i - c \cdot x_i^2)^2} \quad (A.III.9)$$

e

$$a \cdot \sum 1 + b \sum x_i + c \sum x_i^2 = \sum 1 \cdot y_i \quad (A.III.10);$$

$$a \cdot \sum x_i + b \sum x_i^2 + c \sum x_i^3 = \sum x_i \cdot y_i \quad (A.III.11);$$

$$a \cdot \sum x_i^2 + b \sum x_i^3 + c \sum x_i^4 = \sum x_i^2 \cdot y_i \quad (A.III.12);$$

Para o modelo

$$y_i = a + b \cdot X_i + c \cdot X_i^2 \quad (A.III.13)$$

A.III.3 Polinômio de Terceiro Grau

Analogamente, para um polinômio de terceiro grau,

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - a - b \cdot x_i - c \cdot x_i^2 - d \cdot x_i^3)^2} \quad (A.III.14)$$

e

$$a \cdot \sum 1 + b \cdot \sum x_i + c \cdot \sum x_i^2 + d \cdot \sum x_i^3 = \sum 1 \cdot y_i \quad (A.III.15)$$

$$a \cdot \sum x_i + b \sum x_i^2 + c \sum x_i^3 + d \cdot \sum x_i^4 = \sum x_i \cdot y_i \quad (A.III.16)$$

$$a \cdot \sum x_i^2 + b \sum x_i^3 + c \sum x_i^4 + d \cdot \sum x_i^5 = \sum x_i^2 \cdot y_i \quad (A.III.17)$$

$$a \cdot \sum x_i^3 + b \sum x_i^4 + c \sum x_i^5 + d \cdot \sum x_i^6 = \sum x_i^3 \cdot y_i \quad (A.III.18)$$

Para o modelo

$$y_i = a + b \cdot X_i + c \cdot X_i^2 + d \cdot X_i^3 \quad (A.III.19)$$

APÊNDICE IV

RESULTADOS OBTIDOS NO DENSÍMETRO DIGITAL NA CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL

A.IV RESULTADOS

Abaixo seguem todos os resultados obtidos das medições das amostras 34 e 22 de biodiesel de sebo bovino.

O resíduo é calculado subtraindo-se a massa específica da equação (IV.4) da equação da massa específica corrigida (IV.3). Observa-se que muitos dos resultados indicados de massa específica quando o ensaio é feito diminuindo-se a temperatura são geralmente maiores do que os resultados indicados durante a subida, indicando claramente, uma vez que a massa específica é inversamente proporcional à temperatura, que há uma pequena variação de temperatura na célula do densímetro digital.

Tabela A.IV.1 - Resultados

Medição	Temperatura	M.Específica Indicada	γ	M.Específica Corrigida	M.Específica Equação	Resíduo
	$^{\circ}C$	$g.cm^{-3}$	$g.cm^{-3} \cdot ^{\circ}C$	$g.cm^{-3}$	$g.cm^{-3}$	$g.cm^{-3}$
1	17,00	0,86696	0,0007409	0,8669321	0,8669504	0,0000183
2	18,00	0,86618	0,0007405	0,8661523	0,8662097	0,0000574
3	19,00	0,86548	0,0007401	0,8654443	0,8654694	0,0000251
4	20,00	0,86477	0,0007396	0,8647387	0,8647295	0,0000092
5	21,00	0,86401	0,0007392	0,8639787	0,8639901	0,0000114
6	22,00	0,86327	0,0007388	0,8632387	0,8632511	0,0000124
7	23,00	0,86254	0,0007383	0,8625087	0,8625125	0,0000039
8	24,00	0,86181	0,0007379	0,8617787	0,8617744	0,0000043
9	25,00	0,86107	0,0007375	0,8610387	0,8610367	0,0000020
10	26,00	0,86034	0,0007370	0,8603087	0,8602995	0,0000092
11	27,00	0,85960	0,0007366	0,8595687	0,8595626	0,0000061
12	28,00	0,85882	0,0007362	0,8587887	0,8588262	0,0000375
13	29,00	0,85809	0,0007358	0,8580587	0,8580902	0,0000316
14	30,00	0,85736	0,0007353	0,8573287	0,8573547	0,0000260
15	31,00	0,85662	0,0007349	0,8565887	0,8566196	0,0000309
16	32,00	0,85591	0,0007345	0,8558786	0,8558849	0,0000063
17	33,00	0,85517	0,0007340	0,8551386	0,8551507	0,0000120
18	34,00	0,85444	0,0007336	0,8544086	0,8544169	0,0000082
19	35,00	0,85372	0,0007332	0,8536886	0,8536835	0,0000051

20	36,00	0,85298	0,0007327	0,8529486	0,8529505	0,0000019
21	37,00	0,85225	0,0007323	0,8522186	0,8522180	0,0000006
22	38,00	0,85152	0,0007319	0,8514886	0,8514859	0,0000027
23	39,00	0,85082	0,0007314	0,8507886	0,8507543	0,0000343
24	40,00	0,85004	0,0007310	0,8500086	0,8500230	0,0000144
25	40,00	0,85005	0,0007310	0,8500186	0,8500230	0,0000044
26	39,00	0,85079	0,0007314	0,8507586	0,8507543	0,0000043
27	38,00	0,85152	0,0007319	0,8514886	0,8514859	0,0000027
28	37,00	0,85226	0,0007323	0,8522286	0,8522180	0,0000106
29	36,00	0,85300	0,0007327	0,8529686	0,8529505	0,0000181
30	35,00	0,85373	0,0007332	0,8536986	0,8536835	0,0000151
31	34,00	0,85445	0,0007336	0,8544186	0,8544169	0,0000018
32	33,00	0,85518	0,0007340	0,8551486	0,8551507	0,0000020
33	32,00	0,85592	0,0007345	0,8558886	0,8558849	0,0000037
34	31,00	0,85664	0,0007349	0,8566087	0,8566196	0,0000109
35	30,00	0,85739	0,0007353	0,8573587	0,8573547	0,0000040
36	29,00	0,85811	0,0007358	0,8580787	0,8580902	0,0000116
37	28,00	0,85884	0,0007362	0,8588087	0,8588262	0,0000175
38	27,00	0,85962	0,0007366	0,8595887	0,8595626	0,0000261
39	26,00	0,86036	0,0007370	0,8603287	0,8602995	0,0000292
40	25,00	0,86109	0,0007375	0,8610587	0,8610367	0,0000220
41	24,00	0,86183	0,0007379	0,8617987	0,8617744	0,0000243
42	23,00	0,86257	0,0007383	0,8625387	0,8625125	0,0000261
43	22,00	0,86330	0,0007388	0,8632687	0,8632511	0,0000176
44	21,00	0,86403	0,0007392	0,8639987	0,8639901	0,0000086
45	20,00	0,86477	0,0007396	0,8647387	0,8647295	0,0000092
46	19,00	0,86550	0,0007401	0,8654687	0,8654694	0,0000007
47	18,00	0,86620	0,0007405	0,8661687	0,8662097	0,0000409
48	17,00	0,86696	0,0007409	0,8669321	0,8669504	0,0000183
49	17,00	0,86697	0,0007409	0,8669387	0,8669504	0,0000117
50	18,00	0,86623	0,0007405	0,8661987	0,8662097	0,0000109
51	19,00	0,86550	0,0007401	0,8654687	0,8654694	0,0000007
52	20,00	0,86480	0,0007396	0,8647687	0,8647295	0,0000392
53	21,00	0,86401	0,0007392	0,8639787	0,8639901	0,0000114
54	22,00	0,86327	0,0007388	0,8632387	0,8632511	0,0000124
55	23,00	0,86254	0,0007383	0,8625087	0,8625125	0,0000039
56	24,00	0,86181	0,0007379	0,8617787	0,8617744	0,0000043
57	25,00	0,86107	0,0007375	0,8610387	0,8610367	0,0000020
58	26,00	0,86034	0,0007370	0,8603087	0,8602995	0,0000092

59	27,00	0,85960	0,0007366	0,8595687	0,8595626	0,0000061
60	28,00	0,85882	0,0007362	0,8587887	0,8588262	0,0000375
61	29,00	0,85809	0,0007358	0,8580587	0,8580902	0,0000316
62	30,00	0,85736	0,0007353	0,8573287	0,8573547	0,0000260
63	31,00	0,85662	0,0007349	0,8565887	0,8566196	0,0000309
64	32,00	0,85591	0,0007345	0,8558786	0,8558849	0,0000063
65	33,00	0,85517	0,0007340	0,8551386	0,8551507	0,0000120
66	34,00	0,85444	0,0007336	0,8544086	0,8544169	0,0000082
67	35,00	0,85372	0,0007332	0,8536886	0,8536835	0,0000051
68	36,00	0,85298	0,0007327	0,8529486	0,8529505	0,0000019
69	37,00	0,85225	0,0007323	0,8522186	0,8522180	0,0000006
70	38,00	0,85152	0,0007319	0,8514886	0,8514859	0,0000027
71	39,00	0,85079	0,0007314	0,8507586	0,8507543	0,0000043
72	40,00	0,85004	0,0007310	0,8500086	0,8500230	0,0000144
73	40,00	0,85005	0,0007310	0,8500186	0,8500230	0,0000044
74	39,00	0,85080	0,0007314	0,8507686	0,8507543	0,0000143
75	38,00	0,85152	0,0007319	0,8514886	0,8514859	0,0000027
76	37,00	0,85226	0,0007323	0,8522286	0,8522180	0,0000106
77	36,00	0,85299	0,0007327	0,8529586	0,8529505	0,0000081
78	35,00	0,85373	0,0007332	0,8536986	0,8536835	0,0000151
79	34,00	0,85445	0,0007336	0,8544186	0,8544169	0,0000018
80	33,00	0,85518	0,0007340	0,8551486	0,8551507	0,0000020
81	32,00	0,85592	0,0007345	0,8558886	0,8558849	0,0000037
82	31,00	0,85664	0,0007349	0,8566087	0,8566196	0,0000109
83	30,00	0,85738	0,0007353	0,8573487	0,8573547	0,0000060
84	29,00	0,85811	0,0007358	0,8580787	0,8580902	0,0000116
85	28,00	0,85883	0,0007362	0,8587987	0,8588262	0,0000275
86	27,00	0,85962	0,0007366	0,8595887	0,8595626	0,0000261
87	26,00	0,86035	0,0007370	0,8603187	0,8602995	0,0000192
88	25,00	0,86110	0,0007375	0,8610687	0,8610367	0,0000320
89	24,00	0,86184	0,0007379	0,8618087	0,8617744	0,0000343
90	23,00	0,86257	0,0007383	0,8625387	0,8625125	0,0000261
91	22,00	0,86331	0,0007388	0,8632787	0,8632511	0,0000276
92	21,00	0,86405	0,0007392	0,8640187	0,8639901	0,0000286
93	20,00	0,86481	0,0007396	0,8647787	0,8647295	0,0000492
94	19,00	0,86551	0,0007401	0,8654787	0,8654694	0,0000093
95	18,00	0,86622	0,0007405	0,8661887	0,8662097	0,0000209
96	17,00	0,86701	0,0007409	0,8669787	0,8669504	0,0000283

Os resultados indicados no capítulo V são as médias dos resultados acima descritos.

APÊNDICE V

RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DA TENSÃO APARENTE DE UM TENSÍOMETRO

A.V TENSÃO APARENTE

Para se calibrar um tensiômetro, inicialmente devem ser encontrados valores de tensão aparente e se criar um gráfico com estes.

Os valores da tensão aparente indicada são obtidos quando se põem massas-padrão, individualmente ou combinadas, em um anel ou uma placa acoplada a um tensiômetro. Neste caso, as massas-padrão foram colocadas em um anel. O tensiômetro possui uma célula de carga, semelhante às das balanças de alta exatidão, que registra, ao invés de massa, um valor de tensão superficial em $mN.m^{-1}$. Colocam-se massas com valores nominais de 0,1 g até 1,0 g para se criar um gráfico de tensão aparente (é assim chamada, pois o tensiômetro converte os valores em g para valores em $mN.m^{-1}$).

A.V.1 Equação para Determinação da Tensão Aparente

$$\sigma_a = b_0 + b_1 \cdot \sigma_i \quad (A.V.1)$$

sendo que,

σ_i é a tensão indicada no tensiômetro, em mN / m;

b_0 e b_1 são constantes da equação da curva de regressão obtida com os valores da tensão aparente indicada e a tensão aparente calculada.

A.V.2 Cálculo dos Valores da Tensão Aparente

Os valores da tensão aparente calculada são obtidos pela equação abaixo:

$$\sigma_{ac_i} = \frac{m_i \times g_1}{2 \times C} \quad (A.V.2)$$

em que:

m_i é a massa dos pesos de referência, em g;

g_1 é a aceleração da gravidade no local da calibração, em $m \cdot s^{-2}$;

C é o comprimento da circunferência do anel, em cm.

A.V.3 Tensão Aparente do Tensiômetro TE-1

A tabela A.V.1 indica os resultados de tensão aparente encontrados com um conjunto de pesos de classe E2. A partir deles, é elaborado um gráfico relativo ao comportamento do equipamento, mostrado na Fig. A.V.1.

Tabela A.V.1 – Cálculo de Tensão Superficial

MASSA COLOCADA NO ANEL	TENSÃO APARENTE	TENSÃO APARENTE CALCULADA	TENSÃO SUPERFICIAL INDICADA				MÉDIA
			($mN.m^{-1}$)	($mN.m^{-1}$)	($mN.m^{-1}$)	($mN.m^{-1}$)	
0,000000	0,0000	0,000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00
0,100004	0,9788	8,157	8,2	8,2	8,2	8,2	8,20
0,199852	1,9560	16,300	16,4	16,4	16,4	16,4	16,40
0,299986	2,9361	24,468	24,6	24,6	24,5	24,7	24,60
0,399676	3,9118	32,599	32,7	32,7	32,7	32,9	32,75
0,500145	4,8952	40,793	40,9	40,9	41,0	41,2	41,00
0,600149	5,8739	48,950	49,1	49,1	49,1	49,2	49,13
0,699997	6,8512	57,093	57,2	57,3	57,3	57,3	57,28
0,800001	7,8300	65,250	65,4	65,4	65,5	65,5	65,45
0,899821	8,8070	73,392	73,6	73,6	73,7	73,5	73,60
1,000154	9,7890	81,575	81,5	81,8	81,8	81,9	81,75

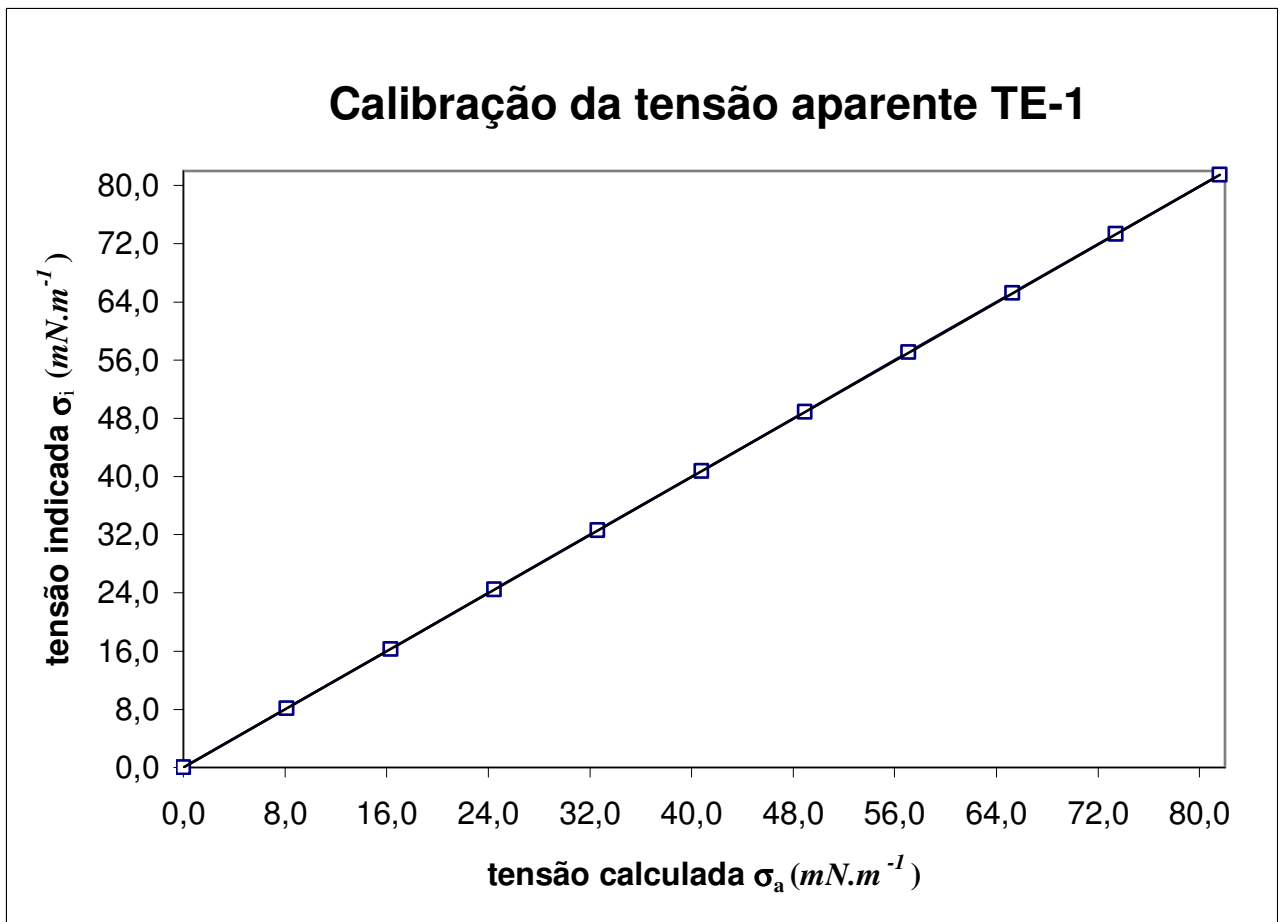


Fig. A.V.1 –Tensão Superficial Aparente

A equação encontrada para cálculo de tensão aparente foi

$$\sigma_a = 0,9990 \cdot \sigma_i + 0,0091 \quad (A.V.3)$$

Em que:

σ_a é a tensão aparente;

σ_i é a tensão indicada no *display* do tensiômetro.

APÊNDICE VI

BIODIESEL B50

A.VI METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO, ESTABILIDADE E HOMOGENEIDADE DE MASSA ESPECÍFICA, VISCOSIDADE E TENSÃO SUPERFICIAL DE BIODIESEL DE SEBO BOVINO TRANSESTERIFICADO COM ETANOL (B50) – BASEADA NO *ISO GUIDE 35:2006*

Além do estudo realizado com B100, foi feito um estudo mais curto, com B50 (50% de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol e 50% de óleo diesel).

Seguem abaixo os procedimentos de medição.

A.VI.1 Estudo de viscosidade de B50 (50 % de óleo diesel e 50 % de biodiesel de sebo bovino)

Foram utilizadas um total de 23 amostras de B-50 para este estudo, e uma amostra de óleo diesel e duas amostras de B-100 (biodiesel de sebo bovino).

Cada amostra possui 50mL (são de cor âmbar).

Estas amostras foram numeradas de 01 a 23 e escolhidas “aleatoriamente”, de acordo com a tabela da norma ASTM E826.

- Foram usadas 2 amostras para caracterização: g13 ,g04
- Esta caracterização foi feita em um viscosímetro digital , nas temperaturas de 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C, e em um viscosímetro capilar em 20 °C, 25 °C e 40 °C.
- uma amostra de óleo diesel puro;

- Esta caracterização foi feita em um viscosímetro capilar, nas temperaturas de 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C, e em um viscosímetro capilar em 20 °C, 25 °C e 40 °C.
- Com as duas amostras de biodiesel de sebo bovino puro foram feitas caracterizações em um viscosímetro capilar, nas temperaturas de 20 °C, 25 °C e 40 °C.
- Foram usadas, ao invés de dez, três amostras para Homogeneidade (ISO Guide 35), na temperatura de 40 °C.
- Amostras: g17 , g06 , g21.

A.VI.1.1 Reprodutibilidade (Estudo Clássico)

- 6 amostras para estudo clássico de curta duração, de acordo com a ISO Guide 35/2006 (0d, 7d, 15d, 30d, 60d, 90d).
- amostras g03 ,g11 ,g20 ,g07 ,g18 e g19 .

As medições foram feitas na temperatura de 40 °C.

Estas amostras foram armazenadas no laboratório, à temperatura de 20 °C.

dia 0: amostra g03 foi medida no viscosímetro digital, à temperatura de 40 °C;

dia 7: amostra g11 foi medida no viscosímetro digital, à temperatura de 40 °C;

dia 15: amostra g20 foi medida no viscosímetro digital, à temperatura de 40 °C;

dia 30: amostra g07 foi medida no viscosímetro digital, à temperatura de 40 °C;

dia 60: amostra g18 foi medida no viscosímetro digital, à temperatura de 40 °C;

dia 90: amostra g19 foi medida no viscosímetro digital, à temperatura de 40 °C.

A.VI.1.2 Repetitividade (Estudo Isócrono)

- 6 amostras para estudo isócrono de curta duração, de acordo com a ISO GUIDE 35/2006 (0d, 7d, 15d, 30d, 60d, 90d).
- amostras g23 , g08 , g09 , g22 , g02 e g05 .

As medições foram feitas na temperatura de 40 °C.

Estas amostras foram armazenadas em uma estufa, à temperatura de 45 °C.

dia 0: amostra g23 foi posta na estufa.

dia 7: amostra g08 foi posta na estufa;

dia 15: amostra g09 foi posta na estufa;

dia 30: amostra g22 foi posta na estufa;

dia 60: amostra g02 foi posta na estufa;

dia 90: todas as amostras foram medidas em um viscosímetro digital. A amostra g05 não vai à estufa. O dia 0 significa 90 dias de estocagem. Isso vale para todos os testes subsequentes.

- 6 amostras para estudo clássico de curta duração, de acordo com a *ISO Guide 35/2006* (0d, 7d, 15d, 30d, 60d, 90d).

amostras g01 , g10 , g12 , g16 , g14 e g15.

As medições foram feitas na temperatura de 40 °C.

Estas amostras ficaram armazenadas em geladeira, à temperatura de 4 °C.

dia 0: amostra g01 foi posta na geladeira.

dia 7: amostra g10 foi posta na geladeira;

dia 15: amostra g12 foi posta na geladeira;

dia 30: amostra g16 foi posta na geladeira;

dia 60: amostra g14 foi posta na geladeira;

dia 90: todas as amostras foram medidas em um viscosímetro digital.

A.VI.2 Estudo de massa específica de B-50 (50 % de óleo diesel e 50 % de biodiesel de sebo bovino)

Foi feito um estudo de B-50 em 23 amostras, e um estudo em B-100 em 7 amostras e uma amostra de óleo diesel.

Havia um total de 23 amostras de B-50 para este estudo, 1 amostra de óleo diesel e 7 amostras de B-100 (biodiesel de sebo bovino puro), sendo uma para o densímetro digital e 6 para o picnômetro (estudo mostrado no anexo I).

Cada amostra possui 50mL (são de cor âmbar).

Estas amostras de B-50 foram numeradas de 01 a 23 e escolhidas “aleatoriamente”, de acordo com a norma ASTM E826.

- 2 amostras para caracterização: g13 ,g04
- Esta caracterização foi feita em um densímetro do tipo Anton Paar DMA 4500, nas temperaturas de: 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.
- 1 amostra de óleo diesel puro
- Esta caracterização foi feita em um densímetro do tipo DMA 4500, nas temperaturas de: 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.
- Amostra 1: amostra de biodiesel de sebo bovino puro
- Esta caracterização foi feita em um densímetro do tipo DMA 4500, nas temperaturas de 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.
- 3 amostras para Homogeneidade (*ISO Guide 35*), na temperatura de 20 °C;
- Amostras: g17 , g06 , g21.

A.VI.2.1 Reprodutibilidade (Estudo Clássico)

- 6 amostras para estudo clássico de curta duração, de acordo com a ISO Guide 35/2006 (0d, 7d, 15d, 30d, 60d, 90d).
- amostras g03 , g11 , g20 , g07 , g18 e g19 .

As medições foram feitas na temperatura de 20 °C.

Estas amostras ficaram armazenadas no laboratório, à temperatura de 20°C.

dia 0: amostra g03 foi medida no DMA 4500, à temperatura de 20 °C;

dia 7: amostra g11 foi medida no DMA 4500, à temperatura de 20 °C;

dia 15: amostra g20 foi medida no DMA 4500, à temperatura de 20 °C;

dia 30: amostra g07 foi medida no DMA 4500, à temperatura de 20 °C;

dia 60: amostra g18 foi medida no DMA 4500, à temperatura de 20 °C;

dia 90: amostra g19 foi medida no DMA 4500, à temperatura de 20 °C.

OBS: DMA 4500 é um densímetro digital similar ao DA-310M utilizado para as medições do biodiesel B100.

A.VI.2.2 Repetitividade (Estudo Isócrono)

- 6 amostras para estudo isócrono de curta duração, de acordo com a ISO Guide 35/2006 (0d, 7d, 15d, 30d, 60d, 90d).
- amostras g23 , g08 , g09 , g22 , g02 e g05 .

As medições foram feitas na temperatura de 20 °C.

Estas amostras ficaram armazenadas em uma estufa, à temperatura de 40 °C.

dia 0: amostra g23 foi posta na estufa.

dia 7: amostra g08 foi posta na estufa;

dia 15: amostra g09 foi posta na estufa;

dia 30: amostra g22 foi posta na estufa;

dia 60: amostra g02 foi posta na estufa;

dia 90: todas as amostras são medidas a 20 °C.

- 6 amostras para estudo clássico de curta duração, de acordo com a ISO Guide 35/2006 (0d, 7d, 15d, 30d, 60d, 90d).

amostras g01, g10, g12, g16, g14 e g15.

As medições foram feitas na temperatura de 20 °C.

Estas amostras ficaram armazenadas em geladeira, à temperatura de 4 °C.

dia 0: amostra g01 foi posta na geladeira.

dia 7: amostra g10 foi posta na geladeira;

dia 15: amostra g12 foi posta na geladeira;

dia 30: amostra g16 foi posta na geladeira;

dia 60: amostra g14 foi posta na geladeira;

dia 90: todas as amostras são medidas a 20 °C.

A.VI.3 Estudo de tensão superficial de b-50 (50 % de óleo diesel e 50 % de biodiesel de sebo bovino)

Foi feito um estudo de B-50.

Há um total de 23 amostras de B-50 para este estudo, 1 amostra de óleo diesel e 2 amostras de B-100 (biodiesel de sebo bovino puro).

Cada amostra possui 50mL (são de cor âmbar).

Estas amostras de B-50 foram numeradas de 01 a 23 e escolhidas “aleatoriamente”, de acordo com a norma ASTM E826.

- 2 amostras para caracterização: g13 ,g04
- Esta caracterização foi feita em um tensiômetro do tipo TE-1, nas temperaturas de 20 °C, 25 °C, 30 °C , 35 °C e 40 °C.
- 1 amostra de óleo diesel puro
- Esta caracterização foi feita em um tensiômetro do tipo TE-1, nas temperaturas de 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.
- 2 amostras de biodiesel de sebo bovino puro
- Esta caracterização foi feita em tensiômetro do tipo TE-1, nas temperaturas de 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.
- 3 amostras para Homogeneidade (ISO Guide 35), na temperatura de 20 °C;
- Amostras: g17, g06, g21 .

A.VI.3.1 Reprodutibilidade (Estudo Clássico)

- 6 amostras para estudo clássico de curta duração, de acordo com a ISO Guide 35/2006 (0d, 7d, 15d, 30d, 60d, 90d).

amostras g03, g11, g20, g07, g18 e g19 .

As medições foram feitas na temperatura de 20 °C.

Estas amostras ficaram armazenadas no laboratório, à temperatura de 20 °C.

dia 0: amostra g03 foi medida no TE-1, à temperatura de 20 °C;

dia 7: amostra g11 foi medida no TE-1, à temperatura de 20 °C;

dia 15: amostra g20 foi medida no TE-1, à temperatura de 20 °C;

dia 30: amostra g07 foi medida no TE-1, à temperatura de 20 °C;

dia 60: amostra g18 foi medida no TE-1, à temperatura de 20 °C;

dia 90: amostras g19 foi medida no TE-1, à temperatura de 20 °C.

A.VI.3.2 Repetitividade (Estudo Isócrono)

- 6 amostras para estudo isócrono de curta duração, de acordo com a ISO Guide 35/2006 (0d,7d,15d,30d,60d,90d).
- amostras g23, g08, g09, g22, g02 e g05.
- As medições foram feitas na temperatura de 20 °C.
- Estas amostras ficaram armazenadas em uma estufa, à temperatura de 40 °C.

dia 0: amostra g23 foi posta na estufa.

dia 7: amostra g08 foi posta na estufa;

dia 15: amostra g09 foi posta na estufa;

dia 30: amostra g22 foi posta na estufa;

dia 60: amostra g02 foi posta na estufa;

dia 90: todas as amostras são medidas a 20 °C.

- 6 amostras para estudo clássico de curta duração, de acordo com a ISO Guide 35/2006 (0d, 7d, 15d, 30d, 60d, 90d).

amostras g01 , g10 , g12 , g16 , g14 e g15.

As medições foram feitas na temperatura de 20 °C.

Estas amostras ficaram armazenadas em geladeira, à temperatura de 4 °C.

dia 0: amostra g01 foi posta na geladeira.

dia 7: amostra g10 foi posta na geladeira;

dia 15: amostra g12 foi posta na geladeira;

dia 30: amostra g16 foi posta na geladeira;

dia 60: amostra g14 foi posta na geladeira;

dia 90: todas as amostras são medidas a 20 °C.

Total: 70 amostras de B-50;

3 amostras de óleo diesel puro;

11 amostras de B-100.

A.VI.4 Metodologia da preparação das amostras

Cerca de 2500 mL de biodiesel são postos em uma cuba (Figuras A.VI.1 e A.VI.2) e agitados por cerca de 15 minutos, para homogeneização das propriedades a serem estudadas. Destes, após a agitação, 1800 mL de biodiesel de sebo bovino são postos em uma proveta e lacrados (Figuras A.VI.3 e A.VI.4). O mesmo ocorre com o óleo diesel. Os

3600 mL são então misturados e homogeneizados durante 10 minutos, e as amostras são engarrafadas.

Os técnicos utilizam luvas para não contaminarem a amostra.

A agitação ocorre à temperatura do laboratório, que é controlada em (20 ± 1) °C.

As cubas, provetas e amostras já haviam sido previamente limpas em uma solução de água e sabão, enxaguadas e secas utilizando-se uma estufa.

Foram utilizadas e identificadas 84 amostras neste segundo ensaio.



Figura A.VI.1: óleo diesel sendo posto na cuba



Figura A.VI.2: lacrando o óleo diesel que sobrou e preparando-se para agitar o que está na cuba

Ao fundo da figura A.VI.2 podem ser observadas as amostras já lacradas de biodiesel de sebo bovino B100 deste segundo estudo, já lacradas e identificadas.



Figura A.VI.3: ajustando o menisco na proveta



Figura A.VI.4: Menisco ajustado em 1800 mL

A agitação da mistura ocorre de forma semelhante à mostrada na figura 3.6, e o engarrafamento ocorre da mesma forma que o mostrado nas figura 3.7 e 3.8.

Como a massa específica, para fluidos não-estáveis, costuma ser a grandeza mais sensível, o estudo isócrono nesta grandeza foi feito de forma diferente, como já descrito em III.4.3 a III.4.6. (SANTO FILHO et al., 2010b). Os tempos de medição dos estudos de curta duração são os dias 0,7,14,28,42,56 e 84.

A.VI.5 Resultados de massa específica, viscosidade e tensão superficial

Abaixo seguem os resultados de massa específica, viscosidade e tensão superficial. Em massa específica, as novidades, com relação ao estudo de B100, são a comparação do modelo de Vogel com o Linear e um estudo isócrono com medições somente no “último dia”.

Com relação à viscosidade cinemática, foi utilizado um viscosímetro rotacional do tipo SVM 3000. O cálculo de estimativa de incerteza de medição utilizou os modelos de Vogel e polinomial de terceiro grau.

A.VI.5.1 Caracterização de Massa Específica de Biodiesel de Sebo Bovino

A tabela A.VI.1 mostra os resultados de caracterização de massa específica entre 20 °C e 40 °C para B100, B50 e óleo diesel (OD). Com os resultados de OD e B100 foi criada uma equação linear teórica. Depois, foram comparados os resultados teóricos e práticos, ambos obtidos através de regressão linear, e calculado o erro percentual relativo. A incerteza expandida encontrada para todos os fluidos estudados foi $0,00007 \text{ g cm}^{-3}$.

Tabela A.VI.1 Resultados de caracterização

T (°C)	Massa Específica ρ em g cm^{-3}				
	Diesel g cm^{-3}	B100 g cm^{-3}	B50 teórico g cm^{-3}	B50 experimental g cm^{-3}	Erro percentual relativo %
20	0,83093	0,86496	0,84795	0,84764	0,036
25	0,82749	0,86135	0,84442	0,84411	0,037
30	0,82403	0,85770	0,84086	0,84056	0,036
35	0,82057	0,85405	0,83731	0,83701	0,036
40	0,81710	0,85041	0,83376	0,83347	0,034

A figura A.VI.5 mostra um gráfico com os três resultados experimentais e o resultado de B50 teórico. Conclui-se que, na faixa estudada, o comportamento pode ser considerado como linear.

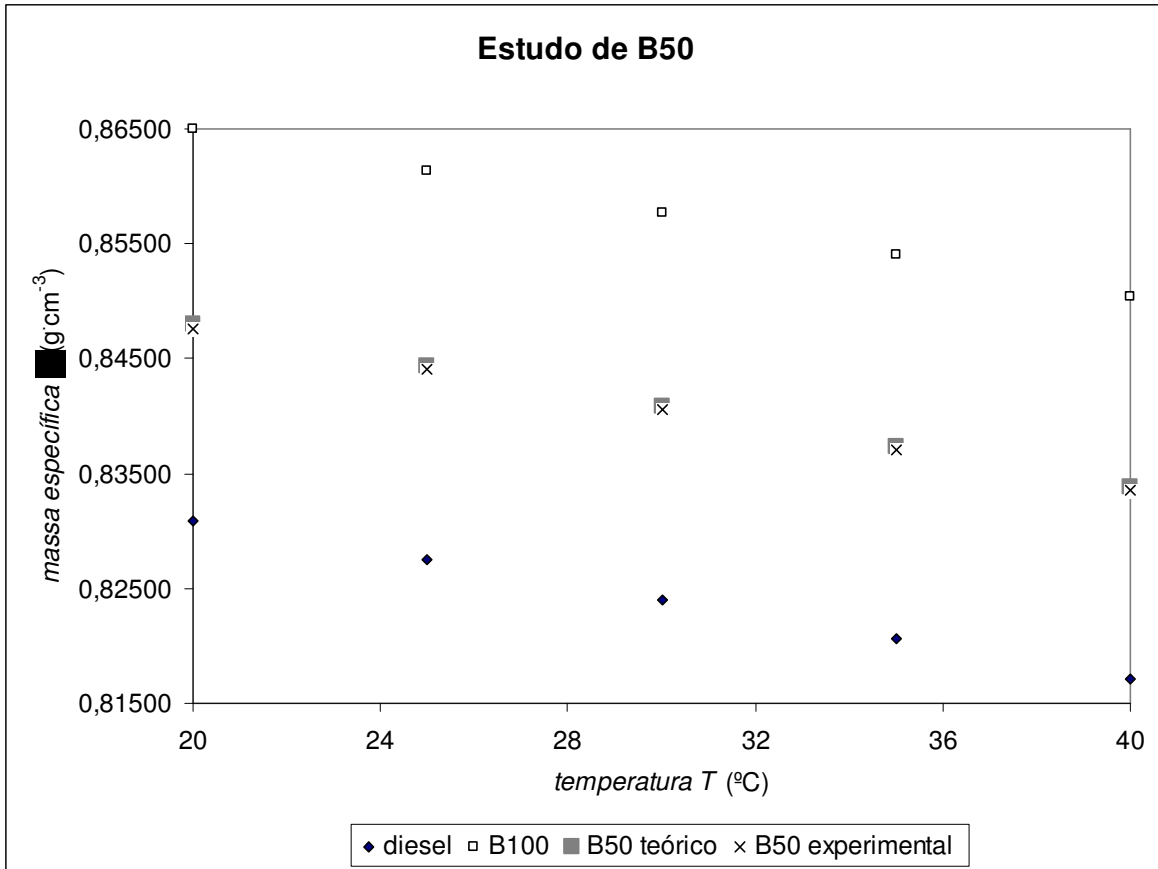


Figura A.VI.5 Resultados de caracterização de biodiesel de sebo bovino

A.VI.5.2 Modelos Matemáticos de Massa Específica de B50

É introduzido neste anexo o modelo de Vogel para o biodiesel B50, que não fora feito para B100. A tabela A.VI.2 mostra os modelos matemáticos e as tabelas A.VI.3, A.VI.4 e A.VI.5 mostram a comparação entre os resultados linear e de Vogel. São comparados os erros percentuais relativos entre as equações experimentais (onde medidas) e as demais. Nas temperaturas intermediárias, compara-se o modelo linear com o de Vogel, considerando-se o linear como o mais próximo do real.

tabela A.VI. Modelos matemáticos Linear e Vogel

	Linear	Vogel
OD	$-0,00069154 \times T + 0,84476971$	$e^{0,84820} \cdot e^{\frac{1293,71686}{T-1271,88698}}$
B100	$-0,00072784 \times T + 0,87953014$	$e^{0,88919} \cdot e^{\frac{1281,80005}{T-1259,33776}}$
B50	$0,00070869 \times T + 0,861819945$	$e^{1,18370} \cdot e^{\frac{2186,33899}{T-1640,70932}}$

Tabela A.VI.3 Comparação dos resultados de caracterização de óleo diesel (Vogel, linear e respectivos erros relativos)

T (°C)	Linear ρ (g.cm ⁻³)	Vogel ρ (g.cm ⁻³)	Experimental ρ (g.cm ⁻³)	% erro linear	%erro Vogel
20,0	0,83094	0,83093	0,83093	0,0012	0,0000
21,0	0,83025	0,83024	-	-	0,0006
22,0	0,82956	0,82956	-	-	0,0000
23,0	0,82886	0,82887	-	-	0,0005
24,0	0,82817	0,82818	-	-	0,0010
25,0	0,82748	0,82749	0,82749	0,0014	0,0000
26,0	0,82679	0,82680	-	-	0,0017
27,0	0,82610	0,82611	-	-	0,0020
28,0	0,82541	0,82542	-	-	0,0022
29,0	0,82472	0,82473	-	-	0,0023
30,0	0,82402	0,82404	0,82403	0,0004	0,0020
31,0	0,82333	0,82335	-	-	0,0024
32,0	0,82264	0,82266	-	-	0,0023
33,0	0,82195	0,82197	-	-	0,0022
34,0	0,82126	0,82127	-	-	0,0020
35,0	0,82057	0,82058	0,82057	0,0001	0,0018
36,0	0,81987	0,81989	-	-	0,0014
37,0	0,81918	0,81919	-	-	0,0011
38,0	0,81849	0,81850	-	-	0,0006
39,0	0,81780	0,81780	-	-	0,0001
40,0	0,81711	0,81710	0,81710	0,0005	0,0000

Tabela A.VI.4 Resultados de caracterização deB100 (biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol) utilizando-se os modelos de Vogel e linear e encontrando-se os respectivos erros relativos

T (°C)	Linear ($g.cm^{-3}$)	Vogel ($g.cm^{-3}$)	Experimental ($g.cm^{-3}$)	% erro linear	% erro Vogel
20,0	0,86497	0,86496	0,86496	0,0012	0,0000
21,0	0,86425	0,86424	-	-	0,0005
22,0	0,86352	0,86352	-	-	0,0001
23,0	0,86279	0,86280	-	-	0,0006
24,0	0,86206	0,86207	-	-	0,0011
25,0	0,86133	0,86135	0,86135	0,0015	0,0000
26,0	0,86061	0,86062	-	-	0,0018
27,0	0,85988	0,85990	-	-	0,0021
28,0	0,85915	0,85917	-	-	0,0023
29,0	0,85842	0,85844	-	-	0,0025
30,0	0,85770	0,85772	0,85770	0,0001	0,0024
31,0	0,85697	0,85699	-	-	0,0026
32,0	0,85624	0,85626	-	-	0,0025
33,0	0,85551	0,85553	-	-	0,0024
34,0	0,85478	0,85480	-	-	0,0022
35,0	0,85406	0,85407	0,85405	0,0001	0,0021
36,0	0,85333	0,85334	-	-	0,0016
37,0	0,85260	0,85261	-	-	0,0012
38,0	0,85187	0,85188	-	-	0,0008
39,0	0,85114	0,85115	-	-	0,0002
40,0	0,85042	0,85041	0,85041	0,0004	0,0000

Tabela A.VI.5 Resultados de caracterização de B50 (50 % biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel) utilizando-se os modelos de Vogel e linear e encontrando-se os respectivos erros relativos

T (°C)	Linear ρ (g.cm ⁻³)	Vogel ρ (g.cm ⁻³)	Experimental ρ (g.cm ⁻³)	% erro linear	%erro Vogel
20,0	0,84765	0,84764	0,84764	0,0006	0,0000
21,0	0,84694	0,84694	-	-	0,0002
22,0	0,84623	0,84623	-	-	0,0001
23,0	0,84552	0,84552	-	-	0,0004
24,0	0,84481	0,84482	-	-	0,0006
25,0	0,84410	0,84411	0,84411	0,0009	0,0000
26,0	0,84339	0,84340	-	-	0,0010
27,0	0,84269	0,84270	-	-	0,0012
28,0	0,84198	0,84199	-	-	0,0013
29,0	0,84127	0,84128	-	-	0,0014
30,0	0,84056	0,84057	0,84056	0,0002	0,0012
31,0	0,83985	0,83986	-	-	0,0015
32,0	0,83914	0,83915	-	-	0,0015
33,0	0,83843	0,83845	-	-	0,0014
34,0	0,83772	0,83774	-	-	0,0014
35,0	0,83702	0,83703	0,83701	0,0007	0,0019
36,0	0,83631	0,83632	-	-	0,0011
37,0	0,83560	0,83561	-	-	0,0009
38,0	0,83489	0,83490	-	-	0,0007
39,0	0,83418	0,83418	-	-	0,0005
40,0	0,83347	0,83347	0,83347	0,0002	0,0000

Conclui-se que os dois modelos podem ser utilizados.

A.VI.5.3 Homogeneidade e Estabilidade de B50 (50 % biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol e 50 % de óleo diesel)

A tabela A.VI.6 mostra os resultados obtidos de B-50. Com eles, foi calculada a homogeneidade. As amostras de caracterização e a primeira amostra de estudo clássico foram somadas às três escolhidas para homogeneidade. Este ato não é correto pela Iso

Guide 35. Foi feito por já se saber, pela experiência obtida na análise de B100, que OD e B100, se fechados, são estáveis. As tabelas A.VI.7, A.VI.8 e A.VI.9 mostram todos os dados obtidos para os ensaios de 4 °C, 20 °C e 40 °C. A tabela A.VI.10 mostra os resultados das estimativas de incerteza de medição de massa específica e a tabela A.VI.11 mostra todos os resultados.

Tabela A.VI.6 resultados obtidos de homogeneidade de B50 (50 % biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel)

Amostra número	Resultado 1 ρ ($g.cm^{-3}$)	Resultado 2 ρ ($g.cm^{-3}$)	Resultado 3 ρ ($g.cm^{-3}$)	Resultado 4 ρ ($g.cm^{-3}$)
G06	0,84765	0,84765	0,84765	0,84765
G07	0,84766	0,84766	0,84766	0,84766
G21	0,84766	0,84766	0,84766	0,84766
G03	0,84765	0,84766	0,84765	0,84766
G13	0,84765	0,84766	0,84765	0,84766
G04	0,84762	0,84764	0,84762	0,84764

Tabela A.VI.7 resultados obtidos de estabilidade de B50 (50 % biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol e 50 % de óleo diesel) a 4 °C

dia	Amostra número	Medição 1 ρ ($g.cm^{-3}$)	Medição 2 ρ ($g.cm^{-3}$)	Medição 3 ρ ($g.cm^{-3}$)	Medição 4 ρ ($g.cm^{-3}$)
0	G 16	0,84769	0,84767	0,84769	0,84767
7	G 15	0,84766	0,84766	0,84766	0,84766
14	G 14	0,84768	0,84769	0,84768	0,84769
31	G 12	0,84769	0,84768	0,84769	0,84768
61	G 10	0,84768	0,84767	0,84768	0,84767
92	G 01	0,84766	0,84767	0,84766	0,84767

Tabela A.VI.8 resultados obtidos de estabilidade de B50 (50 % biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol e 50 % de óleo diesel) a 45 °C

dia	Amostra número	Medição 1 ρ ($g.cm^{-3}$)	Medição 2 ρ ($g.cm^{-3}$)	Medição 3 ρ ($g.cm^{-3}$)	Medição 4 ρ ($g.cm^{-3}$)
0	G05	0,84771	0,84771	0,84770	0,84770
7	G02	0,84764	0,84765	0,84764	0,84765
14	G22	0,84770	0,84769	0,84770	0,84769
31	G09	0,84785	0,84784	0,84785	0,84784
61	G08	0,84772	0,84772	0,84772	0,84772
92	G23	0,84771	0,84771	0,84771	0,84771

Tabela A.VI.9 resultados obtidos de estabilidade de B50 (50 % biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol e 50 % de óleo diesel) a 20 °C

dia	Amostra número	Medição 1 ρ ($g.cm^{-3}$)	Medição 2 ρ ($g.cm^{-3}$)	Medição 3 ρ ($g.cm^{-3}$)	Medição 4 ρ ($g.cm^{-3}$)
0	G19	0,84774	0,84774	0,84774	0,84774
7	G18	0,84768	0,84771	0,84768	0,84771
17	G07	0,84770	0,84768	0,84770	0,84768
30	G20	0,84765	0,84766	0,84765	0,84766
63	G11	0,84764	0,84764	0,84764	0,84764
103	G03	0,84765	0,84766	0,84765	0,84766

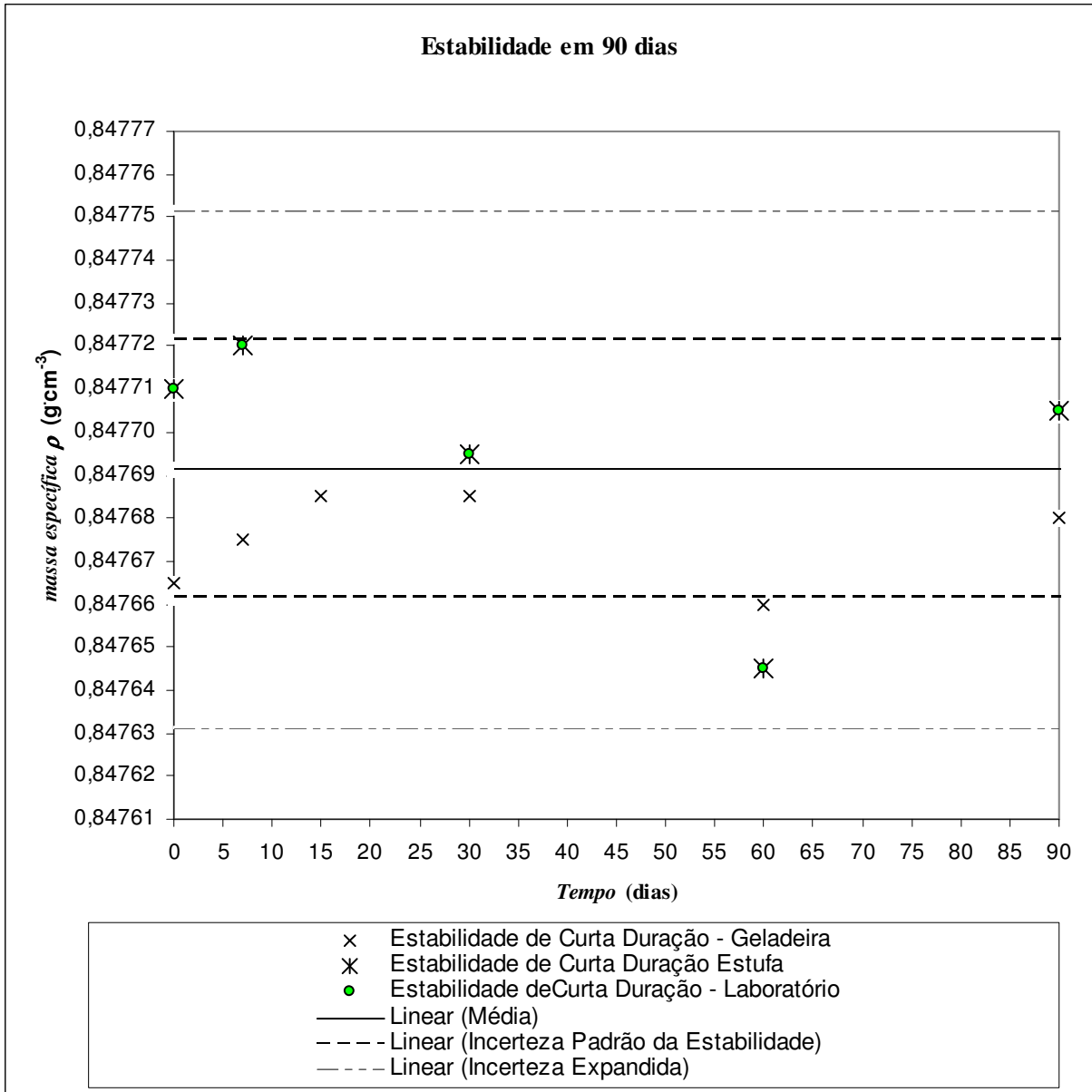


Figura VI.6: Resultados de estabilidade de de massa específica de biodiesel de sebo bovino a 20 °C

Tabela VI.10: Resumo dos resultados de massa específica feitos a 20 °C para B50 (50 % biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol e 50 % de óleo diesel)

	Valores médios <i>g.cm⁻³</i>	Incerteza Padrão <i>g.cm⁻³</i>	Incerteza de medição
homogeneidade	0,84765	0,00002	0,002 %
estabilidade	0,84769	0,00003	0,003 %
caracterização	0,84765	0,00004	0,005 %
	Average value <i>g.cm⁻³</i>	Incerteza Padrão Combinada (<i>u</i>) <i>g.cm⁻³</i>	Incerteza de medição
Valor declarado	0,84768	0,00009	0,011 %

Tabela VI.11: Todos os resultados de massa específica de B50 (50 % biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol e 50 % de óleo diesel) medidos a 20 °C

	massa específica ρ ($g \cdot cm^{-3}$)
Caracterização	0,84765
Caracterização	0,84766
Homogeneidade	0,84765
Homogeneidade	0,84766
Homogeneidade	0,84766
Homogeneidade	0,84766
Homogeneidade	0,84766
Homogeneidade	0,84763
Estabilidade de Curta Duração - 20 oC	0,84774
Estabilidade de Curta Duração - 20 oC	0,84770
Estabilidade de Curta Duração - 20 oC	0,84769
Estabilidade de Curta Duração - 20 oC	0,84766
Estabilidade de Curta Duração - 20 oC	0,84764
Estabilidade de Curta Duração - 20 oC	0,84766
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	0,84768
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	0,84766
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	0,84769
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	0,84769
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	0,84768
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	0,84767
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	0,84771
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	0,84765
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	0,84770
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	0,84785
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	0,84772
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	0,84771
média	0,84768
média de estabilidade	0,84769
média da homogeneidade	0,84765
media da caracterização	0,84765

A.VI.6 Caracterização de Tensão Superficial

A tabela A.VI.12 mostra os resultados de caracterização de tensão superficial entre 20 °C e 40 °C para B100, B50 e óleo diesel (OD). A incerteza expandida encontrada para todos os fluidos estudados $0,35 \text{ mN.m}^{-1}$.

Tabela A.VI.12 Resultados de caracterização tensão superficial em mN/m

T (°C)	Diesel σ (mN.m^{-1})	B100 σ (mN.m^{-1})	B50 σ (mN.m^{-1})
20	28,11	30,53	29,23
25	27,79	30,07	28,88
30	27,46	29,57	28,56
35	27,24	29,23	28,00
40	26,96	28,79	27,58

A figura A.VI.14 mostra um gráfico com os três resultados experimentais. Conclui-se que, na faixa estudada, o comportamento pode ser considerado como linear, embora as equações de Vogel e da ASTM também proporcionem bons resultados.

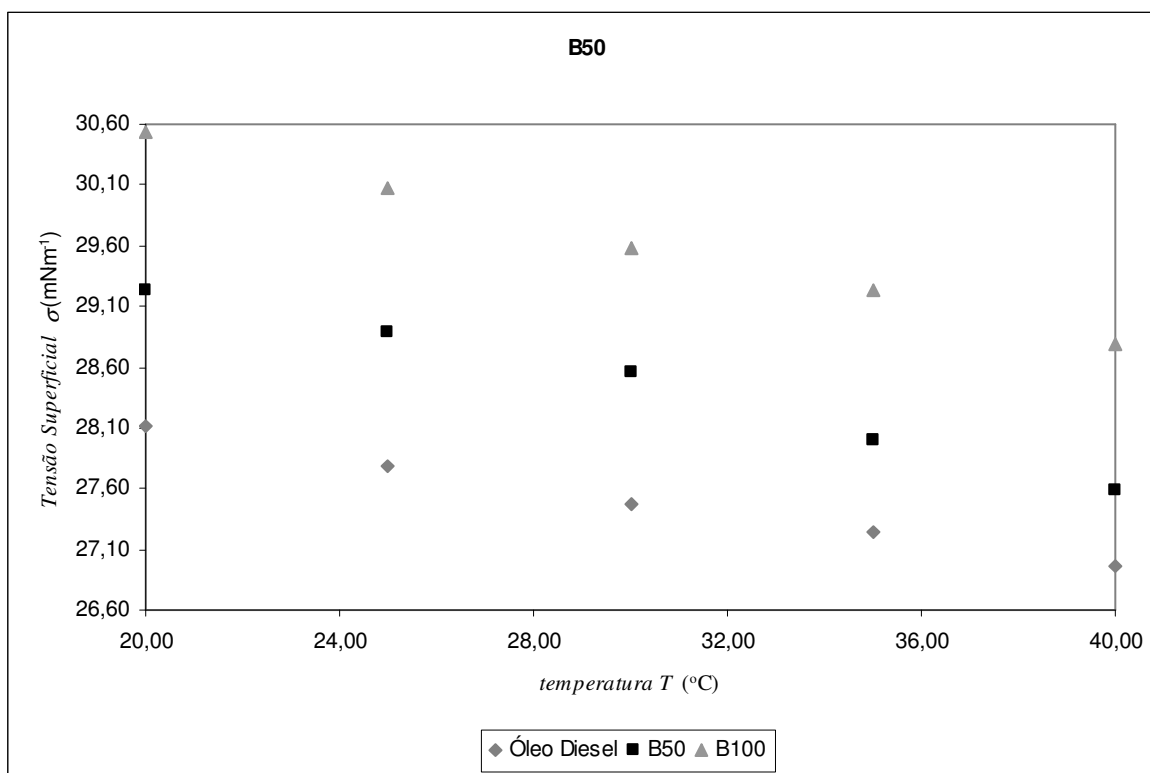


Figura A.VI.14 Resultados de caracterização de tensão superficial

A.VI.6.1 Modelos Matemáticos Aplicados à Tensão Superficial de B50 (biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol)

São estudados neste anexo os modelos de Vogel, ASTM (Walther-Ubbelohde) e linear para o biodiesel B50. A tabela A.VI.13 mostra os modelos matemáticos e as tabelas A.VI.14, A.VI.15 e A.VI.16 mostram a comparação entre os resultados linear, de Vogel e ASTM. São comparados os erros percentuais relativos entre as equações experimental (onde medida) e as demais. Nas temperaturas intermediárias, compara-se o modelo linear (precisão simples) com o de Vogel e ASTM, considerando-se, diferentemente do estudo de B100, o modelo de Vogel o como o mais próximo do real na faixa estudada.

Tabela A.VI.13 Modelos matemáticos utilizados para tensão superficial em mN.m⁻¹

Linear	
OD	$\sigma = -0,05708884 \cdot T + 29,22295665$
B100	$\sigma = -0,08331571 \cdot T + 30,95085080$
B50	$\sigma = -0,08646583 \cdot T + 32,23438945$
Vogel	
OD	$\sigma = e^{2,9930} \cdot e^{\frac{49,3640}{T+123,9030}}$
B100	$\sigma = e^{2,3311} \cdot e^{\frac{381,5994}{T+330,8038}}$
B50	$\sigma = e^{3,5768} \cdot e^{\frac{18,0766}{T-109,6488}}$
ASTM (Walther-Ubbelohde)	
OD	$\sigma = \left(\text{EXP} \left(\text{EXP} \left(2,2640 - (-0,1852 \cdot \ln(273,15 + T)) \right) \right) \right) - 0,7$
B100	$\sigma = \left(\text{EXP} \left(\text{EXP} \left(2,6815 - (-0,2545 \cdot \ln(273,15 + T)) \right) \right) \right) - 0,7$
B50	$\sigma = \left(\text{EXP} \left(\text{EXP} \left(2,2665 - (-0,2540 \cdot \ln(273,15 + T)) \right) \right) \right) - 0,7$

Tabela A.VI.14 Resultados de caracterização de Óleo Diesel

T ($^{\circ}C$)	Linear σ ($mN.m^{-1}$)	ASTM σ ($mN.m^{-1}$)	Vogel σ ($mN.m^{-1}$)	Experimental σ ($mN.m^{-1}$)	% erro linear	% erro ASTM
20,0	28,08	28,11	28,11	28,108	0,096	0,000
21,0	28,02	28,05	28,04	-	0,063	0,020
22,0	27,97	27,99	27,98	-	0,033	0,037
23,0	27,91	27,93	27,91	-	0,007	0,052
24,0	27,85	27,87	27,85	-	0,015	0,064
25,0	27,80	27,81	27,79	27,79	0,034	0,075
26,0	27,74	27,75	27,72	-	0,049	0,083
27,0	27,68	27,69	27,66	-	0,062	0,089
28,0	27,62	27,63	27,60	-	0,071	0,093
29,0	27,57	27,57	27,55	-	0,076	0,095
30,0	27,51	27,51	27,49	27,46	0,167	0,184
31,0	27,45	27,46	27,43	-	0,078	0,094
32,0	27,40	27,40	27,38	-	0,074	0,090
33,0	27,34	27,34	27,32	-	0,068	0,085
34,0	27,28	27,29	27,27	-	0,058	0,078
35,0	27,22	27,23	27,21	27,24	0,045	0,069
36,0	27,17	27,18	27,16	-	0,029	0,058
37,0	27,11	27,12	27,11	-	0,011	0,046
38,0	27,05	27,07	27,06	-	0,010	0,032
39,0	27,00	27,01	27,01	-	0,035	0,017
40,0	26,94	26,96	26,96	26,964	0,061	0,000

Tabela A.VI.15 Resultados de caracterização de tensão superficial de B100 (biodiesel de sebo bovino – rota etílica)

T ($^{\circ}C$)	Linear σ ($mN.m^{-1}$)	ASTM σ ($mN.m^{-1}$)	Vogel σ ($mN.m^{-1}$)	Experimental σ ($mN.m^{-1}$)	% erro linear	% erro ASTM
20,0	30,76	30,82	30,82	30,53	0,097	0,000
21,0	30,68	30,72	30,73	-	0,071	0,004
22,0	30,59	30,63	30,63	-	0,049	0,008
23,0	30,51	30,53	30,53	-	0,028	0,011
24,0	30,42	30,44	30,44	-	0,011	0,014
25,0	30,33	30,35	30,35	30,07	0,004	0,016
26,0	30,25	30,26	30,25	-	0,017	0,018
27,0	30,16	30,17	30,16	-	0,027	0,020
28,0	30,07	30,08	30,07	-	0,035	0,021
29,0	29,99	29,99	29,98	-	0,040	0,021
30,0	29,90	29,90	29,89	29,57	0,043	0,022
31,0	29,81	29,81	29,80	-	0,043	0,021
32,0	29,73	29,72	29,71	-	0,041	0,021
33,0	29,64	29,63	29,63	-	0,036	0,019
34,0	29,55	29,55	29,54	-	0,029	0,018
35,0	29,47	29,46	29,46	29,23	0,019	0,016
36,0	29,38	29,38	29,37	-	0,007	0,014
37,0	29,29	29,29	29,29	-	0,008	0,011
38,0	29,21	29,21	29,20	-	0,024	0,008
39,0	29,12	29,12	29,12	-	0,044	0,004
40,0	29,04	29,04	29,04	28,79	0,066	0,000

Tabela A.VI.16 Resultados de caracterização de tensão superficial de B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel – rota etílica)

T ($^{\circ}C$)	Linear σ ($mN.m^{-1}$)	ASTM σ ($mN.m^{-1}$)	Vogel σ ($mN.m^{-1}$)	Experimental σ ($mN.m^{-1}$)	% erro linear	% erro ASTM
20,0	28,08	28,11	28,11	29,23	0,096	0,000
21,0	28,02	28,05	28,04	-	0,063	0,020
22,0	27,97	27,99	27,98	-	0,033	0,037
23,0	27,91	27,93	27,91	-	0,007	0,052
24,0	27,85	27,87	27,85	-	0,015	0,064
25,0	27,80	27,81	27,79	28,88	0,034	0,075
26,0	27,74	27,75	27,72	-	0,049	0,083
27,0	27,68	27,69	27,66	-	0,062	0,089
28,0	27,62	27,63	27,60	-	0,071	0,093
29,0	27,57	27,57	27,55	-	0,076	0,095
30,0	27,51	27,51	27,49	28,56	0,167	0,184
31,0	27,45	27,46	27,43	-	0,078	0,094
32,0	27,40	27,40	27,38	-	0,074	0,090
33,0	27,34	27,34	27,32	-	0,068	0,085
34,0	27,28	27,29	27,27	-	0,058	0,078
35,0	27,22	27,23	27,21	28,00	0,045	0,069
36,0	27,17	27,18	27,16	-	0,029	0,058
37,0	27,11	27,12	27,11	-	0,011	0,046
38,0	27,05	27,07	27,06	-	0,010	0,032
39,0	27,00	27,01	27,01	-	0,035	0,017
40,0	26,94	26,96	26,96	27,58	0,061	0,000

Conclui-se que os três modelos podem ser utilizados.

A.VI.6.2 Homogeneidade e Estabilidade de tensão superficial de B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel, rota etílica)

A tabela A.VI.17 mostra os resultados obtidos de B-50. Com eles, foi calculada a homogeneidade. As amostras de caracterização e a primeira amostra de estudo clássico

foram somadas às três escolhidas para homogeneidade. Este ato não é correto pela Iso Guide 35. Foi feito por já se saber, pela experiência obtida na análise de B100, que OD e B100, se fechados, são estáveis. As tabelas A.VI.18, A.VI.19 e A.VI.20 mostram todos os dados obtidos para os ensaios de 4 °C, 20 °C e 40 °C. A figura A.VI.15 mostra todos os resultados de estabilidade

Tabela A.VI.17 resultados obtidos de homogeneidade de B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel, rota etílica)

Amostra número	Resultado 1 σ ($mN.m^{-1}$)	Resultado 2 σ ($mN.m^{-1}$)	Resultado 3 σ ($mN.m^{-1}$)	Resultado 4 σ ($mN.m^{-1}$)
G06	29,39	29,30	29,39	29,39
G07	29,30	29,30	29,30	29,30
G21	29,39	29,39	29,30	29,39
G03	29,39	29,39	29,30	29,39
G13	29,11	29,20	29,20	29,20
G04	29,30	29,30	29,30	29,30

Tabela A.VI.18 resultados obtidos de estabilidade de B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel, rota etílica) a 4 °C

dia	Amostra número	Medição 1 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 2 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 3 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 4 σ ($mN.m^{-1}$)
0	G 15	29,11	29,11	29,11	29,11
7	G 14	29,20	29,20	29,20	29,30
14	G 16	29,30	29,30	29,30	29,30
31	G 12	29,20	29,20	29,20	29,30
61	G 10	29,30	29,30	29,30	29,20
92	G 01	29,20	29,20	29,30	29,30

Tabela A.VI.19 resultados obtidos de estabilidade de B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel, rota etílica) a 45 °C

dia	Amostra número	Medição 1 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 2 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 3 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 4 σ ($mN.m^{-1}$)
0	G05	29,20	29,20	29,20	29,20
7	G02	29,20	29,20	29,20	29,20
14	G22	29,30	29,30	29,39	29,39
31	G09	29,30	29,30	29,30	29,30
61	G08	29,30	29,30	29,39	29,39
92	G23	29,11	29,11	29,11	29,11

Tabela A.VI.20 resultados obtidos de estabilidade de B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel, rota etílica) a 20 °C

dia	Amostra número	Medição 1 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 2 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 3 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 4 σ ($mN.m^{-1}$)
0	G19	29,30	29,30	29,30	29,39
7	G18	29,39	29,39	29,30	29,39
17	G07	29,20	29,20	29,20	29,20
30	G20	29,30	29,30	29,30	29,30
63	G11	29,20	29,30	29,30	29,30
103	G03	29,20	29,30	29,30	29,30

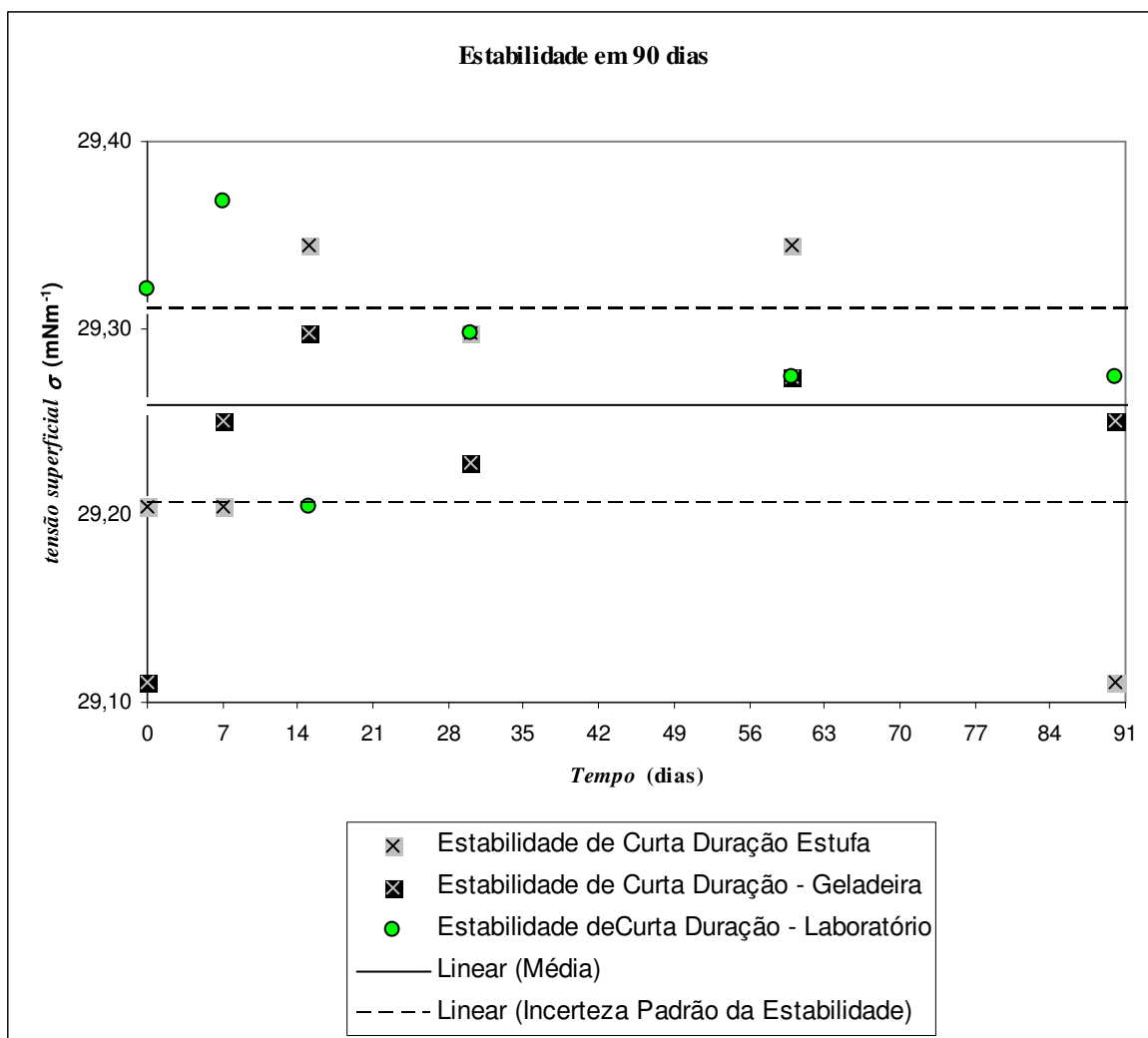


Figura VI.15: Resultados de estabilidade de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino B100 a 20 °C

A tabela A.VI.21 mostra todos os resultados de massa específica, mostrando que este material é um bom candidato para ser utilizado como controle de qualidade de medições de massa específica.

A figura A.VI.16 mostra um estudo extra realizado com uma amostra de B100, que ficou aberta durante 90 dias. Pode-se observar que, mesmo sofrendo influência do meio ambiente, a variação de tensão superficial pouco é notada, mantendo-se dentro das linhas-limite de incerteza expandida.

Por fim, a tabela A.VI.22 mostra todos os resultados.

Tabela VI.21: Resumo dos resultados de tensão superficial feitos a 20 °C para B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel)

	Valores médios <i>mNm⁻¹</i>	Incerteza Padrão <i>mNm⁻¹</i>	Incerteza de medição
homogeneidade	29,31	0,24	0,83 %
estabilidade	29,26	0,18	0,61 %
caracterização	29,23	0,17	0,58 %
	Average value <i>mNm⁻¹</i>	Incerteza Padrão Combinada (u) <i>mNm⁻¹</i>	Incerteza de medição
Valor declarado	29,27	0,39	1,30 %

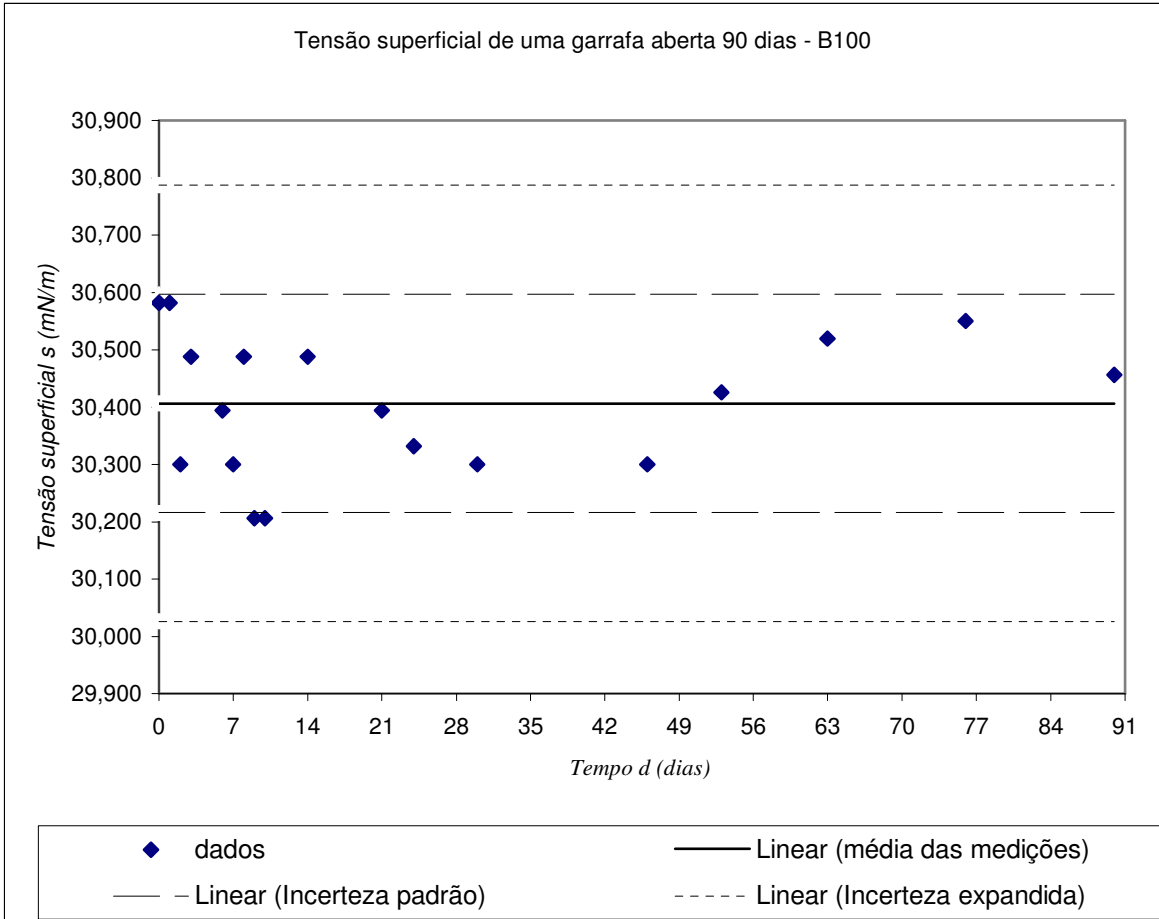


Figura VI.16: Estudo realizado com uma amostra aberta de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C

Tabela VI.22: Todos os resultados de tensão superficial de B50 medidos a 20 °C

	tensão superficial σ $mN.m^{-1}$
Caracterização	29,16
Caracterização	29,30
Homogeneidade	29,18
Homogeneidade	29,30
Homogeneidade	29,37
Homogeneidade	29,30
Homogeneidade	29,37
Homogeneidade	29,37
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	29,27
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	29,27
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	29,30
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	29,20
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	29,37
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	29,32
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	29,25
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	29,27
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	29,23
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	29,30
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	29,25
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	29,11
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	29,11
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	29,34
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	29,30
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	29,34
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	29,20
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	29,20
média	29,27
média de estabilidade	29,26
média da homogeneidade	29,31
media da caracterização	29,23

A.VI.6.1 Modelos Matemáticos Aplicados à Tensão Superficial de B50 (biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol)

São estudados neste anexo os modelos de Vogel, ASTM (Walther-Ubbelohde) e linear para o biodiesel B50. A tabela A.VI.13 mostra os modelos matemáticos e as tabelas A.VI.14, A.VI.15 e A.VI.16 mostram a comparação entre os resultados linear, de Vogel e ASTM. São comparados os erros percentuais relativos entre as equações experimental (onde medida) e as demais. Nas temperaturas intermediárias, compara-se o modelo linear (precisão simples) com o de Vogel e ASTM, considerando-se, diferentemente do estudo de B100, o modelo de Vogel o como o mais próximo do real na faixa estudada.

Tabela A.VI.13 Modelos matemáticos utilizados para tensão superficial em mN.m⁻¹

Linear	
OD	$\sigma = -0,05708884 \cdot T + 29,22295665$
B100	$\sigma = -0,08331571 \cdot T + 30,95085080$
B50	$\sigma = -0,08646583 \cdot T + 32,23438945$
Vogel	
OD	$\sigma = e^{2,9930} \cdot e^{\frac{49,3640}{T+123,9030}}$
B100	$\sigma = e^{2,3311} \cdot e^{\frac{381,5994}{T+330,8038}}$
B50	$\sigma = e^{3,5768} \cdot e^{\frac{18,0766}{T-109,6488}}$
ASTM (Walther-Ubbelohde)	
OD	$\sigma = \left(\text{EXP} \left(\text{EXP} \left(2,2640 - (-0,1852 \cdot \ln(273,15 + T)) \right) \right) \right) - 0,7$
B100	$\sigma = \left(\text{EXP} \left(\text{EXP} \left(2,6815 - (-0,2545 \cdot \ln(273,15 + T)) \right) \right) \right) - 0,7$
B50	$\sigma = \left(\text{EXP} \left(\text{EXP} \left(2,2665 - (-0,2540 \cdot \ln(273,15 + T)) \right) \right) \right) - 0,7$

Tabela A.VI.14 Resultados de caracterização de Óleo Diesel

T ($^{\circ}C$)	Linear σ ($mN.m^{-1}$)	ASTM σ ($mN.m^{-1}$)	Vogel σ ($mN.m^{-1}$)	Experimental σ ($mN.m^{-1}$)	% erro linear	% erro ASTM
20,0	28,08	28,11	28,11	28,108	0,096	0,000
21,0	28,02	28,05	28,04	-	0,063	0,020
22,0	27,97	27,99	27,98	-	0,033	0,037
23,0	27,91	27,93	27,91	-	0,007	0,052
24,0	27,85	27,87	27,85	-	0,015	0,064
25,0	27,80	27,81	27,79	27,79	0,034	0,075
26,0	27,74	27,75	27,72	-	0,049	0,083
27,0	27,68	27,69	27,66	-	0,062	0,089
28,0	27,62	27,63	27,60	-	0,071	0,093
29,0	27,57	27,57	27,55	-	0,076	0,095
30,0	27,51	27,51	27,49	27,46	0,167	0,184
31,0	27,45	27,46	27,43	-	0,078	0,094
32,0	27,40	27,40	27,38	-	0,074	0,090
33,0	27,34	27,34	27,32	-	0,068	0,085
34,0	27,28	27,29	27,27	-	0,058	0,078
35,0	27,22	27,23	27,21	27,24	0,045	0,069
36,0	27,17	27,18	27,16	-	0,029	0,058
37,0	27,11	27,12	27,11	-	0,011	0,046
38,0	27,05	27,07	27,06	-	0,010	0,032
39,0	27,00	27,01	27,01	-	0,035	0,017
40,0	26,94	26,96	26,96	26,964	0,061	0,000

Tabela A.VI.15 Resultados de caracterização de tensão superficial de B100 (biodiesel de sebo bovino – rota etílica)

T ($^{\circ}C$)	Linear σ ($mN.m^{-1}$)	ASTM σ ($mN.m^{-1}$)	Vogel σ ($mN.m^{-1}$)	Experimental σ ($mN.m^{-1}$)	% erro linear	% erro ASTM
20,0	30,76	30,82	30,82	30,53	0,097	0,000
21,0	30,68	30,72	30,73	-	0,071	0,004
22,0	30,59	30,63	30,63	-	0,049	0,008
23,0	30,51	30,53	30,53	-	0,028	0,011
24,0	30,42	30,44	30,44	-	0,011	0,014
25,0	30,33	30,35	30,35	30,07	0,004	0,016
26,0	30,25	30,26	30,25	-	0,017	0,018
27,0	30,16	30,17	30,16	-	0,027	0,020
28,0	30,07	30,08	30,07	-	0,035	0,021
29,0	29,99	29,99	29,98	-	0,040	0,021
30,0	29,90	29,90	29,89	29,57	0,043	0,022
31,0	29,81	29,81	29,80	-	0,043	0,021
32,0	29,73	29,72	29,71	-	0,041	0,021
33,0	29,64	29,63	29,63	-	0,036	0,019
34,0	29,55	29,55	29,54	-	0,029	0,018
35,0	29,47	29,46	29,46	29,23	0,019	0,016
36,0	29,38	29,38	29,37	-	0,007	0,014
37,0	29,29	29,29	29,29	-	0,008	0,011
38,0	29,21	29,21	29,20	-	0,024	0,008
39,0	29,12	29,12	29,12	-	0,044	0,004
40,0	29,04	29,04	29,04	28,79	0,066	0,000

Tabela A.VI.16 Resultados de caracterização de tensão superficial de B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel – rota etílica)

T ($^{\circ}C$)	Linear σ ($mN.m^{-1}$)	ASTM σ ($mN.m^{-1}$)	Vogel σ ($mN.m^{-1}$)	Experimental σ ($mN.m^{-1}$)	% erro linear	% erro ASTM
20,0	28,08	28,11	28,11	29,23	0,096	0,000
21,0	28,02	28,05	28,04	-	0,063	0,020
22,0	27,97	27,99	27,98	-	0,033	0,037
23,0	27,91	27,93	27,91	-	0,007	0,052
24,0	27,85	27,87	27,85	-	0,015	0,064
25,0	27,80	27,81	27,79	28,88	0,034	0,075
26,0	27,74	27,75	27,72	-	0,049	0,083
27,0	27,68	27,69	27,66	-	0,062	0,089
28,0	27,62	27,63	27,60	-	0,071	0,093
29,0	27,57	27,57	27,55	-	0,076	0,095
30,0	27,51	27,51	27,49	28,56	0,167	0,184
31,0	27,45	27,46	27,43	-	0,078	0,094
32,0	27,40	27,40	27,38	-	0,074	0,090
33,0	27,34	27,34	27,32	-	0,068	0,085
34,0	27,28	27,29	27,27	-	0,058	0,078
35,0	27,22	27,23	27,21	28,00	0,045	0,069
36,0	27,17	27,18	27,16	-	0,029	0,058
37,0	27,11	27,12	27,11	-	0,011	0,046
38,0	27,05	27,07	27,06	-	0,010	0,032
39,0	27,00	27,01	27,01	-	0,035	0,017
40,0	26,94	26,96	26,96	27,58	0,061	0,000

Conclui-se que os três modelos podem ser utilizados.

A.VI.6.2 Homogeneidade e Estabilidade de tensão superficial de B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel, rota etílica)

A tabela A.VI.17 mostra os resultados obtidos de B-50. Com eles, foi calculada a homogeneidade. As amostras de caracterização e a primeira amostra de estudo clássico

foram somadas às três escolhidas para homogeneidade. Este ato não é correto pela Iso Guide 35. Foi feito por já se saber, pela experiência obtida na análise de B100, que OD e B100, se fechados, são estáveis. As tabelas A.VI.18, A.VI.19 e A.VI.20 mostram todos os dados obtidos para os ensaios de 4 °C, 20 °C e 40 °C. A figura A.VI.15 mostra todos os resultados de estabilidade

Tabela A.VI.17 resultados obtidos de homogeneidade de B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel, rota etílica)

Amostra número	Resultado 1 σ ($mN.m^{-1}$)	Resultado 2 σ ($mN.m^{-1}$)	Resultado 3 σ ($mN.m^{-1}$)	Resultado 4 σ ($mN.m^{-1}$)
G06	29,39	29,30	29,39	29,39
G07	29,30	29,30	29,30	29,30
G21	29,39	29,39	29,30	29,39
G03	29,39	29,39	29,30	29,39
G13	29,11	29,20	29,20	29,20
G04	29,30	29,30	29,30	29,30

Tabela A.VI.18 resultados obtidos de estabilidade de B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel, rota etílica) a 4 °C

dia	Amostra número	Medição 1 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 2 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 3 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 4 σ ($mN.m^{-1}$)
0	G 15	29,11	29,11	29,11	29,11
7	G 14	29,20	29,20	29,20	29,30
14	G 16	29,30	29,30	29,30	29,30
31	G 12	29,20	29,20	29,20	29,30
61	G 10	29,30	29,30	29,30	29,20
92	G 01	29,20	29,20	29,30	29,30

Tabela A.VI.19 resultados obtidos de estabilidade de B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel, rota etílica) a 45 °C

dia	Amostra número	Medição 1 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 2 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 3 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 4 σ ($mN.m^{-1}$)
0	G05	29,20	29,20	29,20	29,20
7	G02	29,20	29,20	29,20	29,20
14	G22	29,30	29,30	29,39	29,39
31	G09	29,30	29,30	29,30	29,30
61	G08	29,30	29,30	29,39	29,39
92	G23	29,11	29,11	29,11	29,11

Tabela A.VI.20 resultados obtidos de estabilidade de B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel, rota etílica) a 20 °C

dia	Amostra número	Medição 1 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 2 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 3 σ ($mN.m^{-1}$)	Medição 4 σ ($mN.m^{-1}$)
0	G19	29,30	29,30	29,30	29,39
7	G18	29,39	29,39	29,30	29,39
17	G07	29,20	29,20	29,20	29,20
30	G20	29,30	29,30	29,30	29,30
63	G11	29,20	29,30	29,30	29,30
103	G03	29,20	29,30	29,30	29,30

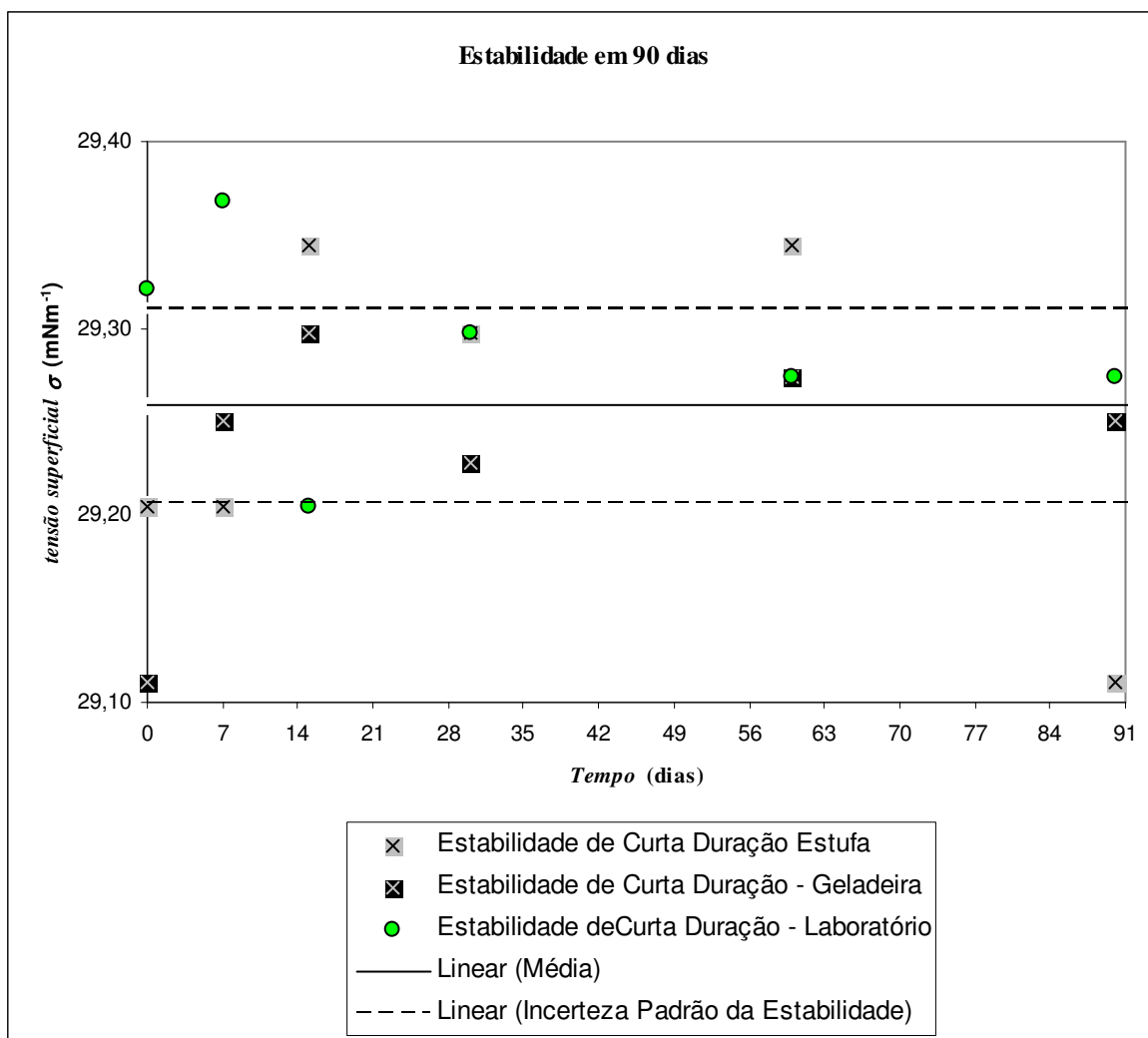


Figura VI.15: Resultados de estabilidade de tensão superficial de biodiesel de sebo bovino B100 a 20 °C

A tabela A.VI.21 mostra todos os resultados de massa específica, mostrando que este material é um bom candidato para ser utilizado como controle de qualidade de medições de massa específica.

A figura A.VI.16 mostra um estudo extra realizado com uma amostra de B100, que ficou aberta durante 90 dias. Pode-se observar que, mesmo sofrendo influência do meio ambiente, a variação de tensão superficial pouco é notada, mantendo-se dentro das linhas-limite de incerteza expandida.

Por fim, a tabela A.VI.22 mostra todos os resultados.

Tabela VI.21: Resumo dos resultados de tensão superficial feitos a 20 °C para B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel)

	Valores médios <i>mNm⁻¹</i>	Incerteza Padrão <i>mNm⁻¹</i>	Incerteza de medição
homogeneidade	29,31	0,24	0,83 %
estabilidade	29,26	0,18	0,61 %
caracterização	29,23	0,17	0,58 %
	Average value <i>mNm⁻¹</i>	Incerteza Padrão Combinada (u) <i>mNm⁻¹</i>	Incerteza de medição
Valor declarado	29,27	0,39	1,30 %

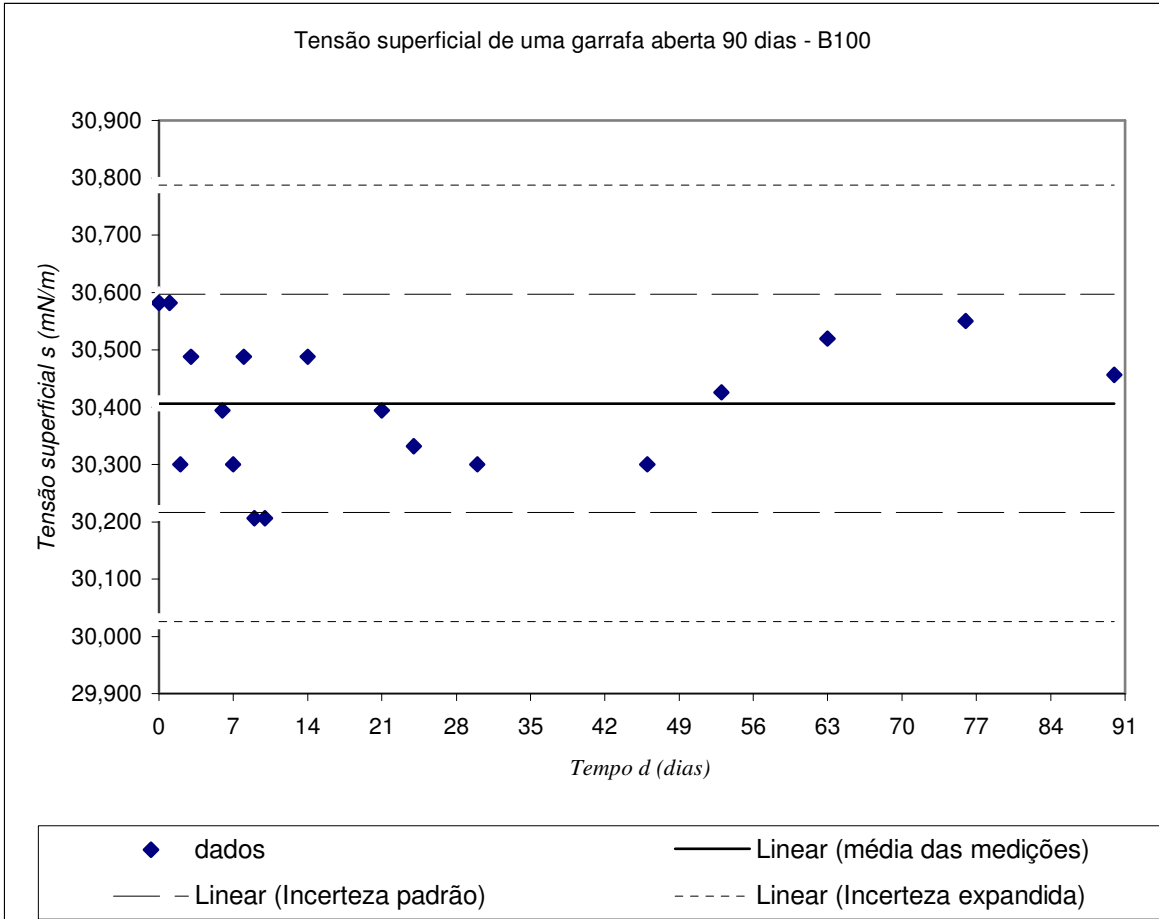


Figura VI.16: Estudo realizado com uma amostra aberta de biodiesel de sebo bovino transesterificado com etanol, a 20 °C

Tabela VI.22: Todos os resultados de tensão superficial de B50 medidos a 20 °C

	tensão superficial σ $mN.m^{-1}$
Caracterização	29,16
Caracterização	29,30
Homogeneidade	29,18
Homogeneidade	29,30
Homogeneidade	29,37
Homogeneidade	29,30
Homogeneidade	29,37
Homogeneidade	29,37
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	29,27
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	29,27
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	29,30
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	29,20
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	29,37
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	29,32
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	29,25
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	29,27
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	29,23
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	29,30
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	29,25
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	29,11
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	29,11
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	29,34
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	29,30
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	29,34
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	29,20
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	29,20
média	29,27
média de estabilidade	29,26
média da homogeneidade	29,31
media da caracterização	29,23

A.VI.7.1 Caracterização de Viscosidade

A tabela A.VI.23 mostra os resultados de caracterização de massa específica entre 20 °C e 40 °C para B100 (100% de biodiesel de sebo bovino, rota etílica) , B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel) e óleo diesel (OD). Com os resultados de OD e B100 foram encontrados valores de B50 utilizando-se a equação de Refutas. Depois, foram comparados os resultados teóricos e práticos, e obtido o erro percentual relativo. Os resultados de óleo diesel e B100 foram medidos em um viscosímetro capilar. Todos os resultados de B50 foram medidos com um viscosímetro digital, do tipo SVM 3000, rastreado ao viscosímetro capilar.

Tabela A.VI.23 Resultados de caracterização de viscosidade de B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel)

	Viscosidade				
	$\frac{V}{mm^2 \cdot s^{-1}}$				
T (°C)	diesel	B100	B50 Refutas	B50 experimental	Erro percentual relativo (%)
20	5,2546	8,2801	6,5388	6,6391	1,51
25	4,6055	7,2223	5,7173	5,8111	1,61
30	4,0711	6,3586	5,0436	5,1255	1,60
40	3,2522	5,0252	4,0080	4,0868	1,79

A.VI.7.2 Modelos Matemáticos de Viscosidade de B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel)

A tabela A.VI.24 mostra os modelos matemáticos e as tabelas A.VI.25, A.VI.26 e A.VI.27 mostram a comparação entre os resultados polinomial de terceiro grau, ASTM (Walther-Ubbelohde) e de Vogel. Observe que, como o equipamento possui exatidão inferior à de um viscosímetro capilar, os resultados são expressos com “somente” três casas decimais. Com esta exatidão, todos os modelos funcionam muito bem, comprovando novamente o bom desempenho da equação polinomial de terceiro grau para biodieseis e seus *blendings*.

Foi utilizada precisão simples na elaboração da curva polinomial de terceiro grau. Os resultados finais, como mencionado acima, são truncados para três casas decimais, para se analisar o quão próximos estão os modelos dos resultados experimentais encontrados.

Tabela A.VI.24 Modelos matemáticos utilizados para viscosidade em $mm^2 \cdot s^{-1}$

Polinomial de Terceiro Grau	
OD	$\nu = -0,00002822 \cdot T^3 + 0,00436940 \cdot T^2 - 0,28327478 \cdot T + 9,39794026$
B100	$\nu = -0,00004973 \cdot T^3 + 0,00744404 \cdot T^2 - 0,47014657 \cdot T + 15,10268663$
B50	$\nu = -0,00003180 \cdot T^3 + 0,00523753 \cdot T^2 - 0,35280689 \cdot T + 11,85464241$
Vogel	
OD	$\nu = e^{-2,3246} \cdot e^{\frac{581,8890}{T+126,0669}}$
B100	$\nu = e^{-2,2120} \cdot e^{\frac{662,9262}{T+133,2466}}$
B50	$\nu = e^{-2,1870} \cdot e^{\frac{604,4085}{T+128,1421}}$
ASTM	
OD	$\nu = \left(\text{EXP} \left(\text{EXP} \left(23,046 - (-3,955 \cdot \ln(273,15 + T)) \right) \right) \right) - 0,7$
B100	$\nu = \left(\text{EXP} \left(\text{EXP} \left(20,540 - (-3,477 \cdot \ln(273,15 + T)) \right) \right) \right) - 0,7$
B50	$\nu = \left(\text{EXP} \left(\text{EXP} \left(21,464 - (-3,657 \cdot \ln(273,15 + T)) \right) \right) \right) - 0,7$

Aplicando-se os modelos acima, são elaboradas as tabelas A.VI.25, A.VI.26 e A.VI.27.

Tabela A.VI.25: Modelos Matemáticos para Óleo Diesel

T ($^{\circ}C$)	Vogel $mm^2 \cdot s^{-1}$	ASTM $mm^2 \cdot s^{-1}$	3 ^o Grau $mm^2 \cdot s^{-1}$
20	5,255	5,255	5,254
21	5,114	5,114	5,115
22	4,979	4,979	4,980
23	4,850	4,850	4,851
24	4,725	4,725	4,726
25	4,606	4,605	4,606
26	4,490	4,490	4,491
27	4,379	4,379	4,379
28	4,273	4,273	4,272
29	4,170	4,170	4,169
30	4,071	4,071	4,070
31	3,975	3,975	3,975
32	3,883	3,883	3,883
33	3,794	3,794	3,794
34	3,709	3,709	3,709
35	3,626	3,626	3,626
36	3,546	3,546	3,546
37	3,469	3,469	3,469
38	3,394	3,394	3,395
39	3,322	3,322	3,322
40	3,252	3,252	3,252

Tabela A.VI.26: Modelos Matemáticos para B100 (100% de biodiesel de sebo, rota etílica)

T ($^{\circ}C$)	Vogel $mm^2 \cdot s^{-1}$	ASTM $mm^2 \cdot s^{-1}$	3 ^o Grau $mm^2 \cdot s^{-1}$
20	8,280	8,280	8,280
21	8,051	8,051	8,052
22	7,831	7,831	7,833
23	7,620	7,620	7,622
24	7,417	7,417	7,419
25	7,222	7,222	7,225
26	7,035	7,034	7,037
27	6,854	6,854	6,857
28	6,681	6,680	6,683
29	6,514	6,513	6,516
30	6,353	6,352	6,355
31	6,197	6,197	6,200
32	6,048	6,048	6,051
33	5,904	5,903	5,907
34	5,765	5,764	5,768
35	5,630	5,630	5,634
36	5,501	5,501	5,505
37	5,376	5,376	5,379
38	5,255	5,255	5,258
39	5,138	5,138	5,139
40	5,025	5,025	5,025

Tabela A.VI.27: Modelos Matemáticos para B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel)

T ($^{\circ}C$)	Vogel $mm^2 \cdot s^{-1}$	ASTM $mm^2 \cdot s^{-1}$	3 ^o Grau $mm^2 \cdot s^{-1}$
20	6,639	6,639	6,639
21	6,460	6,460	6,461
22	6,288	6,289	6,289
23	6,123	6,124	6,124
24	5,964	5,965	5,964
25	5,811	5,812	5,811
26	5,664	5,666	5,663
27	5,523	5,524	5,521
28	5,387	5,388	5,384
29	5,256	5,257	5,252
30	5,130	5,131	5,126
31	5,008	5,009	5,003
32	4,891	4,892	4,886
33	4,777	4,779	4,773
34	4,668	4,669	4,664
35	4,563	4,564	4,559
36	4,461	4,462	4,458
37	4,363	4,363	4,360
38	4,268	4,268	4,266
39	4,176	4,176	4,175
40	4,087	4,087	4,087

Conclui-se que os três modelos podem ser utilizados.

A.VI.7.2 Homogeneidade e Estabilidade de B50

A tabela A.VI.28 mostra os resultados obtidos de B-50. Com eles, foi calculada a homogeneidade. As amostras de caracterização e a primeira amostra de estudo clássico foram somadas às três escolhidas para homogeneidade. Este ato não é recomendado pela Iso Guide 35. Foi feito por já se saber, pela experiência obtida na análise de B100, que OD e B100, se fechados, são estáveis. As tabelas A.VI.29, A.VI.30 e A.VI.31 mostram todos os dados obtidos para os ensaios de 4 °C, 20 °C e 40 °C. Todos os resultados são mostrados na

figura A.VI.15 e na tabela A.VI.33. A tabela A.VI.32 mostra todos os resultados de estabilidade.

Tabela A.VI.28 resultados obtidos de homogeneidade de B50

Amostra número	Resultado 1 $mm^2 \cdot s^{-1}$	Resultado 2 $mm^2 \cdot s^{-1}$	Resultado 3 $mm^2 \cdot s^{-1}$	Resultado 4 $mm^2 \cdot s^{-1}$
G06	4,086	4,085	4,087	4,087
G07	4,082	4,083	4,083	4,084
G21	4,084	4,084	4,082	4,085
G03	4,081	4,084	4,083	4,083
G13	4,086	4,087	4,086	4,087
G04	4,087	4,087	4,087	4,087

Tabela A.VI.29 resultados obtidos de estabilidade de viscosidade de B50 a 4 °C

dia	Amostra número	Medição 1 $mm^2 \cdot s^{-1}$	Medição 2 $mm^2 \cdot s^{-1}$	Medição 3 $mm^2 \cdot s^{-1}$	Medição 4 $mm^2 \cdot s^{-1}$
103	G 16	4,086	4,087	4,085	4,086
60	G 15	4,084	4,085	4,085	4,087
45	G 14	4,089	4,087	4,088	4,087
30	G 12	4,089	4,088	4,087	4,088
14	G 10	4,086	4,090	4,087	4,088
0	G 01	4,086	4,089	4,087	4,085

Tabela A.VI.30 resultados obtidos de estabilidade de viscosidade de B50 a 45 °C

dia	Amostra número	Medição 1 $mm^2 \cdot s^{-1}$	Medição 2 $mm^2 \cdot s^{-1}$	Medição 3 $mm^2 \cdot s^{-1}$	Medição 4 $mm^2 \cdot s^{-1}$
103	G05	4,084	4,085	4,087	4,085
60	G02	4,086	4,087	4,088	4,088
45	G22	4,084	4,088	4,085	4,085
30	G09	4,083	4,084	4,086	4,084
14	G08	4,089	4,089	4,090	4,090
0	G23	4,080	4,084	4,081	4,082

Tabela A.VI.31 resultados obtidos de estabilidade de viscosidade de B50 a 20 °C

dia	Amostra número	Medição 1 $mm^2 \cdot s^{-1}$	Medição 2 $mm^2 \cdot s^{-1}$	Medição 3 $mm^2 \cdot s^{-1}$	Medição 4 $mm^2 \cdot s^{-1}$
0	G19	4,085	4,083	4,084	4,086
7	G18	4,085	4,087	4,084	4,086
17	G07	4,084	4,086	4,083	4,084
31	G20	4,087	4,085	4,087	4,086
67	G11	4,087	4,086	4,087	4,085
106	G03	4,087	4,086	4,089	4,087

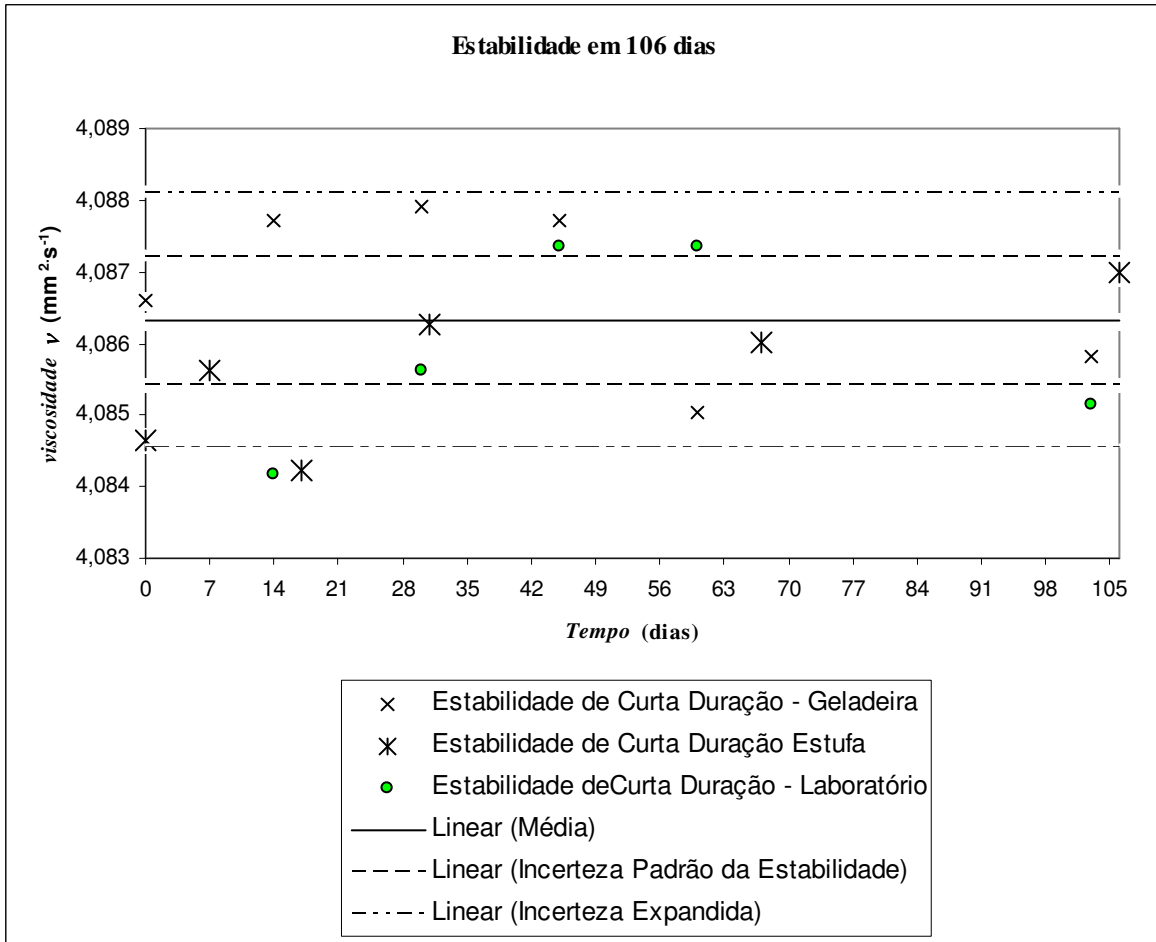


Figura A.VI.15: Resultados de estabilidade de viscosidade B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel) a 20 °C

Tabela A.VI.32: Resumo dos resultados de viscosidade feitos a 40 °C para B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel)

	Valores médios mm^2s^{-1}	Incerteza Padrão mm^2s^{-1}	Incerteza de medição %
homogeneidade	4,085	0,002	0,02
estabilidade	4,086	0,001	0,05
caracterização	4,087	0,006	0,15
	Average value mm^2s^{-1}	Incerteza Padrão Combinada (u) mm^2s^{-1}	Incerteza de medição %
Valor declarado	4,086	0,013	0,31

Tabela A.VI.33: Todos os resultados de viscosidade medidos a 40 °C para B50 (50% de biodiesel de sebo bovino e 50 % de óleo diesel)

	Viscosidade ν ($mm^2 \cdot cm^{-1}$)
Caracterização	4,086
Caracterização	4,087
Homogeneidade	4,086
Homogeneidade	4,083
Homogeneidade	4,084
Homogeneidade	4,083
Homogeneidade	4,086
Homogeneidade	4,087
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	4,085
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	4,086
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	4,084
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	4,086
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	4,086
Estabilidade de Curta Duração - 20 °C	4,087
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	4,086
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	4,085
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	4,088
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	4,088
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	4,088
Estabilidade de Curta Duração - 4 °C	4,087
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	4,085
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	4,087
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	4,087
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	4,086
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	4,084
Estabilidade de Curta Duração - 40 °C	4,090
média	4,086
média de estabilidade	4,086
média da homogeneidade	4,085
media da caracterização	4,087

APÊNDICE VII

MASSA ESPECÍFICA X TEMPO (AMOSTRAS ABERTAS)

A.VII Medições

Além dos estudos anteriores, foram feitos também estudos com duas amostras abertas, sendo uma de biodiesel de sebo bovino B100 transesterificado com etanol e outra com óleo diesel.

Nestes estudos, duas garrafas de 60 mL com as amostras acima foram abertas e houve medições de massa específica, sempre a 20 °C, no Laboratório de Fluidos do Inmetro.

Este estudo não é conclusivo para o armazenamento de biodiesel em tanques, uma vez que a abertura de uma garrafa do porte acima descrito difere completamente do suspiro de um tanque armazenador de combustível (é muito maior).

A análise foi feita para se observar dois aspectos:

- 1 – Se, na condição estudada, a massa específica ultrapassaria o valor permitido pelas normas internacionais (ASTM D6751-09a e EN 14214) e pela resolução ANP 7;
- 2 – Se o comportamento de variação de massa específica com relação ao tempo é linear, como considerado na ISO GUIDE 35.

A tabelas A.7.1 indica as massas específicas encontradas nos dias estudados e a figura A.7.1 ilustra este comportamento.

O que se pode inferir (não se pode concluir, pois são estudos preliminares e carecem de maior comprovação científica) é que o comportamento de variação de massa específica destes fluidos com relação ao tempo não é linear (é polinomial) e que o valor de massa específica possui uma variação desprezível no tempo estudado (cerca de 3 meses para óleo diesel e 4 para B100).

Quando os resultados são colocados na mesma ilustração (figura A.7.1), ocorre alguma dificuldade de se visualizar o comportamento não-linear. Porém, estes ficam claros quando as ilustrações são separadas (figuras A.7.2 e A.7.3).

Ainda há necessidade de mais estudos (mais medições em um espaçamento menor de dias, utilizando-se mais amostras). Não se sabe também o motivo de o óleo diesel ter a concavidade voltada para baixo e o biodiesel para cima.

Tabela A.VII.1: Resultados de massa específica de B100 e óleo diesel com relação ao tempo (amostras abertas)

Tempo (dias)	Massa específica (g.cm ⁻³)	Tempo (dias)	Massa específica (g.cm ⁻³)
0	0,86489	0	0,83099
1	0,86496	1	0,83082
2	0,86506	4	0,83111
3	0,86508	7	0,83116
6	0,86513	78	0,83194
7	0,86516	95	0,83203
8	0,86521	-	-
10	0,86519	-	-
21	0,86521	-	-
43	0,86526	-	-
50	0,86528	-	-
83	0,86539	-	-
122	0,86655	-	-

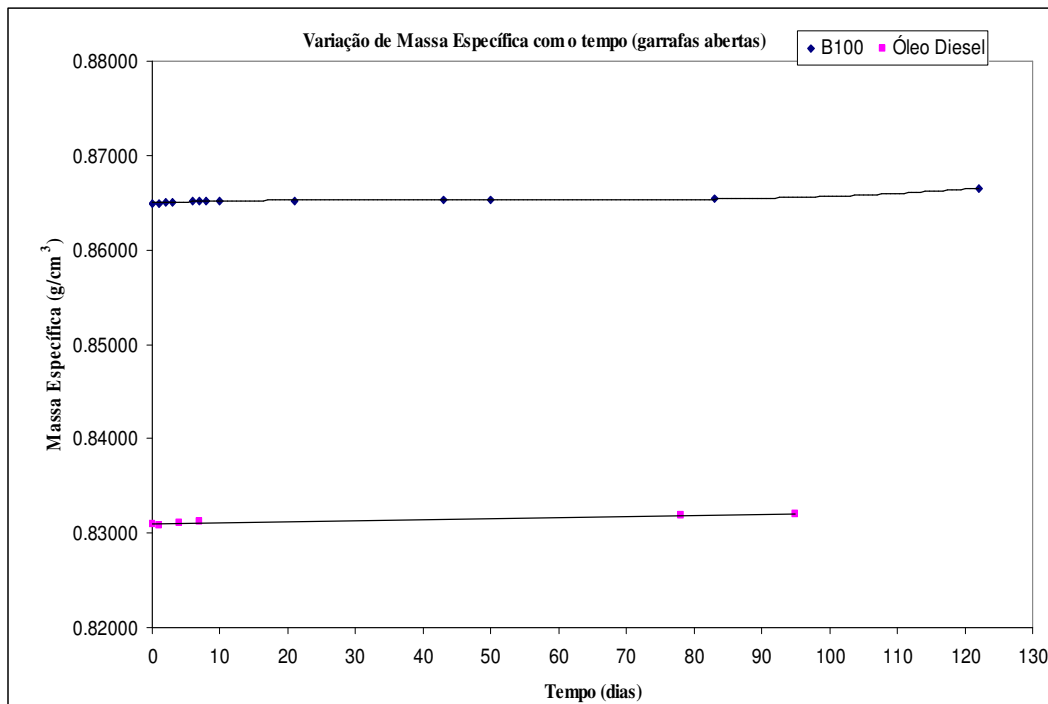


Figura A.VII.1: Resultados de massa específica de B100 e óleo diesel com relação ao tempo (amostras abertas)

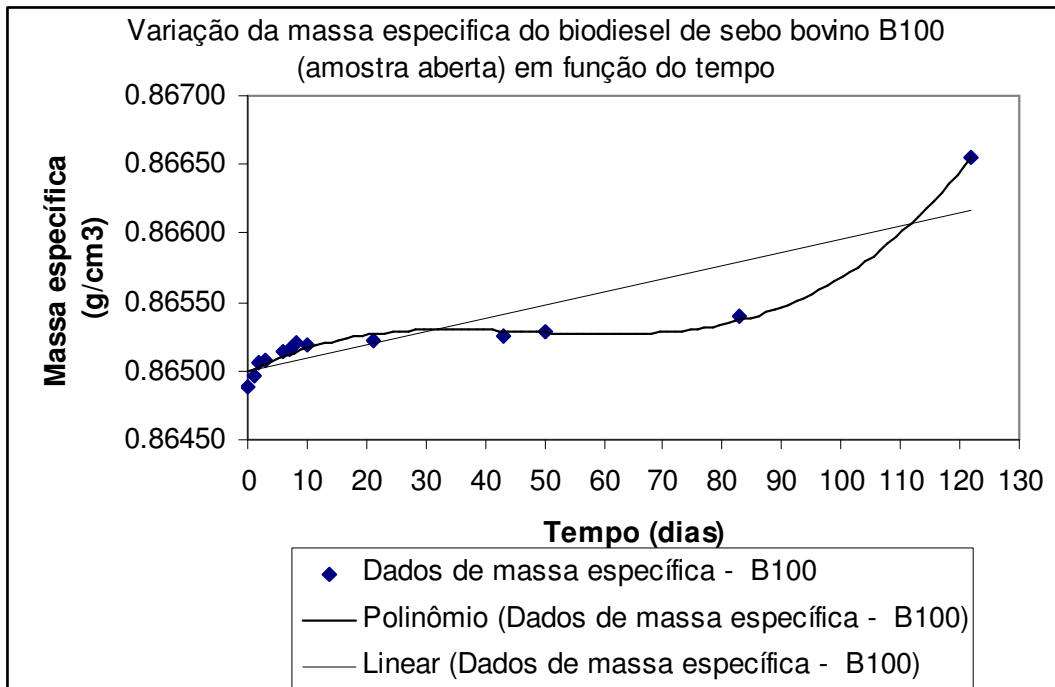


Figura A.VII.2: Resultados de massa específica de B100

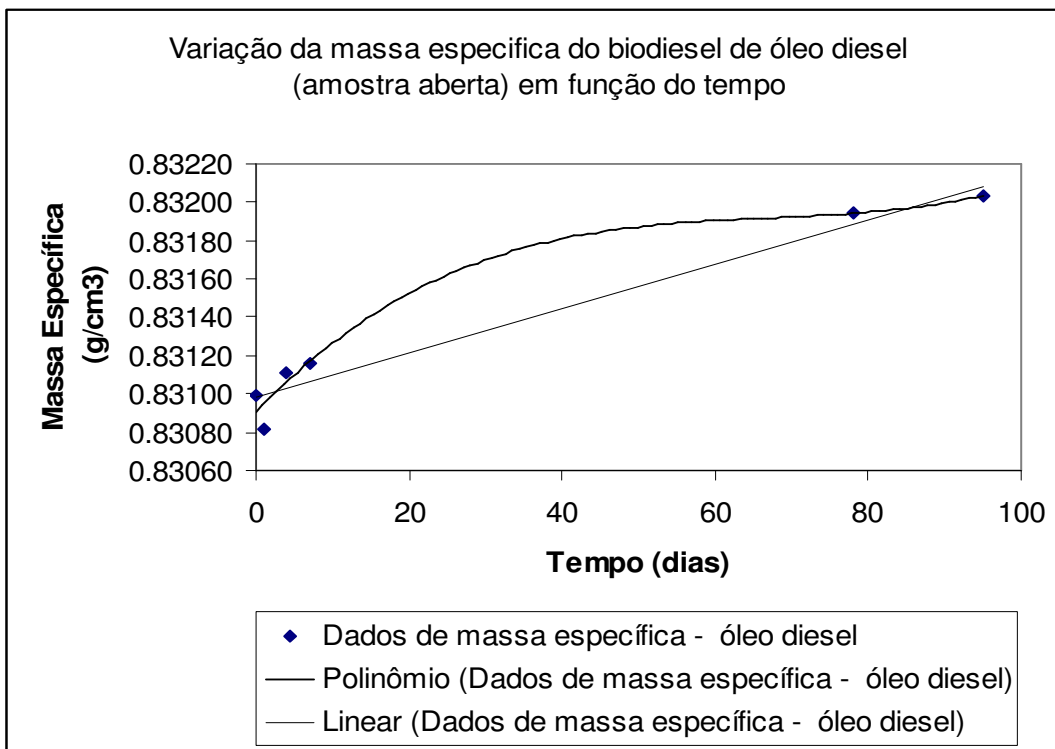


Figura A.VII.3: Resultados de massa específica de óleo diesel

APÊNDICE VIII

NORMAS, GUIAS E TERMOS METROLÓGICOS RELEVANTES

A.8 NORMAS, GUIAS E TERMOS METROLÓGICOS RELEVANTES

A parte metrológica desta tese está pautada principalmente em quatro documentos: o Vocabulário Internacional de Termos de Metrologia (VIM, 2009, 77p.), a NBR ISO/IEC 17025:2005(2005, 31p.), o Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (ISO GUM, 2005, 120p.) e a ISO Guide REMCO 35 (2006, 64p.).

A.8.1 Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (VIM)

O VIM (2009) apresenta alguns termos que são ferramentas extremamente relevantes para o melhor entendimento deste estudo. Seguem os que serão mais utilizados no decorrer desta apresentação, com alguns comentários:

A.8.1.1 Mensurando (VIM 2.3, 2009, p.15)

“Grandeza que se pretende medir”.

Os mensurandos deste estudo são massa específica, viscosidade e tensão superficial. Os mensurandos também são chamados de grandezas de saída.

A.8.1.2 Grandeza (VIM 1.1, 2009, p.2)

“Propriedade de um fenômeno, de um corpo ou de uma substância que pode ser expressa quantitativamente sob a forma de um número ou de uma referência”.

A.8.1.3 Grandeza de influência (VIM 2.52, 2009, p.30)

“Grandeza que, numa medição direta, não afeta a grandeza efetivamente medida, mas afeta a relação entre a indicação e o resultado da medição”.

O mensurando é função de várias grandezas, denominadas de grandezas de influência ou grandezas de entrada.

A.8.1.4 Valor Verdadeiro de uma grandeza (VIM 2.11, 2009, p.18)

“Valor de uma grandeza compatível com a definição de grandeza”.

A.8.1.5 Valor Convencional de uma grandeza (VIM 2.12, 2009, p.18)

“Valor atribuído a uma grandeza específica por um acordo, para um dado propósito”.

A figura 3.1 ilustra o valor convencional de uma grandeza.

Comentários acerca de valor convencional de uma grandeza: Quando se possui um instrumento ou equipamento que é considerado o padrão nacional de referência ou padrão de trabalho, isto significa dizer que os valores obtidos por eles, após as devidas correções, são considerados como sendo os corretos. Quando, por exemplo, se calibra um densímetro digital, os valores de várias amostras consideradas como padrão são medidos neste densímetro digital e, depois, no densímetro digital do Inmetro. Após estas medições terem sido feitas, elabora-se uma curva que mostra o ajuste dos resultados do equipamento calibrado ao equipamento padrão, o qual é considerado como possuidor dos valores verdadeiros convencionais. Ou seja, conclui-se que:

1 – O instrumento que faz as medições deve estar calibrado. Se ele estiver calibrado, diz-se que ele é rastreado ao padrão do Inmetro.

2 – Como as medições foram feitas nos padrões nacionais, não há necessidade de correções adicionais, a não ser as locais (gravidade local, pressão local, etc).

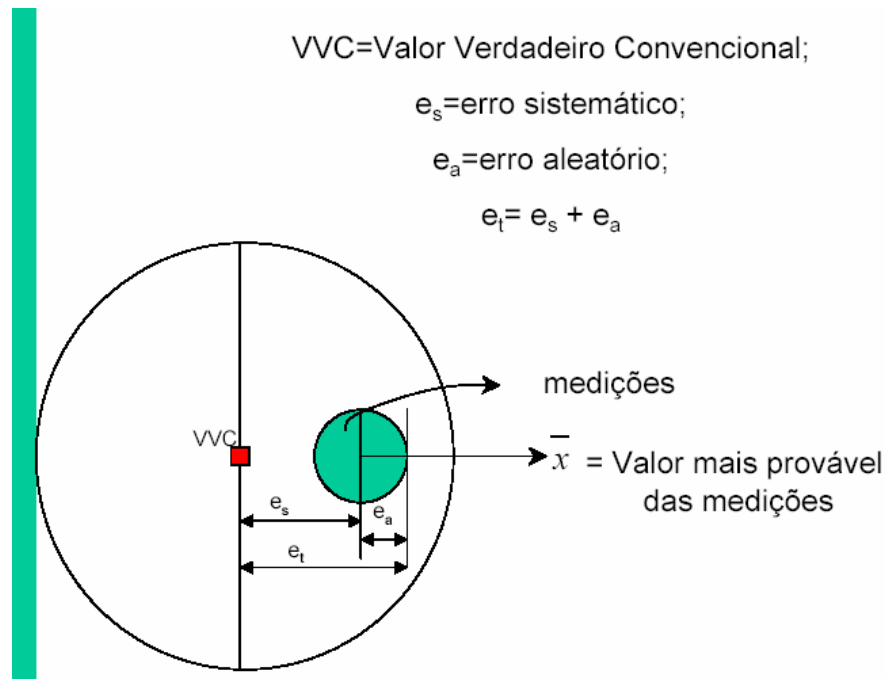


Figura A.VIII.1 Valor verdadeiro convencional (adaptado de COUTO, Paulo Roberto Guimarães, 2006)

A.8.1.6 Erro Sistemático (VIM 2.17, 2009, p.20)

“Componente do erro de medição que, em medições repetidas, permanece constante ou varia de maneira previsível”.

Exemplo de erro sistemático: ao se calibrar viscosímetros capilares ou se fazer medições de viscosidade em fluidos, os viscosímetros são colocados em banhos termostáticos e espera-se que a temperatura atinja a homogeneidade (ou seja, se o banho estiver ajustado para 40 °C, tanto o viscosímetro, quanto o fluido posto no banho, além do fluido que estiver no interior do viscosímetro devem estar a 40 °C). Para que seja considerada como homogênea a temperatura, não basta confiar no indicador do banho. Deve-se colocar um termômetro calibrado (ou quantos termômetros forem necessários) para ver a real temperatura do banho. Esse termômetro possui um certificado de calibração,

o qual indica a diferença da temperatura real para a temperatura indicada. Se esta diferença, a 40,00 °C, for de -0,03 °C, o banho deve ser posto à temperatura de 39,97 °C.

A.8.1.7 Exatidão de medição (VIM 2.13, 2009, p.19)

“Grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro do mensurando.

Observações:

- 1) Exatidão é um conceito qualitativo;
- 2) O termo precisão não deve ser utilizado como exatidão”.

A figura 3.2 facilita o discernimento entre exatidão e precisão.

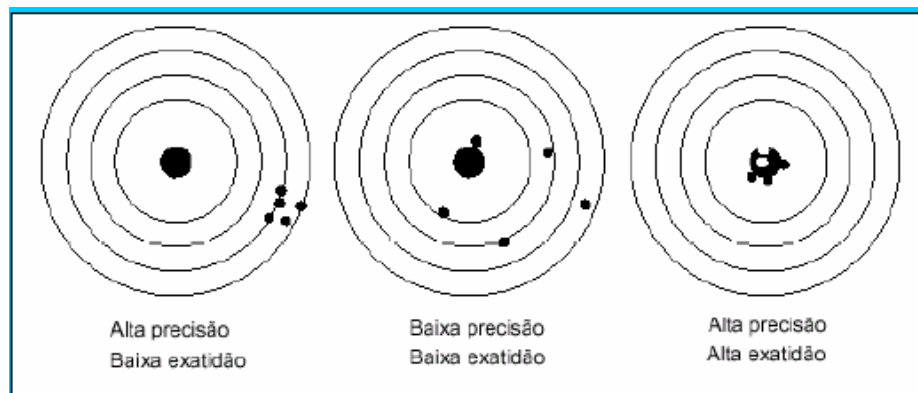


Figura A.VIII.2 Exatidão x Precisão

A.8.1.8 Condição de repetitividade (VIM 2.20, 2009, p.21)

“Conjunto de medição num conjunto de condições, as quais compreendem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo”.

Quando se utiliza este conceito, procura-se fazer com que todas as grandezas de influência sejam iguais. A rigor, repetitividade não existe, visto que é impossível, em uma medição, serem repetidas as mesmas condições. No entanto, dependendo do modelo

proposto para se fazer a medição, considera-se o resultado como repetitivo. Se, por exemplo, em uma série de medições, o operador é o mesmo, a temperatura do líquido, a temperatura ambiente, a umidade e a massa específica “não variam”(uma temperatura pode variar, de uma medição para outra, na quarta casa decimal, e o modelo utilizado “só” contemplar três casas decimais), os resultados são considerados como repetitivos.

A.8.1.9 Reprodutibilidade de medição (VIM 2.25, 2009, p.22)

“Precisão de medição conforme um conjunto de condições de reprodutibilidade”.

Exemplos: Se as medições são realizadas em dias diferentes, com temperaturas do ambiente e do objeto de estudo diferentes; se há a troca do operador; se houve a troca de instrumento utilizado para se realizar a medição.

A.8.1.10 Incerteza de medição (VIM 2.26, 2009, p.22)

“Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas”.

A incerteza do resultado de uma medição reflete a falta de conhecimento exato do valor do mensurando.

O resultado de uma medição, após correção dos efeitos sistemáticos reconhecidos, é apenas uma estimativa do valor do mensurando por causa da incerteza proveniente dos efeitos aleatórios e da correção imperfeita do resultado para efeitos sistemáticos.

As possíveis fontes de incerteza em uma medição são (COUTO, 2002):

- Definição incompleta do mensurando;
- Realização imperfeita da definição do mensurando;
- Amostragem não-representativa;

- Conhecimento inadequado dos efeitos das condições ambientais sobre a medição ou medição imperfeita das condições ambientais;
- Valores inexatos de constantes e de outros parâmetros obtidos de fontes externas

A.8.1.11 Incerteza x Tolerância

Tolerância é o erro máximo admissível em uma medição. Não deve ser confundida com a estimativa da incerteza de medição (AIBE, 2002).

A.8.2 Norma ABNT NBR ISO / IEC 17025:2005

A Norma ABNT NBR ISO / IEC 17025 é o documento que estabelece os requisitos gerais para competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração. É uma norma equivalente à ISO / IEC 17025. O termo “ABNT NBR” indica que se objetivou fazer uma tradução sem modificações da norma em inglês.

A última versão foi emitida no ano de 2005. Esta norma cita a ABNT NBR ISO 9001:2000, e deve ser utilizada no desenvolvimento de sistemas administrativos, de qualidade e técnicos que governam as operações de um laboratório. Se os laboratórios de calibração e ensaio atendem aos requisitos desta norma, isto significa que suas atividades de calibração e ensaio também atendem aos requisitos da norma acima citada.

As medições realizadas neste trabalho seguiram os requisitos desta norma. O biodiesel de sebo bovino foi medido em um laboratório que possui, entre outras características as seguintes:

- acomodações e condições ambientais que facilitam a realização correta das medições;
- métodos de ensaio e calibração apropriados;
- métodos validados;
- equipamentos adequados para a realização das medições;
- equipamentos operados por pessoal qualificado;
- equipamentos calibrados;

- as medições feitas pelo laboratório são rastreadas ao Sistema Internacional de Unidades (SI);
- detenção dos padrões nacionais de massa específica, volume, viscosidade e tensão superficial;
- competência comprovada por intermédio dos resultados obtidos em comparações com outros Institutos Nacionais de Metrologia (INM' s). Assim, os certificados emitidos pelo Inmetro têm reconhecimento nacional e internacional.

Portanto, os resultados que serão apresentados neste estudo possuem o diferencial de atender às abordagens metrológicas exigidas por esta norma.

A.8.3 Guia Para a Expressão da Incerteza de Medição (Iso Gum)

O ISO GUM (2005) descreve minuciosamente como avaliar a incerteza de medição de um valor de uma medição.

O objetivo da criação deste guia foi a criação de um procedimento que fosse internacionalmente aceito quando fosse expressada a estimativa da incerteza de medição e também para combinar os componentes individuais de incerteza em uma única incerteza total.

Neste guia são mostrados como se avalia a incerteza de medição (como se faz a modelagem de uma medição, como se avaliam incertezas do tipo A e do tipo B, o que são distribuições normal, retangular e triangular), como se determina a incerteza combinada, como se determina a incerteza expandida e como se relata a estimativa da incerteza de medição.

Além disso, ele possui alguns anexos relevantes: recomendações do Grupo de Trabalho do Comitê Internacional de Pesos e Medidas (CIPM), termos metrológicos gerais (VIM), termos e conceitos estatísticos básicos, valor “verdadeiro”, erro e incerteza e outros.

A.8.4 ISO GUIDE 35 – Reference Materials- General and Statistical Principles For Certification

O “GUIDE 35” foi elaborado pela ISO/REMCO em 1989 e já está em sua terceira edição, de 2006.

O Comitê de Materiais de Referência (Committee on Reference Materials – REMCO) da Organização Internacional de Padronização (International Organization Standardization - ISO) foi criado em 1975, com o objetivo de promover a criação de materiais de referência certificados e também de harmonizar os procedimentos e as aplicações dos já existentes. Alguns afazeres deste comitê são (ISO REMCO 2000):

- Estabelecer definições, categorias, níveis e a classificação de materiais de referência a serem usados pela ISO;
- Determinar a estrutura dos materiais de referência
- Preparar guias para comitês técnicos referenciar os materiais de referência nos documentos da ISO;
- Propor, quando necessário, ações para a criação de materiais de referência requeridos pela ISO.

Este guia fornece modelos para caracterização, homogeneidade, estabilidade e ensaios de candidatos a Materiais de Referência Certificados (MRC's). De certo modo, este guia pode ser visto como um complemento do Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (ISO GUM, 2005), considerando as peculiaridades dos produtores de MRC's. Faz referência ao ISO GUM e, de certa forma, se liga a ele, pois fornece orientação em relação à inclusão de incertezas (COUTO, 2002) devido à homogeneidade da batelada, instabilidade dos MRC's dos valores de propriedades e a determinação da contribuição destas incertezas.

Este guia foi desenvolvido para apoiar as melhores práticas na produção e certificação de materiais de referência.

Deste guia, foram aproveitadas algumas idéias para a preparação das amostras e aplicadas na preparação de amostras de biodiesel de sebo bovino, bem como os estudos de homogeneidade e de estabilidade.

Além disso, este guia define o que são os estudos do tipo isócrono e do tipo clássico, que foram utilizados para as medições dos três parâmetros estudados: massa específica, viscosidade e tensão superficial.

Existem dois formatos para estudos de estabilidade, o Estudo Clássico e o Estudo Isócrono. O Estudo Clássico prioriza a reprodutibilidade. As amostras são preparadas ao mesmo tempo, mas medidas em momentos diferentes (ou seja, em dias diferentes, o que pode acarretar a mudança mais sensível das grandezas de influência).

O Estudo isócrono prioriza a repetitividade. O nome isócrono (iso significa igual) enfatiza que as medições devem ser feitas, na medida do possível, no menor intervalo de tempo possível.

A.8.5 Temperatura de Referência

Esta norma sugere que seja escolhida uma temperatura de referência em que se crê que o material é estável. A temperatura de referência escolhida muda de acordo com a facilidade da realização do estudo e também de acordo com a exigência de cada norma de cada grandeza.

A.8.5.1 Temperatura de Referência de Massa Específica

A temperatura de referência de massa específica foi de 20 °C, em consonância com a Resolução ANP 7 de 2008.

A.8.5.2 Temperatura de Referência de Viscosidade

A temperatura de referência de viscosidade foi de 40 °C, em consonância com a Resolução ANP 7 de 2008.

A.8.5.3 Temperatura de Referência de Tensão superficial

A temperatura de referência tensão superficial foi de 20 °C. O ensaio de tensão superficial não está entre os ensaios exigidos pela ANP.

A.8.6 ASTM E 826:2004 – Standard Practice for Testing Homogeneity of Materials Development of Reference Materials

Esta norma possui uma tabela que auxilia na escolha aleatória das amostras. A figura 3.3 mostra uma parte desta norma, seguida de um exemplo de como se proceder na escolha aleatória de amostras.

Por exemplo, se foram feitas 40 amostras, uma forma aleatória de escolhê-las é ir para uma das colunas da norma e escolher, de cima para baixo, os números menores do que 41. Por exemplo, indo para a décima coluna, pode-se escolher 21, 29, 11,33, e assim por diante.

TABLE 2 Short Table of Random Numbers^A

NOTE 1—Caution: See Note 3/Note 3.

46	96	85	77	27	92	89	26	45	21	89	91	71	42	64	64	58	22	75	81	74	91	48	46	18
44	19	15	32	63	55	87	77	33	29	45	00	31	34	84	05	72	90	44	27	78	22	07	62	17
34	39	80	82	24	33	81	67	28	11	34	79	26	35	34	23	09	94	00	80	55	31	63	27	91
74	97	80	30	65	07	71	30	01	84	47	45	89	70	74	13	04	90	51	27	61	34	63	87	44
22	14	61	60	86	38	33	71	13	33	72	08	16	13	50	56	48	51	29	48	30	63	45	66	29
40	03	96	40	03	47	24	60	09	21	21	18	00	05	86	52	85	40	73	73	57	68	36	33	91
52	33	76	44	56	15	47	75	78	73	78	19	87	06	98	47	48	02	62	03	42	05	32	55	02
37	59	20	40	93	17	82	24	19	90	80	87	32	74	59	84	24	49	79	17	23	75	83	42	00
11	02	55	57	48	84	74	36	22	67	19	20	15	92	53	37	13	75	94	89	56	73	23	39	07
10	33	79	26	34	54	71	33	89	74	68	48	23	17	49	18	81	05	52	85	70	05	73	11	17
67	59	28	25	47	89	11	65	65	20	42	23	96	41	64	20	30	89	87	64	37	93	36	96	35
93	50	75	20	09	18	54	34	88	02	54	87	23	05	43	36	98	29	97	93	87	08	30	92	98
24	43	23	72	80	64	34	27	23	46	15	36	10	63	21	59	69	76	02	62	31	62	47	60	34
39	91	63	18	38	27	10	78	88	84	42	32	00	97	92	00	04	94	90	05	75	82	70	80	35
74	62	19	67	54	18	28	92	33	69	98	95	74	35	72	11	68	25	08	05	31	79	11	79	54
91	03	35	60	81	16	61	97	25	14	78	21	22	05	25	47	26	37	80	39	19	06	41	02	00
42	57	66	76	72	91	03	63	48	46	44	01	33	53	62	28	80	59	55	05	02	16	13	17	54
06	36	63	06	15	03	72	38	01	58	25	37	66	46	66	19	56	41	29	28	76	49	74	39	50
92	70	96	70	89	80	87	14	25	49	25	94	62	78	26	15	41	39	48	75	64	69	61	06	38
91	08	88	53	52	13	04	82	23	00	26	36	47	44	04	08	84	80	07	44	78	51	52	41	59
68	85	97	74	47	53	90	05	90	84	87	48	25	01	11	05	45	11	43	15	60	40	31	84	59
59	54	13	09	13	80	42	29	63	03	24	64	12	43	28	10	01	85	62	07	79	83	05	59	61
38	16	32	89	33	46	59	19	34	03	59	28	97	31	02	65	47	47	70	39	74	17	30	22	65
67	43	31	09	12	60	19	57	63	78	11	80	10	97	15	70	04	89	81	78	54	84	87	83	42
61	75	37	19	58	90	75	39	03	56	49	92	72	95	27	52	87	47	12	52	54	62	43	23	13
78	10	91	11	00	63	19	63	74	56	69	03	51	38	60	36	53	56	77	06	69	03	89	91	24
93	23	71	58	09	78	08	03	07	71	79	32	25	19	61	04	40	33	12	06	78	91	97	88	95
37	55	48	82	63	89	82	59	14	72	19	17	22	51	90	20	03	64	95	60	48	01	95	44	84
62	13	11	71	17	23	29	25	13	85	33	35	07	69	25	68	57	92	57	11	84	44	01	33	66
29	89	97	47	03	13	20	86	22	45	59	98	64	53	89	64	94	81	55	87	73	81	58	46	42
16	94	85	82	89	07	17	30	29	89	89	80	95	36	25	36	53	02	49	14	34	03	52	09	20
04	93	10	59	75	12	98	84	60	93	68	16	87	60	11	50	46	56	58	45	88	72	50	46	11
95	71	43	68	97	18	85	17	13	06	00	50	77	50	46	92	45	26	97	21	48	22	23	08	32
86	05	39	14	35	48	68	18	36	57	09	62	40	28	87	08	74	79	91	08	27	12	43	32	03
59	30	60	10	41	31	00	69	63	77	01	89	94	60	19	02	70	88	72	33	38	88	20	60	86
05	45	35	40	54	03	98	96	76	27	77	84	80	08	64	60	44	34	54	24	85	20	85	77	32
71	85	17	74	66	27	85	19	55	56	51	36	48	92	32	44	40	47	10	38	22	52	42	29	96
60	20	32	86	98	00	40	92	57	51	52	83	14	55	31	99	73	23	40	07	64	54	44	99	21
13	50	78	02	73	39	66	82	01	28	67	51	75	66	33	97	47	58	42	44	88	09	28	58	06
67	92	65	41	45	36	77	96	46	21	14	39	56	36	70	15	74	43	62	69	82	30	77	28	77
72	56	73	44	26	04	62	81	15	35	79	26	99	57	28	22	25	94	80	62	95	48	98	23	86
28	96	85	64	94	11	58	78	45	36	34	45	91	38	51	10	68	38	87	81	16	77	30	19	36
69	57	40	86	44	94	60	82	84	93	58	01	48	50	57	69	60	77	69	60	74	22	05	77	17
71	20	03	30	79	25	74	17	78	34	54	45	04	77	42	59	75	78	64	99	37	03	18	03	36
89	98	55	98	22	45	12	49	82	71	57	33	28	69	50	59	15	09	25	79	39	42	84	18	70
58	74	82	81	14	02	01	05	77	94	65	57	70	39	42	48	56	84	31	59	18	70	41	74	60
50	54	73	81	91	07	81	26	25	45	49	61	22	88	41	20	00	15	59	93	51	80	65	65	63
49	33	72	90	10	20	65	28	44	63	95	86	75	78	69	24	41	65	95	10	34	10	32	00	93
11	85	01	43	65	02	65	69	56	88	34	29	64	35	48	15	70	11	77	83	01	34	82	91	04
34	22	46	41	84	74	27	02	57	77	47	93	72	02	95	63	75	74	69	69	61	34	31	92	13

^A Reprinted with permission from A Million Digits by The Rand Corporation, Copyright, The Free Press, 1955.

Figura A.VIII.3: Ilustração da Norma ASTM E826