

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

**Patricia Lima Cavalcante**

ANÁLISE DA MISTURA BIODIESEL: DIESEL POR ESPECTROMETRIA  
DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER “FTIR”.  
UMA CONTRIBUIÇÃO NA QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL

RIO DE JANEIRO

2015

Patricia Lima Cavalcante

ANÁLISE DA MISTURA BIODIESEL: DIESEL POR  
ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM  
TRANSFORMADA DE FOURIER "FTIR". UMA  
CONTRIBUIÇÃO NA QUANTIFICAÇÃO DO TEOR  
DE BIODIESEL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio  
de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do grau de bacharel em Química.

Orientadora: Marlice Aparecida Sípoli Marques

Rio de Janeiro  
2015

**C376a**

Cavalcante, Patricia Lima

Análise da mistura biodiesel: diesel por espectrometria de infravermelho com transformada de fourier (FTIR). Uma contribuição na quantificação do teor do biodiesel / Patricia Lima Cavalcante. - - Rio de Janeiro, 2015.

107 f.: il.

Orientadora: Marlice Aparecida Sípoli Marques.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) –  
Universidade Federal do Rio De Janeiro, Instituto de Química,  
Bacharel em Química, 2015.

1. Teor de Biodiesel. 2. Óleo Diesel. 3. Espectrometria de Infravermelho. I. Marques, Marlice Aparecida Sípoli, orient.  
II. Título.

Patricia Lima Cavalcante

ANÁLISE DA MISTURA BIODIESEL: DIESEL POR  
ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM  
TRANSFORMADA DE FOURIER “FTIR”. UMA  
CONTRIBUIÇÃO NA QUANTIFICAÇÃO DO TEOR  
DE BIODIESEL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio  
de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do grau de bacharel em Química.

Aprovada em 09/07/2015.

Orientadora:

---

Profª Drª Marlice Aparecida Sípoli Marques  
(Instituto de Química – UFRJ)

Banca Examinadora:

---

Profª Drª Rosângela Sabbatini Capela Lopes  
(Instituto de Química – UFRJ)

---

Profª Drª Débora França de Andrade  
(Instituto de Química – UFRJ)

---

Profª Drª Iracema Takase  
(Instituto de Química – UFRJ)

AGRADEÇO a Deus pela vida. Aos meus pais, Eliseu e Luísa pela base sólida, amor e carinho incondicionais e por valorizarem a educação. Ao meu marido e cúmplice de vida, Samuel, pela compreensão, pelo apoio nos momentos difíceis e por cuidar de nossos filhos, suprimindo a minha falta nos momentos de estudos. Aos meus filhos, Renan e Lara, que foram privados da minha presença, mas que mesmo sem saberem foram e são o maior estímulo que eu poderia ter. Aos meus queridos amigos João, Juliana, Luciene, Regina, Rosane e Taíssa que sempre me ofereceram uma palavra amiga, me aconselhando em toda a graduação. À minha grande amiga Marcillyny que gentilmente me cedeu amostras para que este trabalho pudesse ser concluído. À minha orientadora, Marlice, pela oportunidade e orientação no desenvolvimento deste trabalho me apresentando um “mundo” novo na área acadêmica e sempre à disposição para minhas dúvidas e questionamentos. E aos demais professores do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química desta instituição que sempre me receberam com muita atenção.

## Resumo

Nos últimos anos, cresceu o interesse em consolidar o biodiesel como um substituto do óleo diesel na matriz energética, devido a questões econômicas, ambientais e sociais. De tal modo, que a substituição do óleo diesel pelo biodiesel está se processando com proporções crescentes na mistura biodiesel e óleo diesel. De 2005 até 2007, a lei 11097 (2005) permitia a adição de 2% de biodiesel no diesel (B2). A partir de janeiro de 2008 passou a ser obrigatória esta mistura até chegar ao patamar de B7, conforme lei 13033 (2014). A estimativa é que se chegue até B20 no ano de 2020. Ao mesmo tempo, por razões técnicas e legais, observa-se uma busca por métodos simples, rápidos e confiáveis, que possibilitem a quantificação do teor de biodiesel em óleo diesel.

Diante dessa perspectiva, o presente trabalho tem como objetivo principal desenvolver e validar um método analítico para determinar o teor de biodiesel em misturas de biodiesel e óleo diesel por espectroscopia de infravermelho (IV) com transformada em Fourier (FTIR), na região do IV médio ( $650$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ ). As análises de amostras de biodiesel e diesel puro e das misturas binárias contendo teores de biodiesel na faixa de 0-100% (v/v), sem pré-tratamento, foram realizadas por FTIR através da técnica de reflectância total atenuada (ATR) (resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras). As análises qualitativas dos espectros de biodiesel de diversas origens comparados com os espectros de diesel puro (DS500) permitiu selecionar a região entre  $1700$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  para análise quantitativa. É nesta região que ocorre as vibrações de deformação axial da ligação C=O (grupo carbonila), encontrado nos espectros de biodiesel, mas não nos de óleo diesel.

Os ensaios preconizados para validação do método foram delineados com base na legislação vigente. O método analítico demonstrou ser específico nos ensaios realizados com diferentes brancos e amostras fortificadas no limite inferior de quantificação (LIQ). Em relação à linearidade, avaliou-se o ajuste linear simples e o ponderado. Os resultados do coeficiente de determinação ( $r^2 > 0,99$ ), análise de variância (ANOVA), de resíduos da equação da reta e teste de Cochran demonstraram que regressão linear simples pode ser aplicada em uma faixa restrita de misturas, B0 a B10. Enquanto, o modelo linear ponderado (MLP)  $1/x^2$  é o ideal para a relação entre a área da banda da carbonila e o teor de biodiesel, para uma faixa ampla de misturas, do B3 a B100. Considerando que o teor de biodiesel na mistura binária tende a

aumentar nos próximos anos, a faixa usada nos ensaios de validação foi a de B3 a B100 (MLP,  $1/x^2$ ).

Os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) determinados através do desvio padrão residual da curva analítica (RSD) foram 0,20 e 0,66 % V/V, respectivamente. A precisão (repetibilidade e intermediária – 3 dias diferentes) foi avaliada em cinco replicatas, preparadas em 4 teores (B3, B7, B40, B80) e quantificadas com o auxílio da curva analítica. Os coeficientes de variação (CV%) para ambos os testes, nos teores avaliados, foram inferiores a 15% com CV% de 3,12% a 9,14%. A exatidão do método foi de 109,90% (B7) com CV de 3,98%.

Estudos iniciais sobre a estabilidade da mistura, em oito replicatas e três teores diferentes comprovam que a amostra não degrada significativamente nas condições de trabalho. O método validado não requer tratamento prévio da amostra e demonstra ser rápido e confiável. Sendo assim, será aplicado a amostras de campo, adquiridas em postos de abastecimento de três distintas distribuidoras, perfazendo um total de 12 amostras.

Palavras-chave: Teor de Biodiesel. Diesel. Espectroscopia de infravermelho. Reflectância total atenuada. Validação.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Pilares do Projeto Biodiesel no Brasil .....	24
Figura 2 - Matérias primas para a produção do biodiesel no Brasil em 03/2015.....	27
Figura 3.a - Ésteres metílicos prevalentes no biodiesel obtido de oleaginosas como soja, girassol e palma .....	29
Figura 3.b - Éster metílico abundante no biodiesel proveniente de óleo de mamona..	29
Figura 4 - Custos envolvidos na produção norte-americana de BD a partir de ésteres metílicos de óleos ou gorduras .....	31
Figura 5 - Localização das unidades produtoras de biodiesel no território brasileiro em dezembro de 2014 .....	33
Figura 6 - Evolução da mistura pelo Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel .....	34
Figura 7 - Emissão de gases de efeito estufa no uso do biodiesel.....	34
Figura 8 - Impacto do aumento da mistura na emissão dos gases do efeito estufa ....	35
Figura 9 - Evolução da competitividade do biodiesel em relação ao diesel importado .....	35
Figura 10 - Reação de transesterificação de glicerídeos .....	36
Figura 11 - Projeção de produção de biodiesel versus resíduo de glicerol .....	37
Figura 12 - Projeção cadeia produtiva do biodiesel .....	38
Figura 13 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel .....	38
Figura 14 - Fluxograma da lavagem da glicerina .....	40



Figura 15 - Fluxograma da distribuição e clareamento (Bleaching) da glicerina .....	41
Figura 16 - Produção anual de biodiesel a partir de óleo de fritura usado.....	49
Figura 17 - Posições das bandas (número de ondas, $\text{cm}^{-1}$ ) de ligações triplas, duplas e simples entre o mesmo átomo em função da força K da ligação .....	52
Figura 18 - Posições das bandas (número de ondas, $\text{cm}^{-1}$ ) de ligações simples entre Carbono e alguns elementos de acordo com suas massas .....	52
Figura 19 - Tipos mais simples de movimento vibracional (estiramento e deformação angular) .....	53
Figura 20 - Vibrações de estiramento e de dobramento .....	54
Figura 21 - Ilustração esquemática de espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	56
Figura 22 - Vista expandida de uma célula IR desmontável para amostras líquidas ...	57
Figura 23 - Esquema de um sistema de reflectância total atenuada (ATR) com múltiplas reflexões .....	58
Figura 24 - Espectrômetro FTIR modelo IRAinfinity-1 .....	68
Figura 25 - Esquema de montagem da Célula Líquida Desmontável de KBr .....	69
Figura 26 - Dimensões das células e espaçadores .....	70
Figura 27 - Montagem da célula desmontável de KBr pra infravermelho .....	70
Figura 28 – Acessório de ATR montado no espectrômetro de infravermelho .....	71
Figura 29 – Acessório de ATR em detalhe mostrando o orifício onde é introduzida a amostra .....	72
Figura 30 – Célula desmontável de KBr para infravermelho montada e pronta para análise .....	73

Figura 31 – Espectro no Infravermelho do background .....	74
Figura 32 – Espectro no Infravermelho do poliestireno de controle .....	75
Figura 33 – Espectro no Infravermelho do Óleo de canola da marca Salada Lote 0714 .....	76
Figura 34 - Espectro no Infravermelho do Óleo de girassol da marca Salada Lote 0614 .....	76
Figura 35 - Espectro no Infravermelho do Óleo de soja da marca SOYA Lote 0714A .....	77
Figura 36 - Espectro Infravermelho do Biodiesel de soja .....	77
Figura 37 – Espectro no Infravermelho do Óleo diesel S500 (ATR) .....	78
Figura 38 - Regiões aproximadas em que vários tipos comuns de ligação absorvem (vibrações de estiramento e deformações) .....	80
Figura 39 - Espectro no infravermelho obtido em célula de KBr desmontável para amostra de biodiesel de soja .....	81
Figura 40 - Espectro no infravermelho obtido em ATR para amostra de biodiesel de soja .....	81
Figura 41 - Espectro no infravermelho do Diesel Marítimo.....	83
Figura 42 – Espectro no Infravermelho do Diesel Marítimo fortificado em 3% (v/v) de biodiesel de soja.....	83
Figura 43 – Espectro no Infravermelho do Diesel S500 .....	84
Figura 44 – Espectro no Infravermelho do Diesel S500 fortificado em 3% (v/v) de biodiesel de soja .....	84
Figura 45 - Gráfico da área da banda da carbonila versus o teor de biodiesel na mistura de biodiesel:diesel na faixa de 1 a 100 %(v/v) .....	86

Figura 46- Gráfico de resíduos do erro em % em função do teor nominal (% v/v) de biodiesel na mistura .....	90
Figura 47 - Gráfico da área da banda da carbonila versus o teor de biodiesel na mistura de biodiesel:diesel na faixa de 3 a 100, para regressão linear ponderada $1/x^2$ (%v/v) .....	93
Figura 48- Integração de uma banda em um espectro de infravermelho .....	94
Figura 49- Integração da banda da carbonila de uma amostra de biodiesel de soja..	94
Figura 50 - Gráfico da área da banda da carbonila versus o teor de biodiesel na mistura de biodiesel:diesel na faixa de 1 a 10 (%v/v), para regressão linear simples.....	96
Figura 51 - Gráfico da análise de resíduos para o intervalo 1-10%(v/v) .....	98
Figura 52 - Gráfico da área da banda da carbonila versus o teor de biodiesel na mistura de biodiesel:diesel na faixa de 20 a 100 (%v/v) .....	99
Figura 53 - Curva analítica para o Dia 2.....	104
Figura 54 - Curva analítica para o Dia 3.....	107

## Lista de Quadros

Quadro 1 – Relação de micropipetas utilizadas para formulação das misturas .....	59
Quadro 2 – Relação de ponteiras utilizadas para formulação das misturas.....	60
Quadro 3 – Relação vidraria e outros equipamentos utilizados para formulação das misturas .....	60
Quadro 4 – Relação de solventes e material utilizados para calibração e limpeza dos dispositivos do instrumento do FTIR .....	60
Quadro 5 – Listagem dos óleos vegetais .....	61
Quadro 6 – Resumo dos parâmetros utilizados obtenção dos espectros .....	69
Quadro 7 – Coeficientes da equação da reta para faixa 1-100 (%v/v), modelo regressão linear simples.....	86
Quadro 8 - Medida descritiva da qualidade do ajuste .....	87
Quadro 9 - Tabela da Anova .....	87
Quadro 10 -Teste de homocedasticidade – Cochran .....	89
Quadro 11 - Teste de falta de ajuste da ANOVA .....	89
Quadro 12 – Coeficientes da equação da reta para faixa 3-100 (%v/v), modelo ponderado $1/x^2$ .....	91
Quadro 13 – Medida descritiva da qualidade do ajuste.....	92
Quadro 14 - Teste de falta de ajuste da ANOVA .....	92
Quadro 15 – Medida descritiva da qualidade do ajuste .....	96
Quadro 16 – Coeficientes para faixa 1-10 (%v/v) .....	96
Quadro 17 – Tabela da ANOVA .....	97

Quadro 18 – Teste de homocedasticidade para faixa 1-10 (%v/v) – Cochran .....	97
Quadro 19 – Teste de falta de ajuste .....	98
Quadro 20 – Coeficientes da equação da reta para faixa 20-100 (%v/v), modelo de regressão linear simples.....	100
Quadro 21 – Medida descritiva da qualidade do ajuste para faixa 20-100 (% v/v) ...	100
Quadro 22 – Tabela da Anova .....	100
Quadro 23 – Teste de homocedasticidade - Cochran para faixa 20-100 (%v/v) .....	101

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em fevereiro de 2015 .....	28
Tabela 2 – Volume de diesel S500 e biodiesel de soja utilizado para a curva de calibração .....	64
Tabela 3 - Dados das análises no teor de biodiesel na mistura obtido por FTIR (ATR) faixa de 1-100% (v/v) .....	85
Tabela 4- Dados das análises no teor de biodiesel na mistura obtido por FTIR (ATR) faixa de 3-100% (v/v) .....	91
Tabela 5- Dados das análises no teor de biodiesel na mistura obtido por FTIR (ATR) faixa de 1-10% (v/v) .....	96
Tabela 6- Dados das análises no teor de biodiesel na mistura obtido por FTIR (ATR) faixa de 20-100% (v/v) .....	99
Tabela 7 – Dados dos controles de qualidade da avaliação da precisão intraensaio do Dia 1.....	102
Tabela 8 – Dados dos valores médios e CV% da precisão intraensaio (Dia 1) .....	103
Tabela 9 – Dados das análises no teor de biodiesel na mistura obtido por FTIR (ATR). faixa de 3-100% (v/v). (Dia 2) .....	103
Tabela 10 – Dados dos controles de qualidade da avaliação da precisão intraensaio do Dia 2 .....	105
Tabela 11 – Média das áreas das carbonilas para o Dia 2 .....	106
Tabela 12 – Curva de calibração para o Dia 3 .....	106
Tabela 13 – Dados dos controles de qualidade da avaliação da precisão intraensaio do Dia 3.....	108
Tabela 14 – Média das áreas das carbonilas para o Dia 3 .....	109
Tabela 15 – Resultados sumarizados da precisão interensaio e intraensaio .....	109
Tabela 16 – Dados dos controles de qualidade da avaliação da exatidão (nominal) .....	110
Tabela 17 – Dados dos controles de qualidade da avaliação da exatidão (experimental) .....	111

Tabela 18 – Resultados sumarizados da exatidão pelo método da recuperação .....	111
Tabela 19 – Resultados sumarizados de LD e LQ pelo método dos resíduos da curva de calibração.....	112
Tabela 20 – Resultados do teste de efeito residual .....	112
Tabela 21 –Dados dos controles de qualidade da avaliação o teste de estabilidade de curta duração em temperatura ambiente .....	113

## Lista de Abreviaturas e Siglas

%ER	Erro Relativo Percentual
%v/v	Porcentagem volume / volume
RMN - <sup>13</sup> C	Ressonância Magnética Nuclear Carbono 13
RMN - <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
A	Absorvância
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Reflectância total Atenuada
b	Caminho ótico
B10	Mistura de 10% Biodiesel misturado com 90% de Diesel
B100	100 % de Biodiesel
B20	Mistura de 20% Biodiesel misturado com 80% de Diesel
BD	Biodiesel
BDS	Biodiesel de Soja



c	Concentração
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
CG	Cromatografia Gasosa
CG/DIC	Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chama
CG/EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CLAE/EM	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massas
Coppecomb	Centro de Pesquisas e Caracterização de Óleos e Combustíveis da COPPE, UFRJ
CQA B80	Controle de Qualidade de Alta Concentração
CQLEG B7	Controle de Qualidade da Legislação
CQLIQ B3	Controle de Qualidade Limite Inferior de Quantificação
CQM B40	Controle de Qualidade de Média Concentração
CV	Coeficiente de Variação
DQA	Departamento de Química Analítica
DS-500	Diesel com no máximo 500 mg/Kg de enxofre
FT	Transformada de Fourier
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GL	Graus de Liberdade

INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial
ISO	International Organization for Standardization
KBr	Brometo de Potássio
LAQUIM	Laboratório de Química
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MG	Minas Gerais
MLP	Modelo Linear Ponderado
NC	Número de cetanos
NIR	<i>Near Infrared</i>
OD	Óleo diesel
P/N	<i>Part Number</i>
PMQC	Programa Nacional de Monitoramento da Qualidade dos
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
r	Coeficiente de correlação
r <sup>2</sup>	Coeficiente de Determinação
REM	Radiação Eletromagnética
RJ	Rio de Janeiro
RSD	Desvio Padrão Residual
TER	Teste de Efeito Residual

UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
Vesperado	Volume Esperado
Vnominal	Volume Nominal
WWW	<i>word wide web</i>
ZnSe	Seleneto de Zinco

## Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	22
1.1 Apresentação .....	22
1.2 Histórico dos combustíveis de origem vegetal .....	22
<b>2. Objetivo Geral</b> .....	25
<b>3. Definição de biodiesel e panorama atual do uso de biodiesel</b> .....	25
3.1 Biodiesel .....	26
3.1.1 Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.....	26
3.1.2 Produção de matérias-primas versus condições territoriais.....	27
3.1.3 Composição química das matérias-químicas.....	28
3.1.4 O mercado produtor de biodiesel e a evolução da mistura BD:OD face a legislação.....	32
3.1.5 Produção do biodiesel.....	36
3.1.6 Rotas dos processos.....	38
3.1.6.1 Parâmetros que afetam a transesterificação .....	39
3.1.6.1.1 Grau de refinamento da matéria-prima .....	39
3.1.6.1.2 Catalisadores .....	39
3.1.6.1.3 Temperatura e pressão .....	40
3.1.6.1.4 O pós-tratamento .....	40
3.1.7 Qualidade do biodiesel .....	42
3.1.7.1 Normas de qualidade para o biodiesel.....	44
3.1.7.2 Fatores relacionados ao processo de produção que interferem na qualidade do produto .....	44
3.1.7.3 Álcool residual ou catalisador residual.....	44
3.1.7.4 Fatores posteriores à produção que interferem na qualidade do produto.....	45
3.1.7.4.1 Água e sedimentos .....	45
3.1.7.4.2 Estabilidade ao armazenamento.....	46
3.1.7.4.3 Teor de éster.....	47
3.1.7.4.4 Índice de acidez .....	47
3.2 Propriedades do diesel versus biodiesel .....	48
3.3 Técnicas de quantificação do teor de biodiesel em óleo diesel .....	49
3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho médio .....	50

3.3.1.1	Princípios .....	50
3.3.1.2	Teoria de absorção no Infravermelho .....	50
3.3.1.3	Usos do espectro no Infravermelho .....	52
3.3.1.4	Modos de estiramento e dobramento .....	53
3.3.1.5	Espectrômetro de infravermelho .....	54
3.3.5.1	Espectrômetros de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	55
3.3.1.6	Preparação de amostras para o FTIR.....	56
3.3.1.7	Espectroscopia de Reflectância Total Atenuada (ATR) .....	57
<b>4.</b>	<b>Materiais, amostras, equipamentos e procedimento analítico.....</b>	<b>59</b>
4.1	Materiais .....	59
4.2	Amostras.....	61
4.2.1	Amostras para validação.....	61
4.2.2	Amostras de campo.....	62
4.3	Procedimentos analíticos adotados na validação do método.....	62
4.3.1	Especificidade.....	62
4.3.2.	Faixa linear de trabalho e linearidade.....	63
4.3.3	Precisão e exatidão .....	65
4.3.4	Exatidão.....	66
4.3.5	Limite de detecção e quantificação.....	66
4.3.6	Teste de efeito residual (TER) .....	67
4.3.7	Teste de estabilidade.....	67
4.3.7.1	Teste de estabilidade de curta duração em temperatura ambiente.....	67
4.3.8	Aplicação do método a Amostras Reais.....	68
4.3.9	Tratamento estatísticos dos dados.....	68
4.4	Análises das amostras dos ensaios de validação e de campo.....	68
4.4.1.	Equipamento de FTIR.....	68
4.4.1.1	Célula de infravermelho desmontável para análise em transmitância...69	
4.4.1.2	Acessório para análise por reflectância total atenuada.....	70
4.4.2	Análise da amostra.....	73
4.4.2.1	Célula de infravermelho desmontável.....	72
4.4.2.2	Reflectância Total Atenuada (ATR) .....	73
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões.....</b>	<b>73</b>

5.1 Verificação periódica do instrumento .....	73
5.2 Interpretação de ensaio comparativo por FTIR .....	75
5.2.1 Diferença entre análises por ATR e em célula desmontável de KBr .....	80
5.3 Validação do método .....	82
5.3.1 Especificidade e seletividade .....	82
5.3.2 Linearidade (faixa linear de trabalho) .....	84
5.3.3 Precisão e exatidão .....	101
5.3.4 Exatidão .....	109
5.3.5 Limite de detecção e quantificação .....	112
5.3.6 Teste de efeito residual (TER) .....	112
5.3.7 Teste de estabilidade .....	113
5.3.7.1 Teste de estabilidade de curta duração em temperatura ambiente.....	113
<b>6 Conclusão</b> .....	<b>114</b>
<b>7 Perspectivas</b> .....	<b>115</b>
<b>8 Referências</b> .....	<b>116</b>
<b>Anexos</b> .....	<b>121</b>
Anexo I.....	122
Anexo II.....	123
Anexo III.....	124
Anexo IV.....	125
Anexo V.....	138
Anexo VI.....	153
Anexo VII.....	154
Anexo VIII.....	155
Anexo IX.....	156

## 1 Introdução

### 1.1 Apresentação

Nas últimas décadas, tem-se buscado um desenvolvimento sustentável e, estudos apontam que dentre as medidas mitigadoras ou de reversão dos danos causados ao meio ambiente destaca-se o desenvolvimento e uso de energias limpas e renováveis (CAIRES; LIMA; OLIVEIRA, 2012).

Entre as medidas adotadas, no Brasil, encontra-se a produção de combustíveis de fontes de energia renováveis, impulsionado, pela posição de vanguarda na tecnologia de produção de etanol e na vocação natural para agronegócios corroborados pela escassez dos combustíveis derivados de petróleo e a necessidade de diminuir a emissão de poluentes (CORRÊA *et al.*, 2008).

Nos últimos anos, o biodiesel está se tornando um importante substituto do óleo diesel, em motores de ciclo diesel, com ganhos econômicos, ambientais e sociais. A substituição do óleo diesel pelo biodiesel está se processando com percentagens crescentes, a partir de 2% (CAIRES; LIMA; OLIVEIRA, 2012).

Em função disso, vários países, incluindo o Brasil, adotaram programas de produção e uso de biodiesel (lei 11.097, 2005), cuja aceitação e sucesso dependem da caracterização e o controle de qualidade do mesmo. Em face dessa realidade, fez-se premente, a adoção de procedimentos normalizados que garantam a qualidade dos mesmos desde a sua produção até a distribuição. O que, em muito, contribuiu no melhor desempenho e durabilidade do motor do sistema de injeção, além de reduzir impactos ambientais.

Por outro lado, tornou-se necessário o desenvolvimento de técnicas analíticas simples, de baixo custo por análise e que apresente resposta rápida e confiável na determinação do percentual de mistura do biodiesel ao óleo diesel (BD:OD) e de identificar a presença de fraudes, com base nos métodos de referência utilizados para tal análise (EN 14078 e NBR 15568). (INSAUSTI *et al.*, 2012); (CORGOZINHO, 2009); (DIN, 2014); (ABNT, 2008).

### 1.2 Histórico dos combustíveis de origem vegetal

A história do biodiesel (BD) surge com a criação dos motores diesel, no final do século XIX, por Rudolf Diesel. Em 1900, na exposição mundial de Paris, motores diesel foram testados com combustível de origem mineral e vegetal. Um dos motores testados funcionou com óleo de amendoim, sem apresentar qualquer diferença

observável, quanto ao desempenho, em relação ao diesel de petróleo (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

Tal marco histórico, aliado ao cenário futuro que apontava para a finitude das reservas de petróleo; a concentração de petróleo em áreas geográficas de conflito; ao custo elevado de prospecção de novas jazidas, situadas em áreas de difícil extração; e as mudanças climáticas evidenciaram e reorientaram a busca por energia de fontes limpas e renováveis, como o BD.

Esse movimento, foi empreendido mais fortemente, no início, na Europa, sendo que os estudos e experiências se restringiam aos países que possuíam, colônias, onde, as oleaginosas, poderiam ser facilmente cultivadas localmente de modo que a demanda de energia de suas colônias e indústrias não dependesse mais de carvão vegetal ou combustíveis minerais líquidos (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006). Nessa época, o óleo de mamona e as gorduras animais, foram avaliados como óleo para locomotivas (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

Durante a segunda guerra mundial, na China e no Japão, foram produzidos os “combustíveis de emergência”. A China, utilizou os óleos de tungue e de outras matérias-primas oleaginosas enquanto que o Japão fez uso do óleo de soja refinado (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

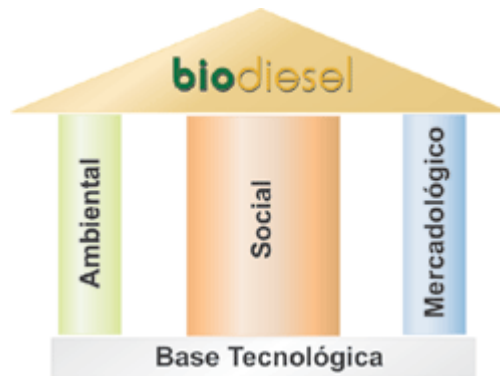
Após a segunda guerra mundial, pesquisadores da Índia expandiram as suas pesquisas a 10 novos tipos de óleos vegetais para o desenvolvimento de combustíveis domésticos (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

Nos Estados Unidos, com o aumento descontrolado do uso de derivados do petróleo e a perspectiva de que houvesse falta destes produtos durante a segunda guerra mundial, foram incentivadas pesquisas para o desenvolvimento de projetos sobre o uso de misturas binárias como o diesel de petróleo com os óleos de caroço de algodão e de milho (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

Atualmente, o BD é produzido a partir de muitas matérias-primas distintas como óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados em frituras e graxa de alta acidez. Os principais fatores que decidem qual o tipo de óleo a ser utilizado para emprego como BD são os geográficos e o clima que determinam qual o melhor plantio e a economia local. Porém, sem perder os pilares da sustentabilidade (figura 1).



Figura 1 - Pilares do Projeto Biodiesel no Brasil.



Fonte: (MME, 2005)

Por exemplo, para os norte-americanos, o óleo de soja é a melhor opção de matéria-prima, já na Europa, o óleo de colza é o preferido e em países tropicais como o Brasil, a preferência é o óleo de palma (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

Em relação à emissão de gases e qualidade destes biocombustíveis, algumas referências antigas relatam preocupação sobre possíveis desmatamentos com o objetivo de se implantar a agricultura da matéria-prima. No entanto, ressaltam a importância de problemas de abastecimento em localidades tropicais isoladas ser praticamente resolvidas se o processo de combustão desses óleos emitirem gases de exaustão limpos e invisíveis ou levemente esfumada (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

Atualmente, vários estudos confirmam que o uso de BD proporciona a redução da maior parte dos gases presentes na emissão de motores (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

## **2 Objetivo Geral**

Desenvolver e validar um método analítico para determinar o teor de biodiesel em misturas de biodiesel e óleo diesel por espectroscopia de infravermelho (IV) com transformada em Fourier (FTIR), na região do IV médio ( $650$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) que atenda a legislação vigente e futuras, com base nas perspectivas do momento no mercado nacional e internacional.

### **3 Definição de biodiesel e panorama atual do uso de biodiesel**

#### **3.1 Biodiesel**

A lei 11097 de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, em conformidade com as ações do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) define biodiesel como “um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

##### **3.1.1 Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel**

As matérias-primas para produção do BD têm como origem os óleos vegetais, as gorduras animais e os óleos e gorduras residuais (PARENTE 2003).

Óleos Vegetais – Todos os óleos vegetais podem ser transformados em biodiesel. Portanto, são consideradas matérias-primas os óleos das seguintes espécies vegetais: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (PARENTE 2003).

Gorduras animais – Os óleos e gorduras animais possuem semelhanças na estrutura química em relação aos óleos vegetais. São moléculas de triacilgliceróis. A diferença está no tipo e distribuição dos ácidos graxos combinados com o glicerol. O sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó e a banha de porco constituem exemplos de gorduras de animais passíveis de serem transformadas em biodiesel (PARENTE 2003).

Óleos e gorduras residuais – Além do uso de óleos e gorduras virgens constituem também como matéria-prima para a produção de diesel os óleos e gorduras residuais, resultantes de processos domésticos, comerciais e industriais (PARENTE, 2003).

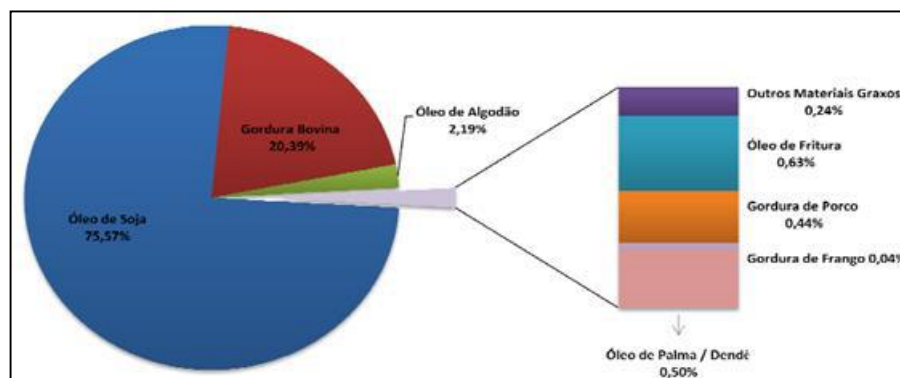
As fontes dos óleos e gorduras residuais são:

- a) Frituras de alimentos preparados em lanchonete, cozinhas industriais, comerciais e domésticas;
- b) Indústrias que processam petiscos;

- c) Esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa;
- d) Águas residuais de curtumes e indústrias de pescado.

No Brasil, entre as matérias primas oleaginosas mais promissoras estão a soja, a mamona e o dendê, sendo que 90% da produção de óleo provém dessa oleaginosa, conforme ilustra figura 2 (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009), (PARENTE 2003).

Figura 2 - Matérias primas para a produção do biodiesel no Brasil em 03/2015.



Fonte: (UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL E BIOQUEROSENE, 2015).

### 3.1.2 Produção de matérias-primas versus condições territoriais

O Brasil encontra-se em uma posição privilegiada, embora utilize a soja de forma predominante. Segundo levantamento do Ministério da Agricultura é possível contar no país ainda com uma centena de culturas que podem fornecer matérias-primas para este combustível verde (BIODIESELBR, 2014).

Segundo BIODIESELBR (2014), as vantagens do Brasil têm origem não apenas na biodiversidade, já que o território nacional passa por diversas latitudes e climas, facilitando o aparecimento de espécies distintas em cada região, como na boa qualidade do solo e na disponibilidade de água doce para irrigação em escala industrial (o país possui um quarto da água doce de superfície e de subsolo do planeta).

Quanto à quantidade de solo necessário para a produção, novamente o Brasil tem motivos para ser otimista. De acordo com o Ministério da Agricultura, somando-se apenas as áreas novas (área de expansão dos cerrados; integração pecuária-lavoura; paisagens degradadas; áreas de reflorestamento; e áreas atualmente

marginalizadas, como o semiárido nordestino), nosso país disporia de aproximadamente 200 milhões de hectares (BIODIESELBR, 2014).

Para se ter uma ideia, os alemães, maiores produtores mundiais de biodiesel hoje, destinam apenas 1,1 milhão de hectares para a produção das oleaginosas usadas na produção do combustível (BIODIESELBR, 2014).

O Brasil também conta em determinadas regiões, com o uso da gordura de animais e aves além das oleaginosas, conforme tabela 1.

Tabela 1 - Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em fevereiro de 2015.

Matéria prima	Região (valores em %)				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja	95,87	70,58	85,85	47,69	69,07
Gordura bovina	4,13	14,19	11,31	45,99	28,62
Óleo de algodão	-----	15,23	1,85	-----	-----
Outros materiais graxos	-----	-----	0,04	0,74	0,46
Óleo de fritura usado	-----	-----	0,84	0,80	0,50
Gordura de porco	-----	-----	0,03	-----	1,35
Gordura de frango	-----	-----	0,08	-----	-----
Óleo de palma / dendê	-----	-----	-----	4,78	-----

Fonte: (UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL E BIOQUEROSENE, 2015).

A mamona foi uma das grandes apostas brasileiras, mas ainda não apresentou resultados expressivos. Por isso essa planta vem perdendo espaço para outras culturas como o pinhão-manso e o crambe (BIODIESELBR, 2014).

Existe ainda um grande potencial a ser explorado, como por exemplo, o óleo de algodão (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

### 3.1.3 Composição química das matérias-químicas

Em relação as características físicas e químicas os biodieseis apresentam semelhanças entre si, independentemente de sua origem, com exceção do óleo de mamona, que tem maior viscosidade. Mas, de um modo geral, possuem características quase idênticas, independente até do agente de transesterificação (PARENTE 2003).

No entanto, como mencionado acima, o biodiesel proveniente do óleo de mamona foge à regra no que diz respeito à viscosidade, pois apresenta viscosidade superior aos limites estabelecidos para uso no motor a diesel (PARENTE 2003). Para diminuir a viscosidade, a mistura do biodiesel de mamona com o diesel é o suficiente.

Por outro lado, estudos indicam que o biodiesel de mamona é o que possui maior lubricidade dentre os tantos outros produzidos a partir de outras matérias-primas (PARENTE 2003).

Os maiores componentes dos óleos vegetais e gordura animal são os triacilgliceróis que são ésteres de ácidos graxos com glicerol (glicerina). Estes triacilgliceróis contêm diferentes tipos de ácidos graxos, de acordo com a sua origem. Portanto, os ácidos graxos têm maior influência sobre as propriedades dos óleos e gorduras que os contêm (LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Considerando a composição química, convém lembrar que o biodiesel é formado por uma dezena de moléculas diferentes, que seguem o perfil de ácidos graxos dos triacilgliceróis de origem. Ocorrem situações que uma mistura de até cinco moléculas distintas pode representar a quase totalidade da massa do biodiesel que vem sendo disponibilizado comercialmente (Figura 3.a). No entanto, há situações em que o biodiesel contém fração substancial de ésteres monoalquílicos derivados de ácidos graxos raros, como é o caso do biodiesel procedente do óleo de mamona, onde abundam ésteres monoalquílicos resultantes do ácido ricinoleico (Figura 3.b) (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Figura 3.a - Ésteres metílicos prevalentes no biodiesel obtido de oleaginosas como soja, girassol e palma.

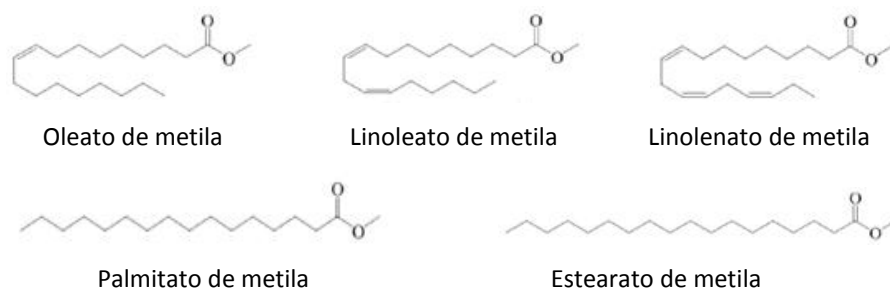
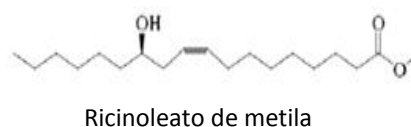


Figura 3.b - Éster metílico abundante no biodiesel proveniente de óleo de mamona.



Fonte: (ALISKE, 2010).

Apesar do cenário agrícola ser favorável e a obtenção de gordura de descarte animal ser muito facilitada no Brasil, é importante ressaltar que as propriedades

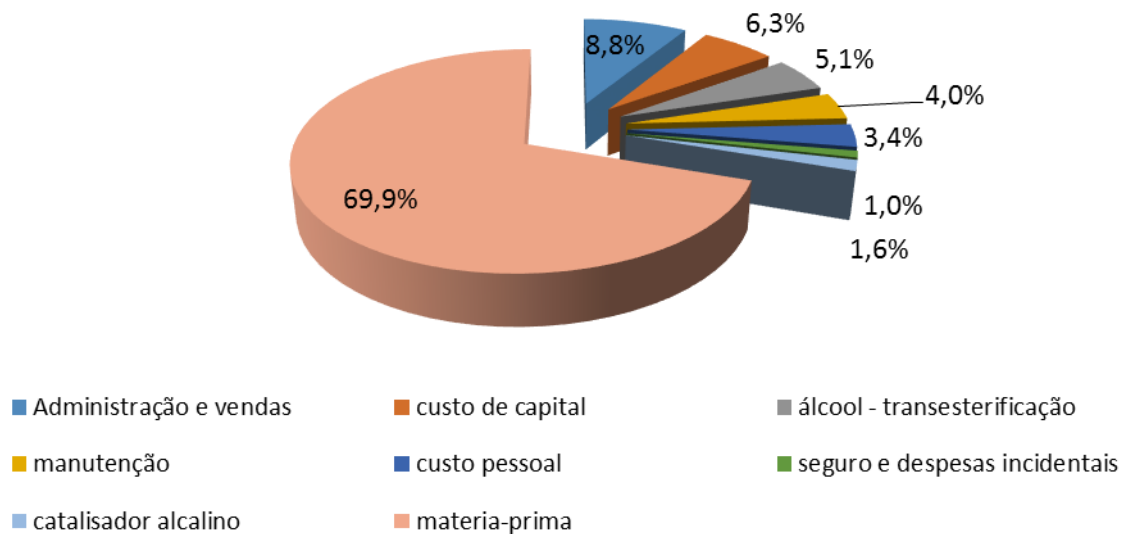
químicas e físicas da matéria-prima estão diretamente associadas à tecnologia e ao rendimento do processo de conversão e, por conseguinte, à qualidade do produto final para fins combustíveis (RAMOS, 2006 – parte 1).

De uma forma geral, pode-se afirmar que ésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de matéria-prima oleaginosa, mas nem toda matéria-prima pode (ou deve) ser utilizada para a produção de um biodiesel que atenda às especificações internacionais (RAMOS, 2006 – parte 1). Fato esse, explicado, por propriedades não ideais na matéria-prima que são transferidas para o biocombustível e que o tornam inadequado para uso direto (B100) em motores do ciclo diesel (RAMOS, 2006 – parte 1).

Uma propriedade indesejada é a baixa estabilidade à oxidação, que torna o armazenamento do biodiesel mais complexo e compromete o seu uso direto em motores. Assim como viscosidades muito altas são tecnicamente indesejáveis; por exemplo, o óleo de mamona é muito viscoso ( $\sim 239 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) e, por consequência, produz ésteres de viscosidade ( $\sim 14 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) superior aos limites estabelecidos pela especificação do motor (RAMOS, 2006 – parte 2).

A importância da seleção da matéria-prima pode ser inicialmente avaliada pelo seu impacto sobre o custo da produção industrial de biodiesel via transesterificação (ou alcoólise) em meio alcalino. A figura 4 ilustra os custos envolvidos na produção norte-americana de BD a partir de ésteres metílicos de óleos ou gorduras (NATIONAL BIODIESEL BOARD, 2006), (RAMOS, 2006 – parte 2).

Figura 4 - Custos envolvidos na produção norte-americana de BD a partir de ésteres metílicos de óleos ou gorduras.



Fonte: (NATIONAL BIODIESEL BOARD, 2006)

O óleo de soja como principal matéria-prima para o fabrico do BD foi no passado um subproduto do farelo e atualmente se tornou um líder mundial no mercado de óleos vegetais (RAMOS, 2006 – parte 2). Devido à grandeza do agronegócio desta oleaginosa, muitos consideram este óleo como um modelo a ser seguido para um desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel (RAMOS, 2006 – parte 2).

Sobre a constituição desta matéria-prima podemos dizer que cerca de 99% dos triacilgliceróis presentes no óleo de soja são compostos pelos ácidos palmítico (10,2%), esteárico (3,7%), oléico (22,8%), linoléico (53,7%) e linolênico (8,6%). Além dos triacilgliceróis presentes no óleo vegetal bruto, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicéridicos, tais como fitoesteróis, ceras, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos (RAMOS, 2006 – parte 2).

Dentre estes, os tocoferóis e fosfatídeos merecem destaque: por serem antioxidantes e conferirem ao óleo bruto maior estabilidade à rancidez. No entanto, durante o refino, ocorre perda substancial de tais agentes de estabilização e o óleo vegetal passa a apresentar maior tendência à rancificação, agravada pelo seu alto teor de ácidos graxos poli-insaturados (RAMOS, 2006 – parte 2).

Uma solução seria a opção pela transesterificação de óleo bruto, admitindo que este processo não comprometesse a presença de antioxidantes naturais no produto. Entretanto, devido à recente identificação de incrustações de fosfatos nas paredes



internas dos catalisadores empregados para o controle das emissões diesel, parece inevitável que os ésteres do óleo de soja apresentem baixa estabilidade à oxidação, constituindo-se em problema crítico para o armazenamento e o uso continuado de amostras de biodiesel não aditivada com antioxidantes apropriados (RAMOS, 2006 – parte 2).

Para a utilização de óleos e gorduras residuais de fritura de repetição de alimentos deve-se ter em mente que os resultados decorrentes da alcoólise são totalmente dependentes da qualidade do material em questão, uma vez que estes materiais sofrem degradação por reações hidrolíticas e oxidativas que os tornam inadequados para o processamento de alimentos.

A oxidação é acelerada pela alta temperatura do processo sendo a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo, tornando-o escuro, viscoso, com acidez aumentada e odor desagradável (RAMOS, 2006 – parte 2).

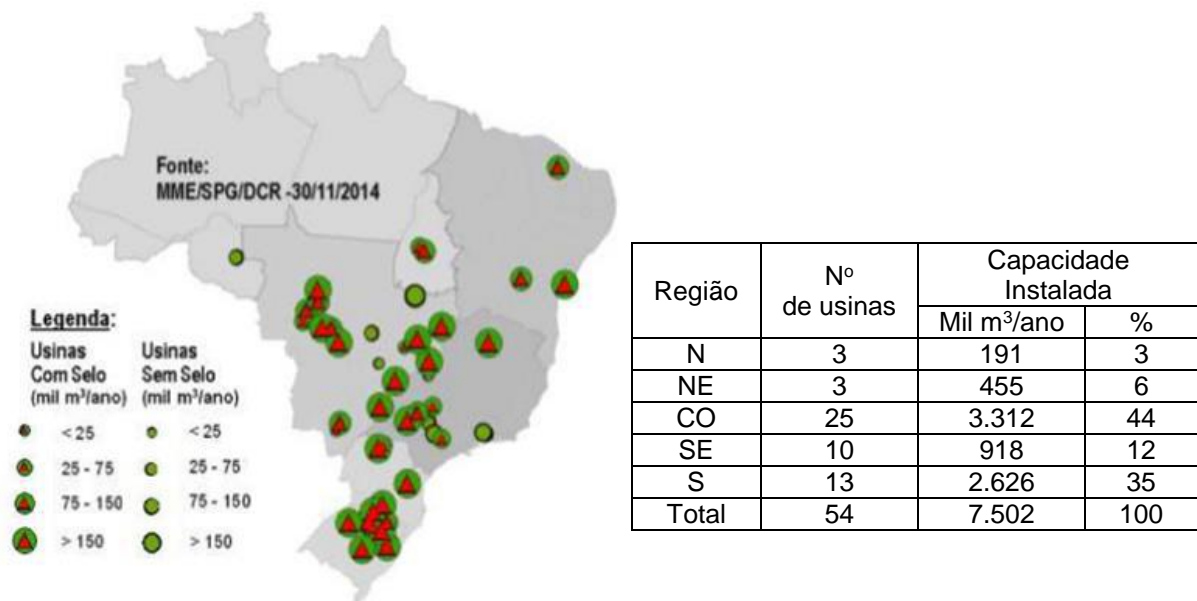
Estes materiais residuais de alta acidez podem ser reaproveitados como BD através de uma reação de esterificação, cujo produto corresponde à mesma mistura de ésteres monoalquílicos produzidos a partir da transesterificação de óleos neutros. Naturalmente, a qualidade do biodiesel obtido depende do histórico destes óleos de descarte, pois impurezas adquiridas na fritura de alimentos podem apresentar forte influência sobre a eficiência do processo e sobre a toxicidade de suas emissões.

Óleos com um alto teor de água e ácidos graxos livres são, usualmente, difíceis de serem reciclados, pois exigem etapas de purificação que implicam no encarecimento do produto final (biodiesel). Ainda assim, o uso de óleos de descarte como matéria-prima pode ser interessante sob os pontos de vista ambiental e econômico, pois está relacionado ao aproveitamento de um resíduo que é constantemente descartado diretamente no esgoto doméstico ou utilizado em processos industriais não regulamentados (RAMOS, 2006 – parte 2).

3.1.4 O mercado produtor de biodiesel e a evolução da mistura BD:OD face a legislação.

De acordo com a figura 5, a distribuição das regiões oleaginosas no território brasileiro se concentra mais ao Centro-Oeste Sudeste e Sul. Nestas regiões também se estabeleceram as usinas com maior capacidade de processamento de biodiesel no país.

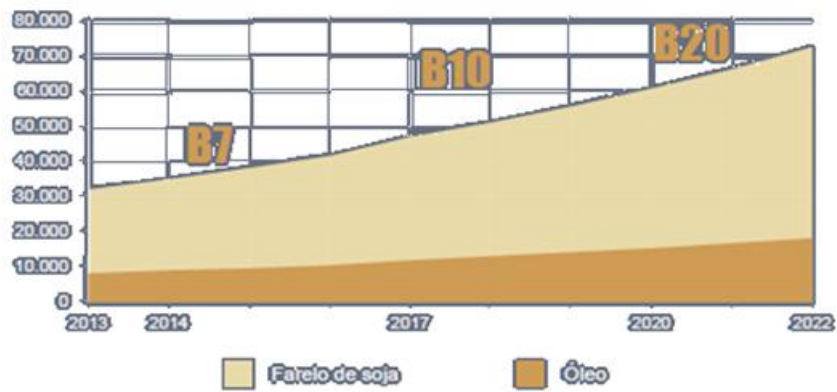
Figura 5 - Localização das Unidades Produtoras de biodiesel no território brasileiro em dezembro de 2014.



Fonte: (UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL E BIOQUEROSENE, 2014).

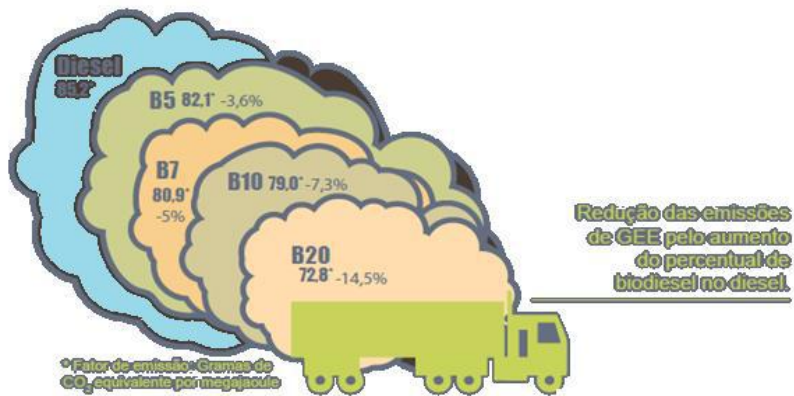
Quanto à legislação, a lei 11097 de 13 de janeiro de 2005 (BRASIL), previu proporções no incremento da mistura biodiesel:diesel. Em 2005 até 2007 a medida permitia a adição de biodiesel até o percentual de 2% em relação a mistura biodiesel:óleo diesel. A partir de janeiro de 2008 passou a ser obrigatória esta mistura. Em julho de 2008 passou a B3, em julho de 2009 a B5. De acordo com a lei 13033 de 24 de setembro de 2014 (BRASIL), a adição de biodiesel à mistura biodiesel:diesel passou a ser obrigatória para B6 em 1º de julho de 2014, até chegar ao patamar de B7, que entrou em vigor 1º de novembro do mesmo ano. A estimativa é que se chegue até B20 no ano de 2020 (figura 6) uma vez que acarretará diminuição nas emissões no efeito estufa (figuras 7 - 8) e grande economia para o país, já que o biodiesel se tornou vantajosamente mais barato do que o diesel que é derivado do petróleo e ainda é necessário importar (figura 9).

Figura 6 - Evolução da mistura pelo Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel.



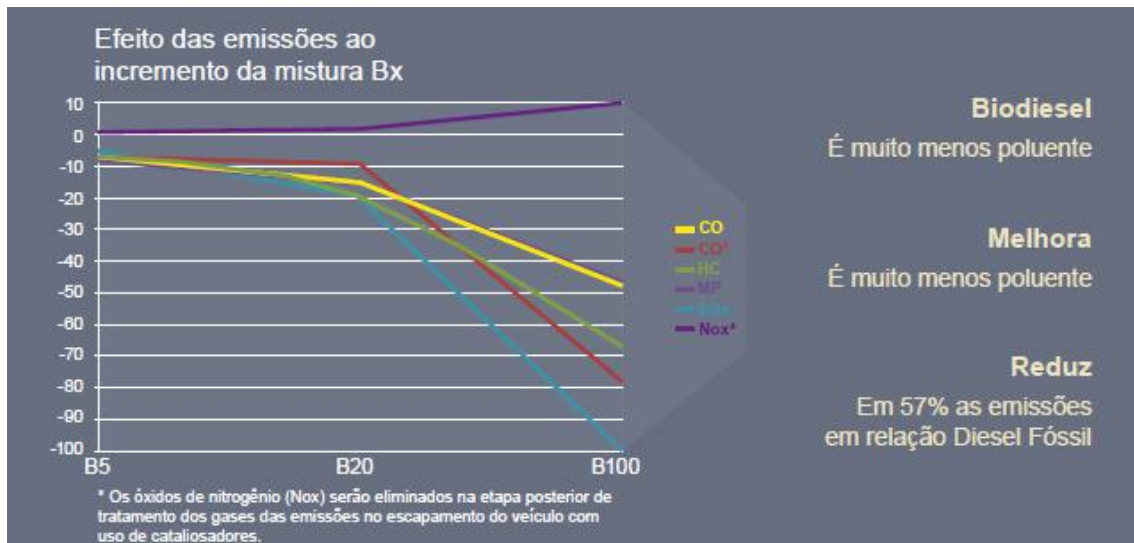
Fonte: (UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL E BIOQUEROSENE, 2014).

Figura 7 - Emissão de gases de efeito estufa no uso do biodiesel.



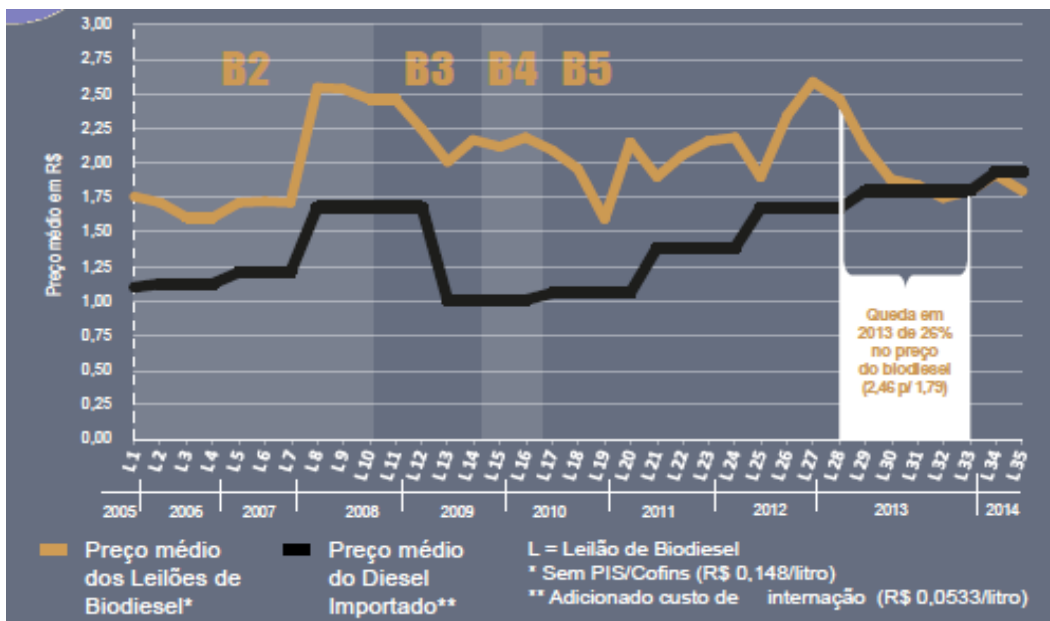
Fonte:(UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL E BIOQUEROSENE, 2014).

Figura 8 - Impacto do aumento da mistura na emissão dos gases do efeito estufa.



Fonte: (UNIÃO BRASILEIRA DO BODIESEL E BIOQUEROSENE, 2014).

Figura 9 - Evolução da competitividade do biodiesel em relação ao diesel importado.

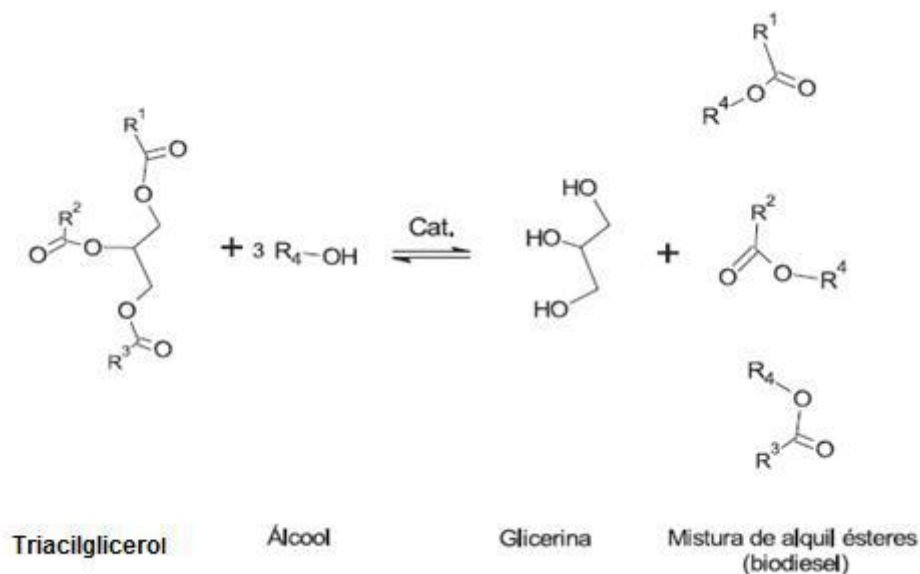


Fonte:(UNIÃO BRASILEIRA DO BODIESEL E BIOQUEROSENE, 2014).

### 3.1.5 Produção do biodiesel

A tecnologia principal para a obtenção do biodiesel e o craqueamento é a reação de transesterificação, onde os óleos vegetais e as gorduras animais reagem na presença de um catalisador (usualmente uma base, mas pode ser um ácido ou enzima) com um álcool (usualmente o metanol, mas podendo utilizar também o etanol) para produzir os alquil ésteres etílicos ou metílicos, no caso do uso de metanol (figura 10).

Figura 10 - Reação de transesterificação de glicerídeos.



Fonte: (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

O metanol é o álcool mais empregado na produção do biodiesel, pois é o de menor custo, o mais reativo e o que implica em menor temperatura e tempo de reação. O etanol, apesar de ter uma produção consolidada no Brasil e ser consideravelmente menos tóxico, renovável e produzir biodiesel com maior número de cetanos e lubrificidade, tem a desvantagem de promover uma maior dispersão da glicerina produzida no biodiesel, dificultando a sua separação. Para obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação utiliza-se excesso de álcool e remoção da glicerina. Sendo que, ao se empregar metanol a razão molar, álcool : óleo costuma ser de 6:1. E quando se emprega etanol, esta razão varia de 9:1 a 12:1 (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

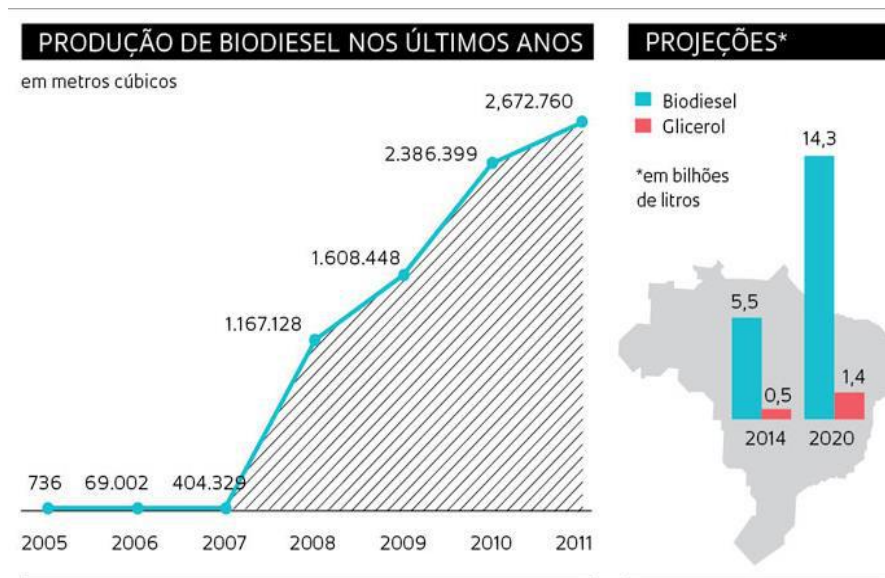
Di e monoacilgliceróis são formados como intermediários durante a reação de transesterificação (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

Os catalisadores mais utilizados são os homogêneos alcalinos tais como os alcoóxidos que são mais ativos, promovendo alta eficiência e conseqüentemente altos rendimentos, em torno dos 98%. No entanto são sensíveis à presença de água. Pode-se utilizar também como catalisador, os hidróxidos de potássio e sódio. Apesar de apresentarem menor custo, são menos ativos. No entanto, apresentam rendimentos satisfatórios e têm sido amplamente utilizados (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Segundo Walton (1939) é necessário quebrar as ligações éster glicerídicas e utilizar diretamente os ácidos graxos remanescentes. Com a finalidade de se eliminar o glicerol que ao ser aquecido pode causar aumento nas emissões de carbono (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

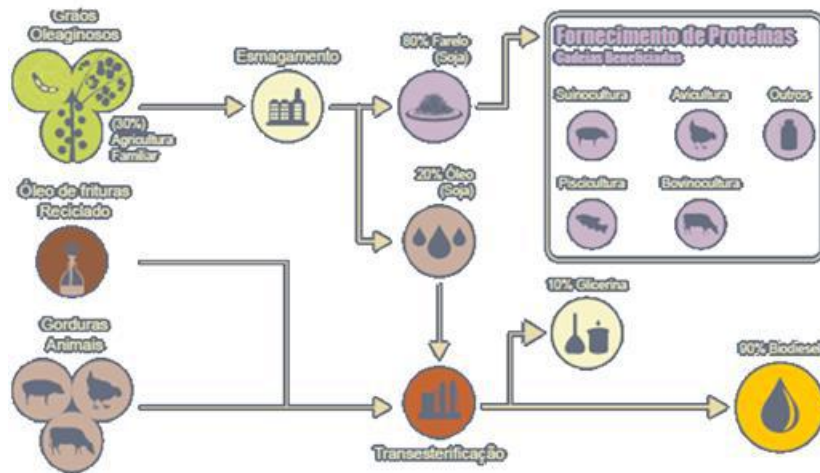
Segundo Vasconcelos (2012) e União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene (2014), a Glicerina fica em torno de 10% da produção da cadeia produtiva do biodiesel (figuras 11 e 12).

Figura 11 - Projeção de produção de biodiesel versus resíduo de glicerol.



Fonte: (VASCONCELOS, 2012).

Figura 12 - Projeção cadeia produtiva do biodiesel.

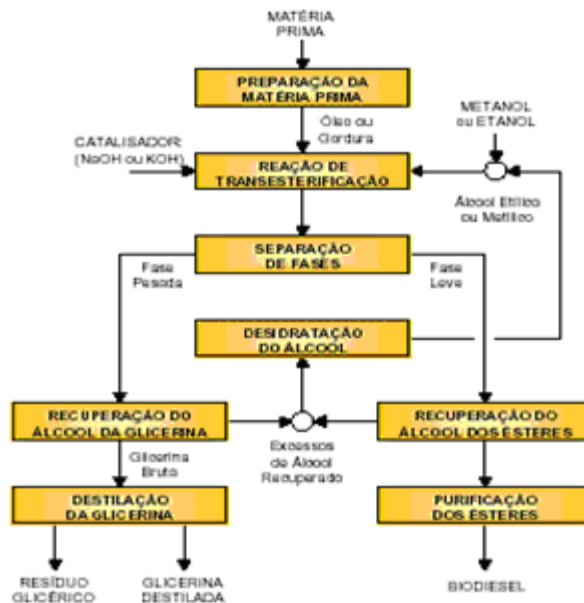


Fonte: (UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL E BIOQUEROSENE, 2014).

### 3.1.6 Rotas dos processos de produção de biodiesel

O processo de produção de biodiesel, a partir de uma matéria-prima graxa, envolve as etapas operacionais ilustradas na figura 13.

Figura 13 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel.



Fonte: (COSTA & OLIVEIRA, 2006).

### 3.1.6.1 Parâmetros que afetam a transesterificação

É extremamente necessário que se controle vários parâmetros importantes para que a transesterificação transcorra satisfatoriamente (ALISKE, 2010).

#### 3.1.6.1.1 Grau de Refinamento da matéria-prima

Deve-se se atentar ao grau de refinamento da matéria-prima em relação à pureza dos reagentes (ALISKE, 2010), (PARENTE, 2003). A matéria-prima deve apresentar o mínimo de umidade e acidez, sendo este último corrigido por lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio, seguido de uma operação de secagem ou desumidificação (PARENTE 2003).

Quanto à umidade também é desejável que seja inferior a 0,5% (ALISKE, 2010).

A correta relação estequiométrica álcool / óleo vegetal é muito importante. Apesar de poder se utilizar o óleo vegetal bruto ou degomado, são obtidos maiores rendimentos na produção de biodiesel com óleos refinados. É sabido que quanto maior o teor de triacilgliceróis na matéria-prima, maior o seu custo e mais fácil é a conversão em biodiesel.

#### 3.1.6.1.2 Catalisadores

Em relação ao catalisador, a sua classe, a temperatura e a pressão da mistura reacional é objeto de estudo.

Deve-se ter em mente que para processos com catálise básica, são necessárias matérias-primas com teores de ácidos graxos inferiores a 0,5%, pois estes compostos desativam o catalisador criando sabão e liberando água quando ocorre a conversão em ésteres (ALISKE, 2010).

No que se refere a temperatura, esta varia de acordo com a natureza dos reagentes envolvidos e principalmente com a natureza do catalisador. Este precisa assegurar que a transesterificação seja suficientemente rápida para que tenha eficácia. Para a produção de biodiesel, o mais comum é que se utilize a catálise homogênea básica, sobretudo com o uso de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou metóxido de potássio (ALISKE, 2010).

Em relação ao tempo de reação, a catálise básica é mais eficiente que a ácida, onde são descritos tempos de reação entre 3 a 48 h, enquanto que na básica, são relatados tempos de reação entre 5 min e 1h. Portanto, catálises ácidas são consideradas lentas para processos industriais (ALISKE, 2010).



### 3.1.6.1.3 Temperatura e pressão

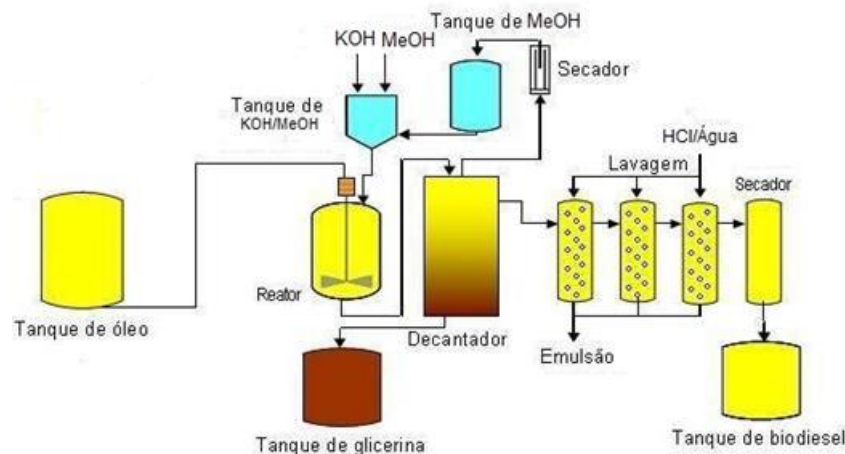
A temperatura precisa ser alta o suficiente para que a transesterificação seja viável, embora alguns estudos demonstrem que é possível realizá-la à temperatura ambiente. Mas isto dependerá da natureza dos reagentes envolvidos e principalmente da natureza do catalisador (ALISKE, 2010).

### 3.1.6.1.4 O pós-tratamento

A primeira fase da recuperação do produto é a separação entre éster e glicerol (ALISKE, 2010), (PARENTE, 2003). Esta separação baseia-se na baixa solubilidade do éster no glicerol e na diferença de densidade dos dois. A presença do álcool em qualquer das fases, afeta a solubilidade do éster no glicerol (ALISKE, 2010).

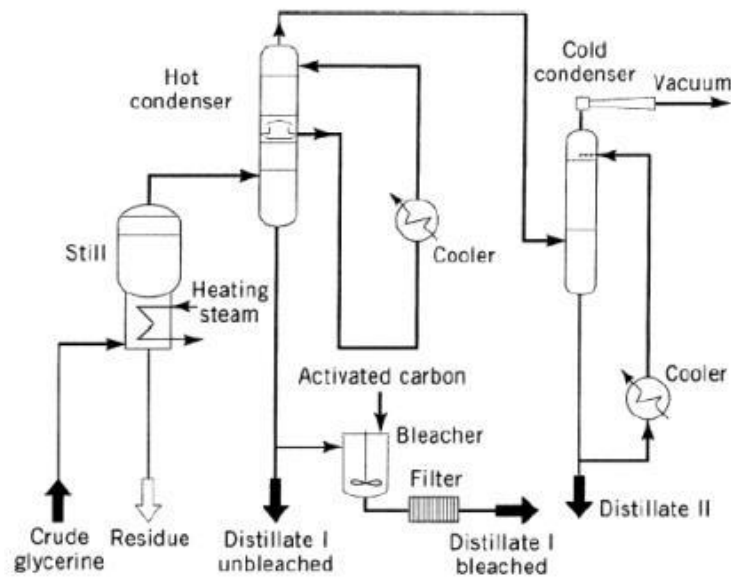
A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria-prima (PARENTE 2003). A glicerina é purificada através do processo de lavagem e do clareamento (figuras 14 e 15).

Figura 14 - Fluxograma da lavagem da glicerina.



Fonte: Adaptado de (CHRISTOFF, 2006).

Figura 15 - Fluxograma da distribuição e clareamento (Bleaching) da Glicerina.



Fonte: (MMA,2006).

O ideal é que o pH esteja o mais próximo da neutralidade para acelerar a separação de fase. Se ocorrer presença significativa de glicerídeos na mistura final, estes podem levar à formação de uma camada de emulsão na interface éster/glicerol, esta pode ser removida por sistemas de decantação e de centrifugação (ALISKE, 2010).

A fase pesada, contendo álcool e água, é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta, esses constituintes voláteis por condensadores apropriados (PARENTE, 2003).

A etapa de lavagem tem como principal propósito remover os sabões formados durante a transesterificação. Esta água é também utilizada como transporte do neutralizador e para remover o glicerol livre residual e o álcool residual (ALISKE, 2010).

O álcool em excesso é retirado para evitar problemas com efluentes, já que no processo de produção de biodiesel são consumidas grandes quantidades de água. Esta separação é feita normalmente por destilação (ALISKE, 2010), (PARENTE, 2003).

No caso da destilação do metanol, o processo de destilação ocorre de maneira simples e tranquila, uma vez que a diferença entre a volatilidade dos constituintes desta mistura é muito grande. Já na desidratação da mistura etanol e água, a diferença

de volatilidade não é tão grande e ocorre azeotropia, o que dificulta a destilação. O glicerol é recuperado e refinado por destilação (PARENTE 2003).

O glicerol (glicerina) bruto, mesmo com as suas impurezas convencionais, já constitui um subproduto vendável, no entanto o mercado está mais voltado para a comercialização da glicerina purificada (PARENTE 2003).

A obtenção de glicerol de boa qualidade está diretamente ligada à utilização de matéria-prima de boa qualidade. Do mesmo modo que a utilização de óleos vegetais reciclados e de baixa qualidade resulta em glicerol de menor qualidade, contendo impurezas de difícil remoção no refinamento (ALISKE, 2010).

A purificação da glicerina bruta é feita por destilação à vácuo, resultando um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada (PARENTE, 2003).

Outros tratamentos que envolvem materiais absorventes podem ser empregados para diminuir os níveis totais de glicerídeos e glicerol. Tratamentos que envolvem partículas para eliminar odores e cor e ainda o uso de aditivos para melhorar a estabilidade antioxidante do produto (ALISKE, 2010).

### 3.1.7 Qualidade do biodiesel

A simplicidade da produção do biodiesel é contrastante com a dificuldade de manter os padrões de alta qualidade para utilização em motores diesel modernos (ALISKE, 2010).

O critério para a qualidade do biodiesel é o atendimento a um padrão apropriado (LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009), (ANP,2014). Esses padrões de qualidade limitam o teor de matérias, como por exemplo, o glicerol livre, e total, água, ácidos graxos livres e álcool residual (ALISKE, 2010).

A presença de níveis elevados desses contaminantes no produto leva à deterioração do mesmo durante a estocagem e a problemas de operação com justificado depósitos no motor, podendo os glicerídeos causar coqueamento, a água corrosão e crescimento biológico indesejado, o metanol provocar corrosão do alumínio e a glicerina provocar entupimento de filtros. Portanto, os padrões de qualidade devem assegurar que a reação foi completa e que reagentes não consumidos foram removidos (ALISKE, 2010).

Durante o processo de transesterificação, gliceróis intermediários como mono- e diacilgliceróis são formados, sendo que uma pequena quantidade destes é capaz

de permanecer retida no produto final, bem como, outros produtos parcialmente reagidos (gliceróis) ou reagentes em excesso (triacilglicerois, ácidos graxos livres (AGL), álcool e catalisadores) que podem contaminar o produto final (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

As especificações para estes contaminantes estão contidas na Resolução ANP 45/2014 que limita a quantidade destes contaminantes que acarretam problemas operacionais severos quando da utilização de biodiesel em motores, incluindo a formação de depósitos, entupimento, de filtro e deterioração do combustível. A Resolução ANP 45/2014 trata das restrições para estes contaminantes como a glicerina livre e a glicerina total para limitar o teor de glicerol e acilglicerois, ponto de fulgor para limitar o álcool residual, acidez para limitar o teor de AGL, e o teor de cinzas para limitar o catalisador residual (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006), (ANP, 2014).

Visando atender às especificações, diversos métodos analíticos foram desenvolvidos nos últimos anos para monitorar a transesterificação e o seu resultado. A maioria deles são os cromatográficos ou espectroscópicos (ALISKE, 2010), (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

A análise de impurezas no biodiesel é realizada ainda na planta industrial, geralmente por cromatografia gasosa (CG). Esta técnica fornece informações qualitativas e quantitativas a respeito de contaminantes do biodiesel de maneira confiável. Outra opção é empregar a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para o estudo de conversão da reação e determinação do teor de glicerídios e ésteres metílicos, na quantificação de glicerol livre e residual e em estudo cinético da reação de transesterificação.

Os métodos espectroscópicos são cada vez mais utilizados no controle da qualidade das substâncias, como é o caso da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H) e de Carbono 13 (RMN<sup>13</sup>C), a fim de determinar o rendimento da reação de transesterificação ou impurezas devido a oxidação dos compostos. Já a espectroscopia na região do Infravermelho próximo (NIR) é usada tanto na análise da composição de ácidos graxos, como no campo dos óleos e gorduras. Esta técnica permite também, monitorar a alcoólise. Tendo demonstrado ser uma ferramenta valiosa devido a sua facilidade operacional, rapidez, acurácia, confiabilidade e caráter não-destrutivo da amostra, além de se utilizar uma fração muito reduzida da amostra (ALISKE, 2010).

### 3.1.7.1 Normas de qualidade para o biodiesel

Diferentes países seguem determinadas normas e para o caso do biocombustível, o Brasil segue a Resolução ANP nº 45/2014.

Anexo à resolução ANP nº 45/2014 está o regulamento técnico ANP N° 3/2014 que é aplicado em âmbito nacional às análises de biodiesel nacional ou importado e estabelece a sua especificação (ANP, 2014).

A Resolução vigente deverá estar anexa à publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio: Regulamento Técnico 3/2014 que empregam as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN). Os dados de repetibilidade e de reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste regulamento, devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados.

Conforme mencionado acima, a qualidade do combustível pode ser influenciada por vários fatores, que vão da qualidade da matéria-prima, passa pelo processo de produção e parâmetros posteriores à produção como estocagem, por exemplo. Quando as especificações são atendidas, o biodiesel pode ser utilizado sem oferecer qualquer comprometimento do motor. Mesmo quando utilizado em uma mistura com diesel de petróleo, independente dos teores praticados (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

Os fatores mais importantes na garantia da qualidade do biodiesel, além das matérias-primas empregadas, estão os fatores relacionados ao processo de produção e os fatores posteriores à produção (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

### 3.1.7.2 Fatores relacionados ao processo de produção que interferem na qualidade do produto

O aspecto mais relevante é a extensão da reação. Ou seja, a conversão de triacilgliceróis em uma mistura de éster alquil e glicerina. Aparentemente completa, após uma reação de transesterificação, em seu produto final pode conter pequenas quantidades de tri- di- e monoacilgliceróis (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

A porção glicerol dos acilgliceróis se refere ao glicerol ligado que quando somado ao glicerol livre proveniente do produto, fica conhecido como glicerol total.

Estes limites estão nas especificações de biodiesel da ANP 45/2014 sob o ensaio descrito na norma ASTM D6584 que determina o Glicerol Total por Cromatografia em fase gasosa (CG) (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006), (ANP, 2014).

O glicerol livre é insolúvel no biodiesel, sendo facilmente removido por decantação ou centrifugação. Ainda assim, alguma glicerina livre pode permanecer dispersa como gotículas suspensas que são capazes de se dissolverem no biodiesel. Quando esses combustíveis são lavados com água durante o processo de produção, apresentam pouco glicerol livre. Biodiesel com teores elevados de glicerol livre geralmente apresentam problema com a deposição desta substância em tanques de armazenamento, criando uma mistura viscosa que pode entupir filtros de combustíveis e provocar problemas na combustão (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

#### 3.1.7.3 Álcool residual ou catalisador residual

Tanto o metanol e o etanol quanto os catalisadores alcalinos, apresentam maior solubilidade na fração de maior polaridade. Portanto, a maior parte destes materiais residuais é removida quando o glicerol é separado do biodiesel. No entanto, mesmo após a separação, o biodiesel ainda pode apresentar 2 a 4% de metanol. O que chega a representar até 40% do excesso de metanol empregado na reação de transesterificação. Este metanol é recuperado nas unidades, em sua grande maioria utilizando processos de evaporação a vácuo. O metanol remanescente deve ser eliminado durante a etapa de lavagem aquosa. Com os catalisadores acontece o mesmo, a maior parcela é eliminada com o glicerol e a parcela remanescente, eliminada com a lavagem aquosa (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

#### 3.1.7.4 Fatores posteriores à produção que interferem na qualidade do produto

##### 3.1.7.4.1 Água e sedimentos

Água e sedimentos são itens fundamentais para o controle da qualidade do biodiesel (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

A água além de poder estar presente como água dissolvida pode estar sob a forma de gotículas, dispersa no meio. Embora o biodiesel seja insolúvel em água, este produto absorve muito mais água do que diesel de petróleo. (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006), (RAMIRO, 2013).

Como o biodiesel apresenta a característica de absorver umidade, o teor de água deve ser monitorado durante o armazenamento (RAMIRO, 2013).

A Resolução ANP 45/2014 indica o método ASTM D6304 que utiliza o método colouométrico (Karl Fischer), com maior sensibilidade para determinar o teor de água, fixando a concentração máxima aceitável de água no biodiesel em 250 mg/Kg para o produtor e em 350 mg/Kg para o distribuidor (ANP,2014), (RAMIRO, 2013).

Entre as classes de sedimentos estão incluídos os materiais em suspensão como ferrugem, partículas de sujeira ou ainda da oxidação do combustível mediante a formação de compostos insolúveis. Alguns revendedores têm notado o acúmulo no aumento de formação de depósito quando se faz uso dos mesmos tanques que eram antes utilizados somente para diesel (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

#### 3.1.7.4.2 Estabilidade ao armazenamento

Este parâmetro se refere à capacidade de o combustível resistir a um conjunto de modificações químicas que são inerentes ao armazenamento por longos períodos (RAMIRO, 2013).

O contato com o ar (estabilidade oxidativa) e o contato com a água (estabilidade hidrolítica) são os principais fatores que afetam a estabilidade ao armazenamento (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

Uma das desvantagens do uso do biodiesel é sua baixa resistência aos processos oxidativos, que é explicado pelo alto percentual de ésteres de ácidos graxos insaturados presentes em determinadas matérias-primas, portanto existe a necessidade do uso de antioxidantes para correção da estabilidade oxidativa, normatizada pelos parâmetros da Resolução ANP vigente (RAMIRO, 2013).

Os óleos vegetais apresentam naturalmente antioxidantes como tocoferóis, esteróis e tocotrienóis. Porém esses antioxidantes são afetados pela produção de biodiesel e pelo processo de refino de óleos vegetais.

A estabilidade oxidativa do óleo e do biodiesel é essencial para o controle de qualidade, principalmente no que diz respeito ao seu armazenamento (RAMIRO, 2013).

A oxidação é geralmente acompanhada pelo escurecimento do biodiesel do amarelo para o marrom, além de um odor de tinta. Na presença de água, os ésteres podem sofrer hidrólise até ácidos graxos de cadeia longa, proporcionando um aumento da acidez do produto (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

#### 3.1.7.4.3 Teor de éster

O teor de ésteres é importante para prevenir a utilização de misturas ilegais (RAMIRO, 2013). Em uma amostra de biodiesel é possível observar usando uma espectrometria de infravermelho, em torno de  $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$  uma vibração de estiramento de carbonila típica de éster e vibrações de estiramento C-O em torno de  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ .

Uma baixa conversão em ésteres metílicos pode ser decorrente: de condições reacionais inadequadas, tratamento insuficiente da matéria-prima, ou pela presença de impurezas, álcool ou glicerina residual no produto final (RAMIRO, 2013).

Grande parte destes compostos é retirada na etapa de purificação, portanto quanto mais eficaz e rigorosa for esta etapa, maior será a conversão em ésteres (RAMIRO, 2013).

Na determinação do teor de ésteres em biodiesel, diferentes técnicas podem ser empregadas. Entre as principais técnicas utilizadas destacam-se a cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG/DIC) (RAMIRO, 2013).

Este método quantifica ésteres graxos metílicos com cadeias de 14 a 24 carbonos, saturados ou insaturados E confirma se houve a conversão em ésteres metílicos na reação de transesterificação (RAMIRO, 2013).

A ANP estabelece uma percentagem mínima em ésteres de 96,5 % massa para o biodiesel, no entanto, não especifica uma norma ASTM para esta determinação (ANP, 2014), (RAMIRO, 2013).

A norma europeia EN 14103 indica a cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG/DIC) com padronização interna de Heptadecanoato de metila (RAMIRO, 2013).

A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (CLAE/EM), ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN- $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) e infravermelho próximo (IV) são outros exemplos de métodos que podem ser utilizados (RAMIRO, 2013).

#### 3.1.7.4.4 Índice de acidez

O índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama da amostra, o índice de acidez revela o estado de pureza do óleo (RAMIRO, 2013).



A qualidade do biodiesel está associada ao índice de acidez uma vez que seu elevado índice tem efeito negativo, podendo catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, e também prejudicar a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão.

Segundo a resolução ANP 45/2014, esta análise pode ser realizada pelos métodos ABNT NBR 1448 ou ASTM D664.

### 3.2 Propriedades do diesel versus biodiesel

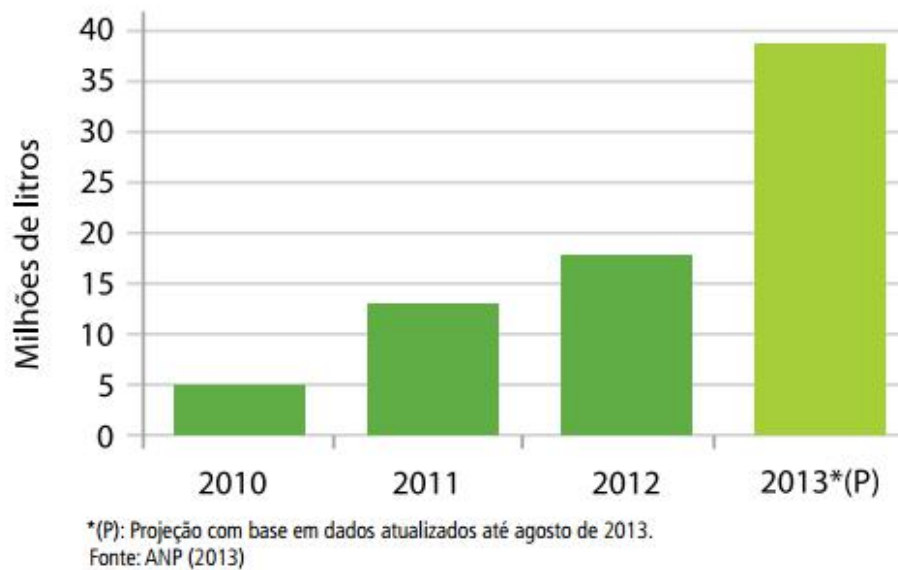
O biodiesel é totalmente compatível e miscível com o diesel de petróleo em qualquer proporção (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

Existe uma similaridade entre o diesel de petróleo e os componentes do biodiesel. A propriedade do combustível que mais demonstra este fato é o número de cetano (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

Muitas outras propriedades como o calor de combustão, o ponto de fluidez, a viscosidade cinemática, a estabilidade à oxidação e a lubricidade demonstram grande adequação do biodiesel como um combustível alternativo. Diante deste cenário, em vários países adotou-se o uso de misturas binárias biodiesel:diesel no lugar do biodiesel puro (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

As desvantagens do biodiesel estão relacionadas ao seu alto custo que é compensado por legislações que atuam de maneira a dar subsídios de isenção fiscal e pelo uso de matérias-primas de menor valor agregado como, por exemplo, o uso de óleos de frituras (figura 16) (MAPA,2013), (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

Figura 16 - Produção anual de biodiesel a partir de óleo de fritura usado.



Fonte: (MAPA, 2013).

O consumo mundial do diesel é expressivo e isso se tornou a preocupação de órgãos mundiais em relação as questões ambientais sobre as emissões de motores movidos a este combustível. Em vista disso o biodiesel vem se mostrando uma alternativa muito viável (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

Para se entender melhor porque o biodiesel reduz as emissões de gases quando usado como mistura binária nos motores diesel, é necessário entender os princípios básicos de operação deste motor (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

### 3.3 Técnicas de quantificação do teor de biodiesel em óleo diesel

Segundo dados do Programa Nacional de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), no mercado brasileiro, o óleo diesel é o combustível rodoviário que apresenta os maiores índices de não conformidades (ALISKE, 2010).

Portanto, novas metodologias para o controle de qualidade do biodiesel estão sendo desenvolvidas e validadas nos últimos anos.

Entre as técnicas analíticas para a identificação e a quantificação do percentual de biodiesel em óleo diesel, em misturas encontram-se a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, a ressonância magnética nuclear de hidrogênio, as espectroscopias no infravermelho médio, no ultravioleta, fluorescência,

raman, a cromatografia bidimensional (CG x CG), CLAE, a volumetria e o teste colorimétrico do ácido hidroxâmico (ALISKE, 2010).

### 3.3.1 Espectroscopia no infravermelho médio

#### 3.3.1.1 Princípios

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética (REM) com a matéria que pode ser dividida em regiões distintas de energia que correspondem a diferentes técnicas espectroscópicas (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e a micro-ondas.

Quase todos os compostos que tenham ligações covalentes, sejam orgânicos ou inorgânicos, absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro magnético desde que apresentem um momento dipolo permanente ou transitório (PAVIA, 2010).

A espectroscopia na região do infravermelho é norteadas pelas equações 1 e 2 listadas abaixo.

$$\epsilon = h\nu \quad \text{Equação 1}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Equação 2}$$

Onde,  $c$  é a velocidade da luz,  $\nu$  é a frequência,  $\lambda$  o comprimento de onda expresso em  $\text{cm}^{-1}$  e  $h$ , a constante de Planck (PAVIA, 2010).

A região de interesse abrange a região do infravermelho médio, de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (número de onda), que é a região de maior utilidade para a análise química conhecida como região do infravermelho médio (PAVIA, 2010).

#### 3.3.1.2 Teoria de absorção no Infravermelho

Quando moléculas orgânicas absorvem radiação no infravermelho, elas são excitadas para atingir um estado de maior energia vibracional. Sendo que a absorção de radiação no infravermelho é um processo quantizado (PAVIA, 2010).

A radiação nesta faixa de energia corresponde à faixa que engloba frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações na maioria das moléculas

covalentes. No entanto, é importante ressaltar que apenas ligações com momento dipolo que muda em função do tempo é capaz de absorver radiação no infravermelho, mesmo que a frequência da radiação seja exatamente igual à do movimento vibracional (PAVIA, 2010).

Em outras palavras, para transferir energia, uma ligação deve apresentar um dipolo elétrico que oscile na mesma frequência da radiação recebida. Assim, o dipolo elétrico oscilante da ligação pode acoplar-se com o campo eletromagnético da radiação incidente, que varia de forma senoidal. Ao absorver energia a molécula aumenta a amplitude de seus movimentos (PAVIA, 2010), (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

O momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e pela distância entre dois centros de carga (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

As forças de ligações e as massas dos átomos ligados provocam reflexos na absorção. A distância entre os átomos numa ligação é dinâmica, porém é passível de se definir uma distância média da ligação (PAVIA, 2010).

Tal qual qualquer oscilador harmônico, quando uma ligação vibra, sua energia de vibração está contínua e periodicamente mudando a sua energia cinética para potencial, vice-e-versa. A quantidade total de energia é proporcional à frequência da ligação (PAVIA, 2010).

Num oscilador harmônico a frequência é determinada pela constante  $K$  do elástico e pelas massas  $m_1$  e  $m_2$  dos dois átomos da ligação. A força  $K$  é uma constante que varia de uma ligação para outra. Por exemplo, as constantes de força para ligações triplas são o triplo das de ligações simples. E logicamente, as constantes de força das ligações duplas são o dobro das de ligações simples (figura 17) (PAVIA, 2010).

É importante observar que ligações mais fortes apresentam constantes de força  $K$  maior e vibram em frequências mais altas do que ligações mais fracas envolvendo as mesmas massas. Outro ponto importante é que ligações entre átomos de massas maiores, vibram em frequências mais baixas do que ligações entre átomos mais leves envolvendo o mesmo tipo de ligação (PAVIA, 2010).

No geral, ligações triplas são mais fortes do que duplas ou simples entre os mesmos dois átomos e têm número de ondas maiores (figura 17). Ao efeito da massa dos átomos envolvidos na ligação, observa-se que o aumento da massa reduzida

(equação 3) diminui a energia necessária para a transição vibracional. Mantendo o átomo de carbono e variando somente o outro elemento (figura 18).

Figura 17 - Posições das bandas (número de ondas,  $\text{cm}^{-1}$ ) de ligações triplas, duplas e simples entre o mesmo átomo em função da força K da ligação.

$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{C}$
$2150 \text{ cm}^{-1}$	$1650 \text{ cm}^{-1}$	$1200 \text{ cm}^{-1}$

Fonte: Adaptado (PAVIA, 2010).

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Equação 3}$$

Figura 18 - Posições das bandas (número de ondas,  $\text{cm}^{-1}$ ) de ligações simples entre carbono e alguns elementos de acordo com suas massas.

$\text{C}-\text{H}$	$\text{C}-\text{C}$	$\text{C}-\text{O}$	$\text{C}-\text{Cl}$	$\text{C}-\text{Br}$	$\text{C}-\text{I}$
$3000 \text{ cm}^{-1}$	$1200 \text{ cm}^{-1}$	$1100 \text{ cm}^{-1}$	$750 \text{ cm}^{-1}$	$600 \text{ cm}^{-1}$	$500 \text{ cm}^{-1}$

Fonte: Adaptado (PAVIA, 2010).

### 3.3.1.3 Usos do espectro no infravermelho

Os espectros de infravermelho são largamente utilizados para diferenciar moléculas, mesmo que isômeras entre si, exatamente pela própria natureza da frequência natural de vibração de cada ligação e como elas se comportam diferentemente em dois diferentes compostos. (PAVIA, 2010).

Um segundo uso e ainda mais importante da Espectroscopia de Infravermelho é fornecer a informação estrutural de uma molécula (PAVIA, 2010).

Determinado tipo de ligações tais como N-H, C-H, O-H, C-X, C=O, C-O, C-C, C=C, C $\equiv$ C, C $\equiv$ N, entre outras, são em geral encontradas em certas regiões do infravermelho vibracional (PAVIA, 2010).

#### 3.3.1.4 Modos de estiramento e dobramento

Os tipos de movimentos vibracionais da molécula no infravermelho são chamados de estiramento e dobramento (figura 19), podendo ser simples ou complexos.

As vibrações de estiramento ocorrem em frequências mais altas (maior energia), do que vibrações de dobramento. Os termos “tesoura”, “abanar” e “torção” são comumente usados na literatura científica para descrever certas deformações vibracionais em faixas do infravermelho (figura 20) (PAVIA, 2010).

Para moléculas com pelo menos três átomos nos quais pelo menos dois deles sejam idênticos, o estiramento é compreendido entre dois modos: simétrico e assimétrico. Estes modos de estiramentos geram absorção em diferentes faixas do espectro (PAVIA, 2010).

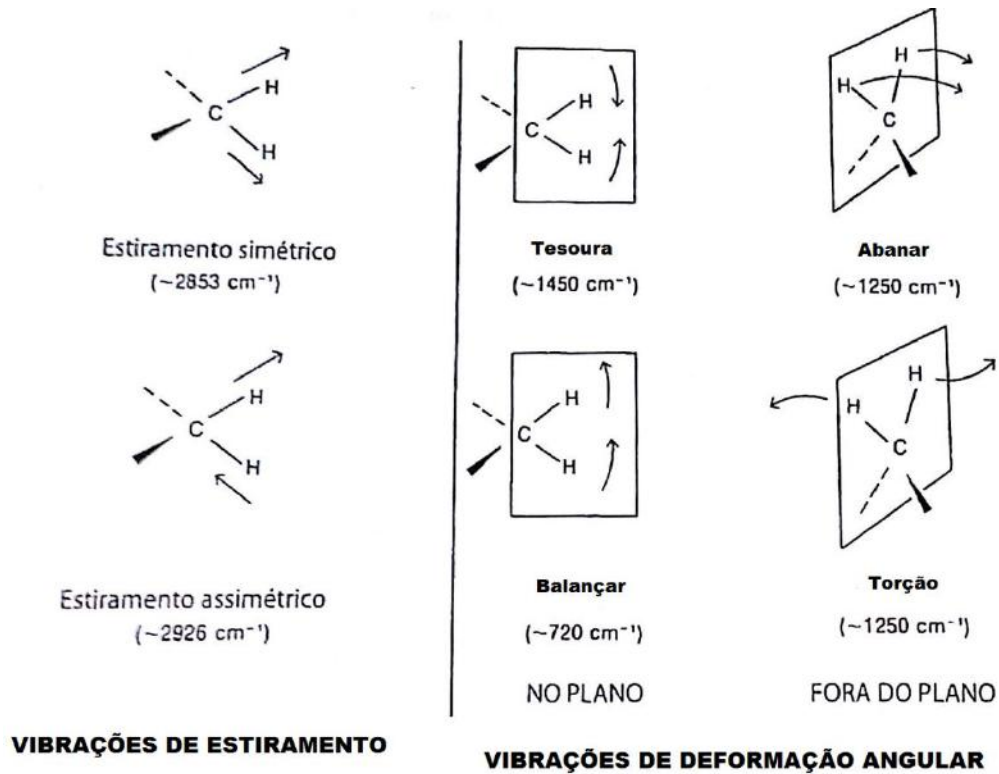
Estas vibrações são chamadas de vibrações fundamentais e são originárias da excitação do estado fundamental para o estado excitado, de energia mais baixa (PAVIA, 2010).

Figura 19 - Tipos mais simples de movimento vibracional (estiramento e deformação angular).



Fonte: (PAVIA, 2010).

Figura 20 - Vibrações de estiramento e de dobramento.



Fonte: Adaptado (PAVIA, 2010).

Já as vibrações harmônicas resultam da excitação do estado fundamental para estados de energia mais alta que correspondem a múltiplos inteiros de frequência do fundamental ( $\nu$ ), podendo se observar bandas harmônicas fracas em  $2\nu$  e  $3\nu$  (PAVIA, 2010).

### 3.3.1.5 Espectrômetro de infravermelho

Os espectrômetros que operam na região do infravermelho podem ser dispersivos ou de Transformada de Fourier (FT).

Ambos oferecem espectros de compostos, na faixa de interesse do presente estudo, 600 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Entretanto, espectrômetros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), apresentam espectros com alta pureza espectral e com melhor relação Sinal/Ruído (PAVIA, 2010).

### 3.3.1.5.1 Espectrômetros de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta tecnologia foi desenvolvida a fim de suplantiar as limitações encontradas com instrumentos dispersivos, como por exemplo, o lento processo de varredura (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009); (PAVIA, 2010).

É o mais moderno tipo de Espectrômetro e operam por um sistema diferente. O caminho óptico produz um padrão de sinais complexos chamado interferograma, que contém todas as frequências que formam o espectro infravermelho (figura 21), (PAVIA, 2010).

Um interferograma é um gráfico de intensidade *versus* tempo (domínio no tempo), porém o desejável para a interpretação dos dados é que o espectro seja um gráfico de intensidade *versus* frequência (no domínio da frequência). Portanto, este instrumento se utiliza de uma operação matemática conhecida como Transformada de Fourier (FT). Esta operação transforma um espectro de domínio do tempo em domínio da frequência, produzindo um espectro com maior rapidez, em até um segundo, sendo assim, possível coletar vários interferogramas da mesma amostra para posterior comparação (ALISKE, 2010); (PAVIA, 2010).

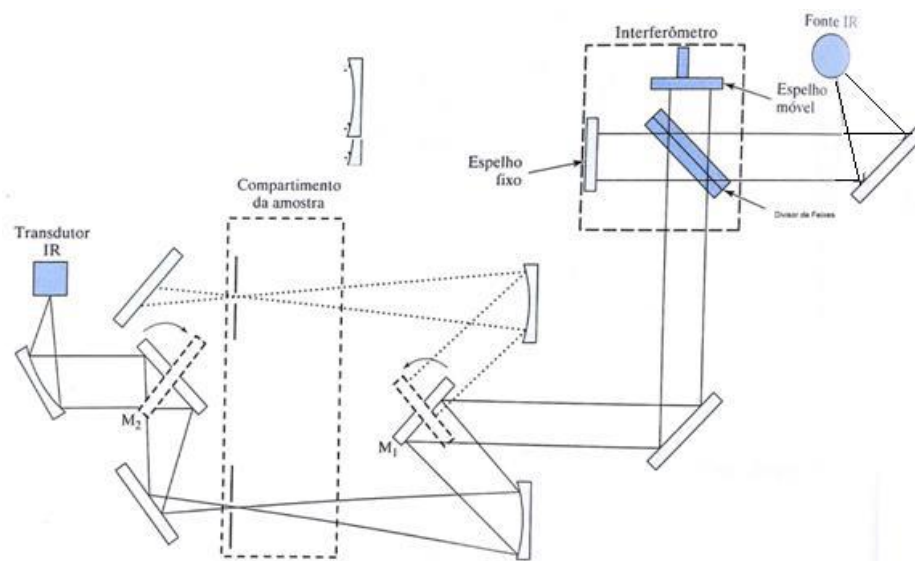
A grande vantagem deste método, além de ser extremamente rápido é a opção de realizar “n” medidas espectrais (interferograma) e a partir de sua soma, obter-se um espectro com melhor razão sinal/ruído num tempo de um segundo. Portanto, um Infravermelho-FT tem maior velocidade de varredura e maior sinal do que instrumentos dispersivos (ALISKE, 2010); (PAVIA, 2010).

O interferômetro (figura 21) modula a energia enviada à amostra, nele o feixe de REM proveniente da fonte é colimado em direção ao divisor de feixes, um espelho em um ângulo de 45° em relação à radiação incidida. Este divisor de feixes separa a radiação em dois feixes perpendiculares de mesma intensidade. Um feixe atravessa o divisor, ou seja, é transmitido para um espelho que se move e é refletido para o divisor de feixes. O segundo feixe é desviado num ângulo de 90° até um espelho fixo, sendo novamente refletido para o divisor de feixes. O movimento do espelho faz variar a trajetória do primeiro feixe. Estes dois feixes a serem refletidos pelos dois espelhos no divisor de feixes, se recombinam provocando interferências construtivas e destrutivas uma vez que eles possuem diferentes extensões de onda. Estas interferências construtivas e destrutivas combinadas dão origem ao interferograma, sendo que a interferência construtiva será máxima quando os dois espelhos estão em posições equidistantes (PAVIA, 2010).



O feixe que foi gerado a partir da combinação dos dois primeiros feixes produzidos pelo divisor de feixes, enfim atravessa a amostra. A amostra absorve simultaneamente todos os comprimentos de onda da região do infravermelho (PAVIA, 2010).

Figura 21 - Ilustração esquemática de espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).



Fonte: (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

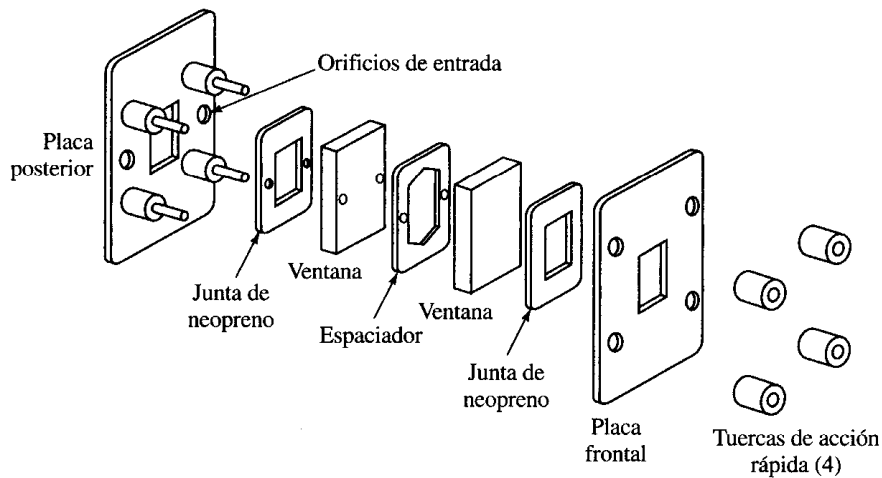
### 3.3.1.6 Preparação de Amostras para o FTIR

A reflexão de radiação pode ser de tipo especular, difusa e total atenuada (ATR) (FONSECA, 2011).

O compartimento de amostra é dimensionado para operar com diversos acessórios para as técnicas mencionadas acima, incluindo amostras nos estados sólido, líquido e gasoso, à baixa temperatura e pressão (ALISKE, 2010).

No procedimento de obtenção do espectro, líquidos não aquosos podem ser colocados entre placas de sal (KBr) na forma de um filme com espessura de 0,01mm ou menos (caminho óptico), têm-se o uso da técnica de célula de infravermelho desmontável para líquidos ou as janelas de KBr (figura 22). Para líquidos também se tem a opção de uso do ATR (ALISKE, 2010), (FONSECA, 2011), (SHIMADZU, 2011).

Figura 22 - Vista expandida de uma célula IR desmontável para amostras líquidas.



Fonte: (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2001).

Seja qual for o tipo de manipulação da amostra, pode-se realizar análises quantitativas de acordo com a Lei de Lambert-Beer que relaciona a intensidade de banda à concentração do analito. Esta lei estabelece que a absorvância ( $A$ ) é o produto entre a absorvidade molar ( $\epsilon$ , em  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), o caminho óptico ( $b$  em  $cm$ ) e a concentração da amostra ( $c$  em  $mol \cdot L^{-1}$ ) conforme a equação 4 abaixo. Sendo que,  $A$  e  $\epsilon$  dependem do número de onda.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Equação 4}$$

Em se tratando de instrumentos do tipo FTIR, o principal fator que leva a desvios na lei de Beer é a resolução insuficiente das bandas de absorção (ALISKE, 2010).

Desta forma, é necessária que se ajuste os parâmetros de resolução e número de varreduras antes de se analisar uma amostra.

### 3.3.1.7 Espectroscopia de Reflectância Total Atenuada (ATR)

A ATR é uma técnica robusta, segura e não destrutiva utilizada para fins qualitativos e quantitativos envolvendo líquidos, sólidos insolúveis, filmes, adesivos, pós, pastas entre outros (ALISKE, 2010), (FONSECA, 2011).

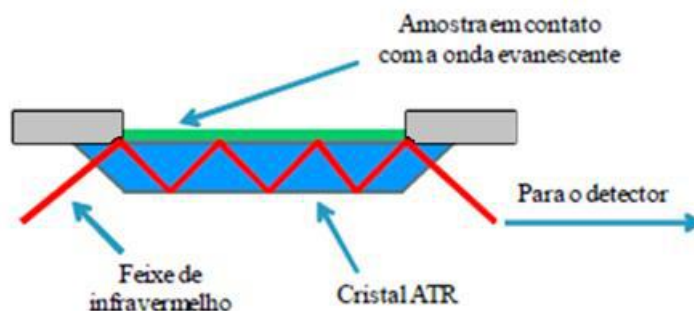
Resumidamente, o feixe de infravermelho é direcionado para um cristal opticamente denso com alto índice de refração em determinado ângulo. A fração do

feixe incidente que é refletida aumenta com o ângulo de incidência. Além de certo ângulo crítico a reflexão é total (figura 23) (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009); (SHIMADZU, 2011).

Essa reflectância interna cria uma onda evanescente que se estende para além da superfície do cristal no interior da amostra mantida em contato com o cristal e sobressaem apenas poucos micrômetros (0,5 a 5  $\mu\text{m}$ ) além da superfície cristalina e no interior da amostra (ALISKE, 2010).

A radiação penetrante é chamada de onda evanescente. Em regiões de espectro de infravermelho onde a amostra absorve energia, esta onda será atenuada ou alterada. A energia atenuada retorna para o feixe de infravermelho, que então sai pela extremidade oposta do cristal e atinge o detector do espectrômetro, gerando o espectro de infravermelho. Este fenômeno é conhecido como reflectância total atenuada (ATR) (ALISKE, 2010), (FONSECA, 2011).

Figura 23 - Esquema de um sistema de reflectância total atenuada (ATR) com múltiplas reflexões.



Fonte: (ALISKE, 2010).

Dos vários cristais empregados em ATR, com diferentes índices de refração ( $n$ ), destacam-se o seleneto de zinco ( $n= 1,52$ ), o germânio ( $n=4$ ) e o diamante tipo II ( $n=2,38$ ) (FONSECA, 2011); (SHIMADZU, 2011).

Uma das maiores vantagens da espectroscopia ATR é que os espectros de absorção de uma ampla variedade de tipos de amostras são prontamente obtidos com o mínimo de preparo de amostra. Linhas, fios, tecidos e fibras podem ser estudados pressionando-se as amostras contra o cristal. Pastas, pós ou suspensões podem ser manipuladas de maneira semelhante. Soluções aquosas também podem ser

acomodadas, desde que o cristal não seja solúvel em água (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009); (FONSECA, 2011).

Apesar de ser virtualmente semelhante, o espectro de ATR não é idêntico ao espectro comum de absorção devido a distorções que ocorrem próximo às bandas de absorção fortes, onde o índice de refração da amostra pode variar rapidamente. As absorvâncias são independentes da espessura da amostra, uma vez que a radiação só penetra alguns micrômetros da mesma. Porém dependem do ângulo de incidência. Entretanto, a intensidade da banda de ATR é geralmente proporcional à concentração, de maneira que medidas quantitativas podem ser feitas (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009); (ALISKE, 2010);(FONSECA, 2011).

Diante do exposto acima, a espectroscopia de infravermelho médio pode ser utilizada para determinar a quantidade de biodiesel na blenda biodiesel – diesel. A banda utilizada é a do grupo carbonila que se situa próximo a  $1740\text{ cm}^{-1}$  (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2006).

#### 4 Materiais, amostras, equipamentos e procedimento analítico

##### 4.1 Materiais

Os quadros 1 a 4 apresentam os equipamentos de pequeno porte, materiais utilizados, suas características principais e fornecedores.

Quadro 1 – Relação de micropipetas utilizadas para formulação das misturas.

Relação de micropipetas utilizadas para o preparo da mistura biodiesel:diesel			
Marca	Faixa de volume (µL)	Nº Certificado de Calibração / Data Calibração	Empresa
Eppendorf	100- 1000	135412013/ 19-04-2013	ControlLab
Nichipet EX	100 -200	-	-

Fonte: Próprio autor

Quadro 2 – Relação de ponteiros utilizadas para formulação das misturas.

Relação de ponteiros utilizadas para preparo das misturas biodiesel:diesel			
Ponteira	Faixa de volume ( $\mu\text{L}$ )	Código	Lote
Tipo Gilson	200 - 1000	181727	1504214
Tipo Gilson	0-200	181743	18062014A

Fonte: Próprio autor.

Quadro 3 – Relação vidraria e outros equipamentos utilizados para formulação das misturas.

Vidraria e outros equipamentos utilizados para formulação das misturas biodiesel:diesel						
Material	Tipo	Marca	Modelo	Volume (mL)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	U.R %
Vórtex	Agitador de Soluções	Phoenix	AP56	-	-	-
Tubo de ensaio	Vidro	-	-	10	-	-
Termohigrômetro	-	TFA	-	-	25,2	48
Seringa	Vidro	Top®	K64	2	-	-

Fonte: Próprio autor.

Quadro 4 – Relação de solventes e material utilizados para calibração e limpeza dos dispositivos do instrumento do FTIR.

Reagentes, Padrões e outros materiais utilizados para a análise das misturas biodiesel:diesel			
Reagentes	Tipo	Marca	Modelo
Etanol	PA	-	-
Papel	Comum, tipo fino e absorvente	-	-
Filme de Poliestireno (Padrão)	-	Shimadzu Corporation	-

Fonte: Próprio autor.

Com exceção do equipamento de FTIR, que pertence ao Departamento de Química Analítica do IQ/UFRJ, todos os demais equipamentos, utilizados neste trabalho, pertencem ao Laboratório de Química – LAQUIM - do Departamento de Química Analítica (DQA) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e são mantidos de acordo com os procedimentos vigentes de controle, calibração e manutenção de equipamentos.

## 4.2 Amostras

Neste trabalho foram utilizadas amostras de óleo diesel marítimo, óleo diesel S500, biodiesel, óleos vegetais. Todas as amostras relacionadas a cada ensaio preconizado encontram-se definidas nos itens abaixo.

### 4.2.1 Amostras para Validação

Nos procedimentos analíticos adotados para realizar os ensaios de validação, segundo as figuras de mérito comuns às análises qualitativas e quantitativas, foram utilizadas amostras de óleo diesel marítimo, óleo diesel S500, biodiesel e óleos vegetais.

A seleção de amostras usadas nos ensaios de validação do método ou no ensaio requerido foi realizada através de pesquisa de mercado tendo em vista a matéria-prima utilizada na produção de biodiesel, óleo diesel de maior expressão comercial e de como são preparadas as misturas binárias biodiesel:diesel.

Assim sendo, foram escolhidos o Óleo Diesel S500 por ser o de maior consumo no país pela malha rodoviária e estar vigente na legislação e o biodiesel de soja de produção recente (obtido por rota metílica) por ser o biodiesel de maior produção.

As amostras foram cedidas pelo Centro de Pesquisas e Caracterização de Óleos e Combustíveis da UFRJ (Coppecomb) no mês de agosto de 2014. Os resultados das análises físico-químicas estão no anexo I, II e III e estão conforme com as normas vigentes no momento (ANP 50/2013 para óleo diesel e ANP 45/2014 para biodiesel), anexos IV e V.

As amostras de óleos vegetais foram compradas em supermercados do Rio de Janeiro e estão listadas no quadro 5.

Quadro 5 – Listagem dos óleos vegetais.

Óleo vegetal	Marca	Fabricante	Lote	Validade
Canola	Salada	Bunge Alimentos S/A	L0714	05-04-2015
Girassol	Salada	Bunge Alimentos S/A	L0614	03-2015
Soja	Soya	Bunge Alimentos S/A	L0714 A	15-04-2015

Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.2 Amostras de campo

As amostras reais foram adquiridas nos postos Ipiranga e Shell, nas cidades do Rio de Janeiro (RJ), Três Rios (RJ), Juiz de Fora (MG) e Ubá (MG), nos meses de março, abril e maio de 2015 e serão analisadas futuramente.

Todas as amostras foram acondicionadas durante o período de experimento no LAQUIM. A temperatura e umidade relativa do laboratório foram monitoradas empregando termohigrômetro. Para controlar a umidade do ambiente foi utilizado um desumidificador.

Os procedimentos analíticos utilizados neste trabalho, separados de acordo com o ensaio e tipo de amostra, estão descritos resumidamente a seguir.

#### 4.3 Procedimentos analíticos adotados na validação do método

A validação do método analítico comprova através de evidências objetivas que requisitos para uma determinada aplicação ou uso específico são atendidos (SILVA; ALVES, 2006).

A validação do método foi guiada pelas diretrizes de duas agências credenciadoras para verificar a competência de laboratórios de ensaio, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2003) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2003).

As figuras de mérito avaliadas na validação do método foram especificidade, faixa linear de trabalho e linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação, teste de efeito residual e teste de estabilidade, conforme a Resolução ANVISA RE nº899, de 29/05/2003 e o documento INMETRO DOQ-CGCRE-008, de março de 2003, Revisão 04 – julho de 2011.

Os procedimentos analíticos utilizados neste trabalho, separados de acordo com o ensaio e tipo de amostra, estão descritos resumidamente a seguir.

##### 4.3.1 Especificidade

Especificidade é a capacidade que o método possui de identificar de forma inequívoca a substância de interesse independente da matriz da amostra e de suas impurezas (SILVA; ALVES, 2006).

A especificidade refere-se a um método específico para um único analito e a seletividade refere-se a um método utilizado para vários analitos com capacidade de distinção entre eles (SILVA; ALVES, 2006).

A Especificidade foi avaliada a partir de misturas de dois tipos diferentes de matriz (óleo diesel): óleo diesel marítimo e óleo diesel S500. Alíquotas diferentes (n=5) provenientes das duas matrizes foram fortificadas com 3% de biodiesel de soja. As amostras em branco, sem adição do biodiesel das mesmas matrizes também foram submetidas à análise por FTIR.

#### 4.3.2. Faixa linear de trabalho e linearidade

A faixa linear é definida como a faixa de concentrações na qual a sensibilidade pode ser considerada constante e são normalmente expressas nas mesmas unidades do resultado obtido pelo método analítico (SILVA; ALVES, 2006).

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação (RIBANI *et al.*, 2004).

A linearidade dos modelos de calibração foi avaliada, inicialmente em 19 níveis, em duplicata para cada nível. O preparo das misturas de biodiesel em óleo diesel, empregadas na obtenção da curva analítica, consistiu na adição de biodiesel de soja ao óleo diesel S500 em percentuais volumétricos, na faixa de 0 a 100% (equação 5, tabela 2). Sendo que, os percentuais volumétricos variaram em intervalos de 1% na faixa de 0 a 10% e em intervalos de 10% na faixa de 10 a 100%. As misturas binárias foram preparadas em tubos de ensaio de 10 mL com auxílio de micropipetas calibradas. No total foram preparadas 40 amostras.

$$\% V/V = \frac{V_{\text{soluto}}}{\sum V_{\text{constituíntes}}} \times 100\% \quad \text{Equação 5}$$

Onde,  $V_{\text{soluto}}$  e  $V_{\text{constituíntes}}$  são o volume de biodiesel e a soma do volume de biodiesel e óleo diesel, respectivamente, na mistura.



Tabela 2 – Volume de diesel S500 e biodiesel de soja utilizado no preparo das amostras empregadas no preparo da curva analítica.

Código da Amostra de calibração	Volume de diesel S500 (µL)	Volume de biodiesel de Soja (µL)	Teor nominal de biodiesel na mistura %(v/v)
DS	1000	0	0
DS99 BS1	990	10	1
DS98 BS2	980	20	2
DS97 BS3	970	30	3
DS96 BS4	960	40	4
DS95 BS5	950	50	5
DS94 BS6	940	60	6
DS93 BS7	930	70	7
DS92 BS8	920	80	8
DS91 BS9	910	90	9
DS90 BS10	900	100	10
DS80 BS20	800	200	20
DS70 BS30	700	300	30
DS60 BS40	600	400	40
DS50 BS50	500	500	50
DS40 BS60	400	600	60
DS30 BS70	300	700	70
DS20 BS80	200	800	80
DS10 BS90	100	900	90
BDS100	0	1000	100

Volume total = Volume dos Constituintes = 1000 µL

Fonte: Próprio autor.

Imediatamente após preparar a mistura, a mesma foi homogeneizada em vórtex por cerca de 10 segundos e colocada sob a bancada à temperatura e umidade relativa de aproximadamente 25,2°C e 48%, respectivamente. Em seguida, procedeu-se a análise.

As curvas analíticas foram construídas através da área do pico da banda da carbonila, medida em absorvância, em relação com as percentagens nominais de biodiesel na mistura. As curvas foram ajustadas através de regressão linear simples (método dos mínimos quadrados) e regressão linear ponderada empregando-se diversos fatores ponderais ( $1/x$ ,  $1/x^2$  e  $1/y^2$ ). O fator de ponderação empregado foi escolhido com base no cálculo do erro relativo percentual (%ER, equação 6) Johnson *et al.*, 1988.

$$VEsperado\% ER = \frac{|\%Vesperado - \%Vnominal|}{\%Vnominal} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Os modelos de calibração foram avaliados com base nos coeficientes de correlação ( $r$ ) e determinação ( $r^2$ ), no erro percentual cumulativo ( $\Sigma\%ER$ ) no teste de análise de variância (ANOVA). A homocedasticidade dos dados de calibração foi avaliada empregando o teste de Cochran's com nível de confiança de 95% (MASSAR *et al.*, 1997).

Nesta etapa avaliou-se a provável faixa de resposta linear, definiu-se a melhor curva, além de estimar os limites superior e inferior da faixa linear de trabalho.

Curvas analíticas diárias, usando a faixa de linearidade pré-estabelecida após determinar o melhor modelo (medidas em duplicatas por percentagem de biodiesel na mistura), foram preparadas durante o processamento de todos os lotes analíticos.

#### 4.3.3 Precisão e exatidão

A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma mesma amostra, onde as duas formas mais comuns de expressá-la são por meio de repetitividade (mesmas condições) e reprodutividade (condições diferentes) expressa pelo coeficiente de variação. Ambas a repetitividade e reprodutibilidade são dependentes da concentração do analito e, deste modo, devem ser determinadas para diferentes valores de concentrações.

No presente estudo foi avaliada a precisão intraensaios, ou seja, a repetitividade também conhecida como o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas, efetuadas sob as mesmas condições de medição. Todas as medições com o mesmo procedimento; mesmo analista; mesma instrumentação, dentro de um curto período de tempo. Também foi avaliada a precisão intermediária (interensaios, 3 dias diferentes).

Para o ensaio de precisão e exatidão foram preparadas amostras de controles de qualidade, em diferentes percentuais de biodiesel na mistura biodiesel de soja: óleo diesel (v/v), que abrangiam a curva analítica, ou seja, no limite Inferior de Quantificação (CQLIQ B3), no Controle de Qualidade da Legislação (CQLEG B7), Controle de Qualidade de Média Concentração (CQM B40) e Controle de Qualidade

de Alta Concentração (CQA B80). As amostras foram preparadas e analisadas em cinco replicatas ( $n=5$ ) e repetidas em 3 dias diferentes.

A precisão intraensaios e a precisão interensaios foram calculadas como percentagem média obtida do valor teórico adicionado nas amostras. O critério de aceitação para exatidão foi valores médios com desvio inferior a  $\pm 15\%$  do valor nominal e para precisão foi um CV máximo de 15%. Com exceção do CQLIQ, cujo critério de aceitação foi de  $\pm 20\%$  (SHAH *et al.*, 1992).

A cada análise (dia), foi realizada uma curva analítica em duplicata.

#### 4.3.4 Exatidão

A exatidão é verificada quando são obtidos resultados muito próximos em relação ao valor verdadeiro (nominal). A exatidão é expressa como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito (SILVA; ALVES, 2006).

Segundo Ribani *et al.* (2004), a exatidão pode ser avaliada através do método de recuperação.

Para avaliar a exatidão foram preparados os controles de qualidade CQLIQ, CQLEG, CQM e CQA obtidos da mistura de biodiesel de óleo de soja com óleo diesel nas percentagens de 3,00; 7,00, 40,00 e 80,00 % (v/v), respectivamente.

#### 4.3.5 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração que pode ser detectada, porém não necessariamente quantificada. Enquanto, o limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância que pode ser determinada com certo grau de precisão e exatidão (RIBANI *et al.*, 2004).

No caso de métodos instrumentais, a estimativa do LD pode ser feita com base na relação de três vezes o ruído da linha de base, pelo método visual ou baseado em parâmetros da curva analítica (RIBANI *et al.*, 2004).

Quando a homogeneidade das variâncias é observada o desvio padrão residual da curva analítica (RSD, equação 7) é uma boa estimativa para o desvio padrão de todos os pontos da curva, inclusive para o ponto com concentração igual à concentração do branco da amostra. Desta forma é possível estimar diretamente ambos os limites (LD e LQ) pela utilização deste parâmetro.

O LD e o LQ, no presente estudo, foram estimados, utilizando respectivamente as equações 8 e 10, a partir do desvio padrão residual da curva analítica.

$$RSD = \frac{\sqrt{y_i - y)^2}}{(n - 2)} \quad \text{Equação 7}$$

$$LD = 3 \times \frac{RSD}{a} \quad \text{Equação 8}$$

$$LQ = 10 \times \frac{RSD}{a} \quad \text{Equação 9}$$

Onde,  $a$  é a inclinação da curva analítica.

A fim de avaliar a adequação do LQ, uma amostra de controle de qualidade no nível do limite de quantificação, (CQLIQ) 3% (v/v), foi testada em 5 replicatas em 3 dias diferentes e sua precisão e exatidão foram calculadas conforme descrito anteriormente. Os critérios de aceitação para o CQLIQ foram precisão (CV%)  $\leq 20$  e exatidão entre 80 a 120%, de acordo com Shah *et al.* (1992).

#### 4.3.6 Teste de efeito residual (TER)

Foram preparadas amostras em branco e misturas de biodiesel:óleo diesel, as quais foram submetidas a análise por FTIR na seguinte ordem: amostra em branco (DS500), CQLIQ (B3), o limite superior da curva (B100), amostra em branco e amostra em branco.

#### 4.3.7 Teste de estabilidade

Foi realizado um teste de curta duração em temperatura ambiente. O objetivo deste teste foi avaliar a estabilidade das misturas biodiesel:óleo diesel durante o preparo das amostras.

##### 4.3.7.1 Teste de estabilidade de curta duração em temperatura ambiente

Para o ensaio de estabilidade de curta duração foram preparadas oito replicatas de CQLIQ (B3) e CQLEG (B7). As replicatas de CQLIQ e CQLEG foram preparadas e deixadas em repouso, sobre a bancada, nas mesmas condições de trabalho por quatro horas.

Em seguida, foi preparada a curva analítica em duplicata. Após a leitura das curvas foram lidas as replicatas de CQLIQ e CQLEG por FTIR.

O tempo entre o término da fortificação da última replicata (CQA) e o início da leitura da primeira replicata (Branco) foi de quatro horas.

#### 4.3.8 Aplicação do método a amostras reais

O método desenvolvido deverá ser aplicado às amostras de diesel.

#### 4.3.9 Tratamento estatísticos dos dados

Na avaliação dos dados obtidos nos diferentes ensaios foram utilizados os programas estatísticos SPSS™ versão 17.0 e Microsoft Excel™ 2003 e o suplemento Action (versão 2.8.29.557.515 – janeiro / 2014).

### 4.4 Análises das amostras dos ensaios de validação e de campo

#### 4.4.1. Equipamento de FTIR

Todos os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos na faixa entre 600 e 4400  $\text{cm}^{-1}$ , infravermelho médio, por intermédio do equipamento de Infravermelho com Transformada de Fourier - Shimadzu, modelo IRAFFINITY-1 (figura 24), localizado no LAQUIM.

Os espectros foram obtidos empregando as condições descritas no quadro 6.

Duas técnicas foram utilizadas neste trabalho: a de célula desmontável de infravermelho para amostras líquidas e a de reflectância total atenuada.

Figura 24 - Espectrômetro FTIR modelo IRAinffinity-1.



Fonte: (AZOQUANTUM, 2014).

Quadro 6 – Resumo dos parâmetros utilizados para a obtenção dos espectros.

Parâmetros de análise no equipamento para célula de infravermelho desmontável e Reflectância Total Atenuada (ATR)	
Modo de obtenção do espectro	% Transmitância
Apodization	Happ-Genzel
Nº de varreduras	32
Resolução	4
Faixa de aquisição (cm <sup>-1</sup> ) Min.	600 - 4400
Fonte de radiação	Globar
Feixe do instrumento	Interno
Detector	DLATGS Detector MTG-21
Velocidade do espelho móvel	2,8 mm/s

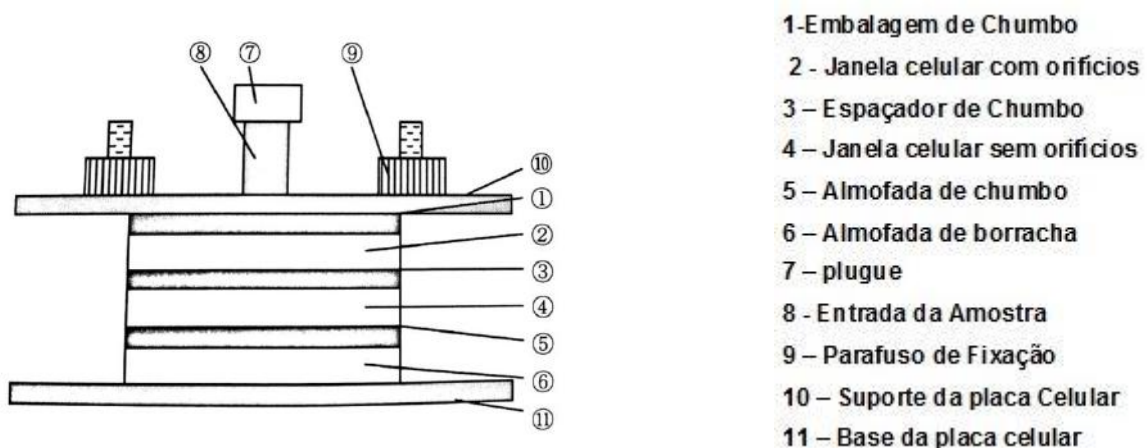
Fonte: Próprio autor.

#### 4.4.1.1 Célula de infravermelho desmontável para análise em transmitância

A célula de infravermelho desmontável (figuras 25 – 27) é montada como um sanduíche com uma placa posterior e vários espaçadores e juntas de silicone, alguns vazados e uma placa de KBr ( $n= 1,52$ ) e por último uma placa superior. Estes espaçadores podem variar o tamanho do percurso óptico e conseqüentemente a transmitância. Foi utilizado espaçador de 0,05 mm.

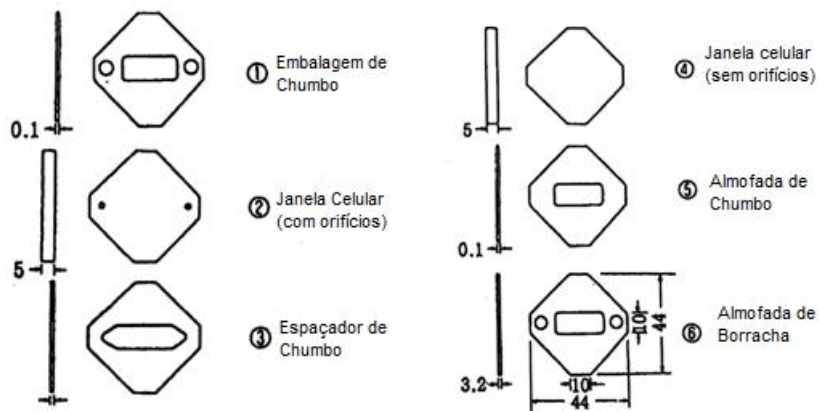
O procedimento de limpeza da célula foi realizado primeiro com lenço de papel, com a finalidade de se retirar o excesso de óleo. Em seguida, as peças foram lavadas com álcool PA.

Figura 25 - Esquema de montagem da célula líquida desmontável de KBr.



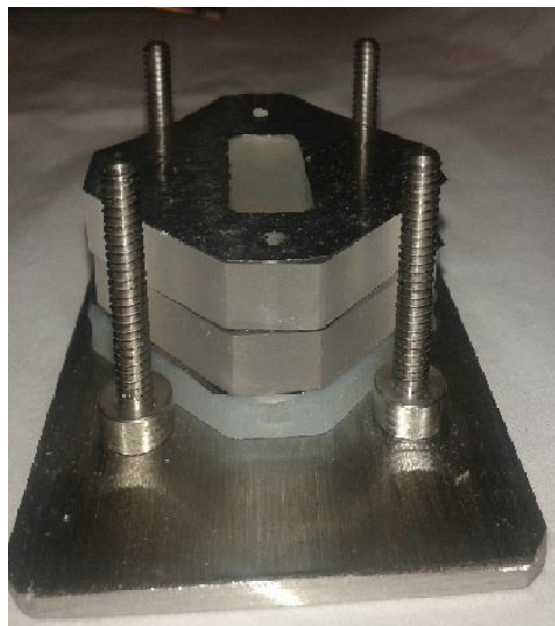
Fonte: (SHIMADZU,2011).

Figura 26 - Dimensões das células e espaçadores.



Fonte: (SHIMADZU,2011).

Figura 27 - Montagem da célula desmontável de KBr para infravermelho.



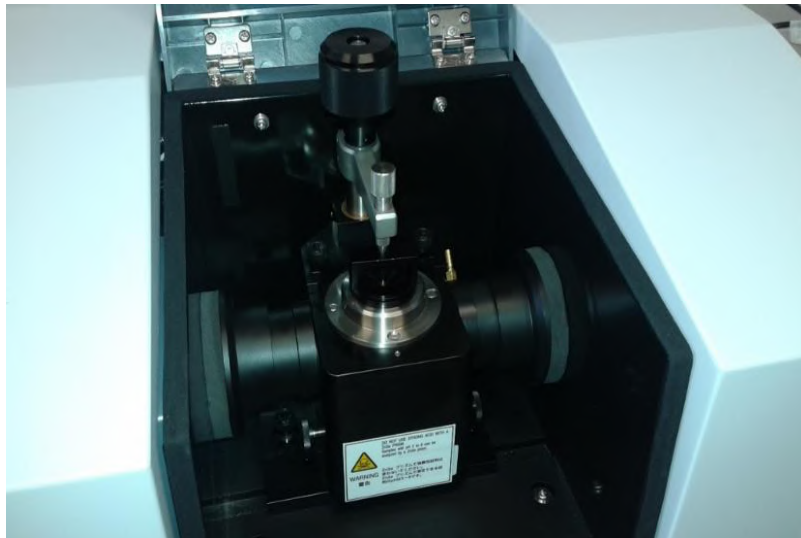
Fonte: Próprio Autor.

#### 4.4.1.2 Acessório para análise por reflectância total atenuada

O acessório de ATR (figura 28 e 29) é encaixado no equipamento e após ser reconhecido pelo *software*, procede-se a obtenção do *background*, ou seja, a obtenção de um espectro da absorção da água e do gás carbônico do ambiente.

Na obtenção do espectro por ATR o feixe de infravermelho passa por dentro da estrutura do acessório e o mesmo sofre uma reflexão ao passar para o cristal de ZnSe (Seleneto de Zinco), mais denso e com alto índice refração, para um meio menos denso que é a amostra. O feixe de infravermelho sobressai apenas poucos micrômetros (0,5 a 5  $\mu\text{m}$ ), sendo que o valor exato é determinado pelo comprimento de onda da luz, o ângulo de incidência e os índices de refração para o cristal ATR e o meio a ser investigado. O número de reflexões pode ser variado através da variação do ângulo de incidência. O feixe é direcionado para o detector à medida que sai do cristal (RECURSOS EDUCATIVOS, 2014).

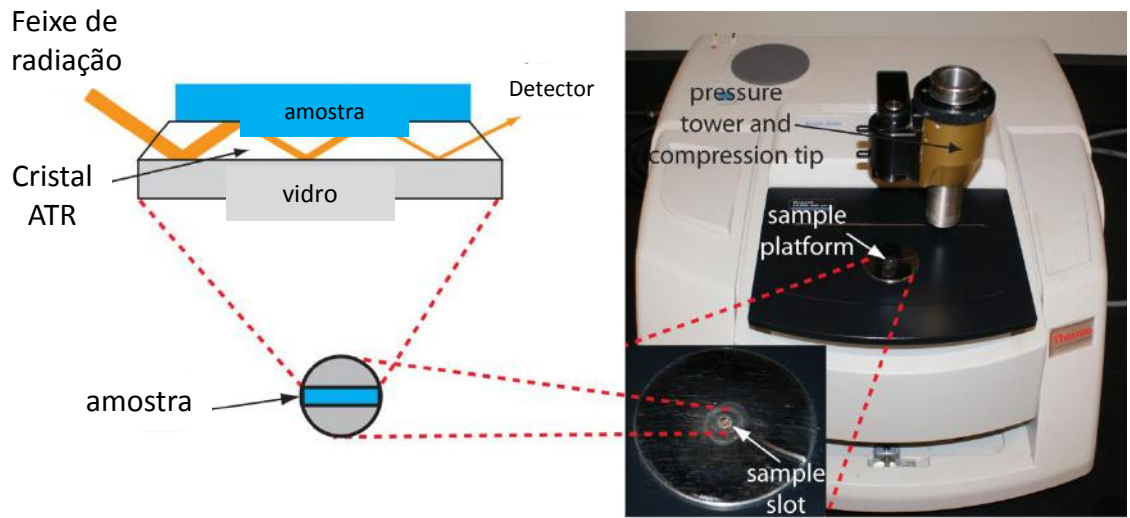
Figura 28 – Acessório de ATR montado no espectrômetro de infravermelho.



Fonte: Próprio Autor.



Figura 29 – Acessório de ATR em detalhe mostrando o orifício onde é introduzida a amostra.



Fonte: Próprio Autor.

Antes e após o término de cada análise, a peça cilíndrica com o orifício central (líquido retentor – P/N 208-97247-47) que retém a amostra sobre o prisma de ZnSe (P/N 208-97247-43) foi limpa com um lenço de papel para retirar o excesso de óleo ou gordura. Em seguida, foi utilizado um lenço de papel embebido em álcool PA e passado suavemente sobre essas peças. A fim de avaliar o procedimento usado na limpeza, foi obtido um espectro com todo o dispositivo de ATR após a limpeza das peças.

#### 4.4.2 Análise da amostra

##### 4.4.2.1 Célula de infravermelho desmontável

Após montar a célula (figura 30), a amostra é injetada lentamente por intermédio de uma seringa de vidro por uma extremidade até que se observe a mesma surgir na outra extremidade. Neste momento a extremidade oposta é fechada pelo plugue próprio (figuras 25 e 30) e caso não se observe a existência de bolhas de ar na janela de KBr, a extremidade de entrada é fechada.

Uma vez montada, finalmente a célula é inserida no suporte e procede-se a leitura da amostra. Após o tempo necessário, o espectro obtido é salvo na pasta previamente criada e denominada com data do dia da análise pelo caminho *file/ export*

salvando em *Documentos/Lab503/Marlice/Patricia/dd-mm-aaaa/nomedaamostra* pelo *software*.

Figura 30 – Célula desmontável de KBr para infravermelho montada e pronta para análise.



Fonte: Próprio Autor.

#### 4.4.2.2 Reflectância total atenuada (ATR)

À semelhança do que foi descrito na técnica da célula de infravermelho desmontável, deve ser feito a leitura do *background* com o acessório de ATR.

Foi utilizada a técnica de ATR, no qual o cristal, conforme descrito anteriormente é ZnSe. A introdução da amostra sobre a célula de ATR é realizada com o auxílio de um conta-gotas. A quantidade de amostra utilizada é de três gotas por análise, que corresponde a aproximadamente 87,5  $\mu\text{L}$ .

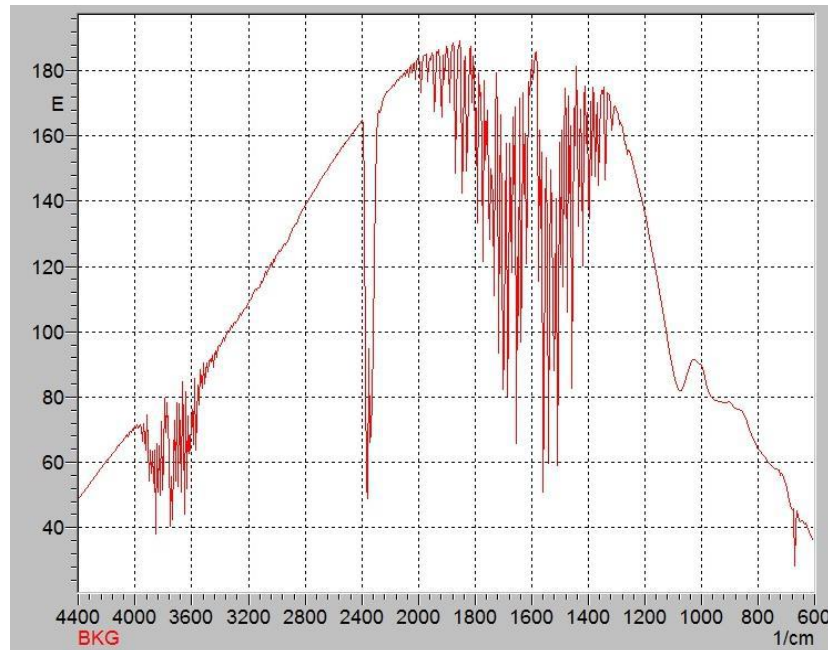
## 5 Resultados e Discussões

### 5.1 Verificação periódica do instrumento

Antes do começo da análise/dia, conforme citado anteriormente, faz-se necessária uma leitura do *background* (figura 31), ou seja, a obtenção de um interferograma que contém gases atmosféricos que absorvem no infravermelho, como é o caso do dióxido de carbono e vapor d'água. Assim, o *software* subtrai

automaticamente essas contribuições no espectro. A resposta é somente o espectro do composto de interesse.

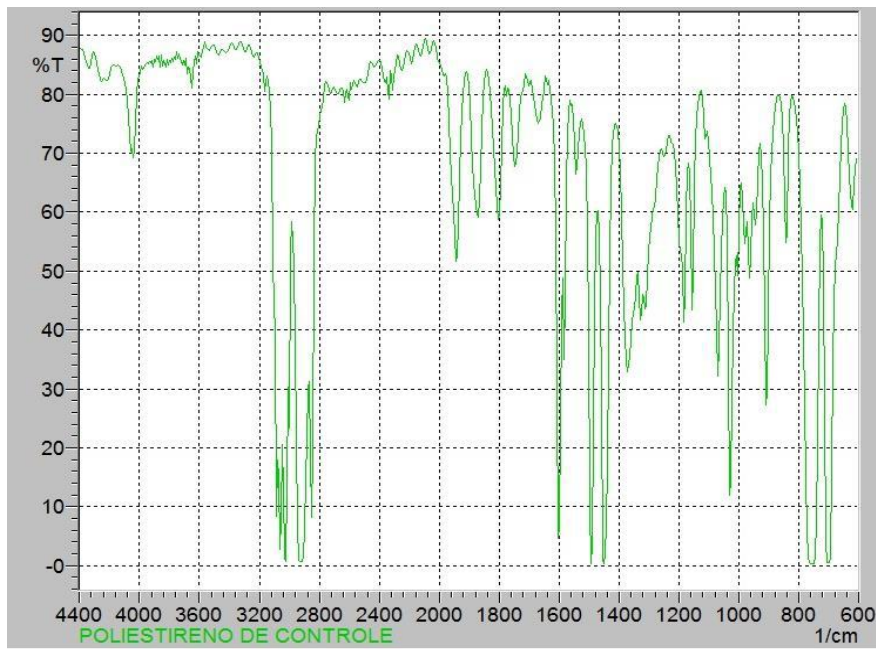
Figura 31 – Espectro no Infravermelho do Background.



Fonte: Próprio Autor.

É necessário também que se faça a leitura do filme de Poliestireno (PN: 202-30689-01), (figura 32), para a calibração diária do equipamento, através das bandas de referências.

Figura 32 – Espectro no Infravermelho do poliestireno de controle.



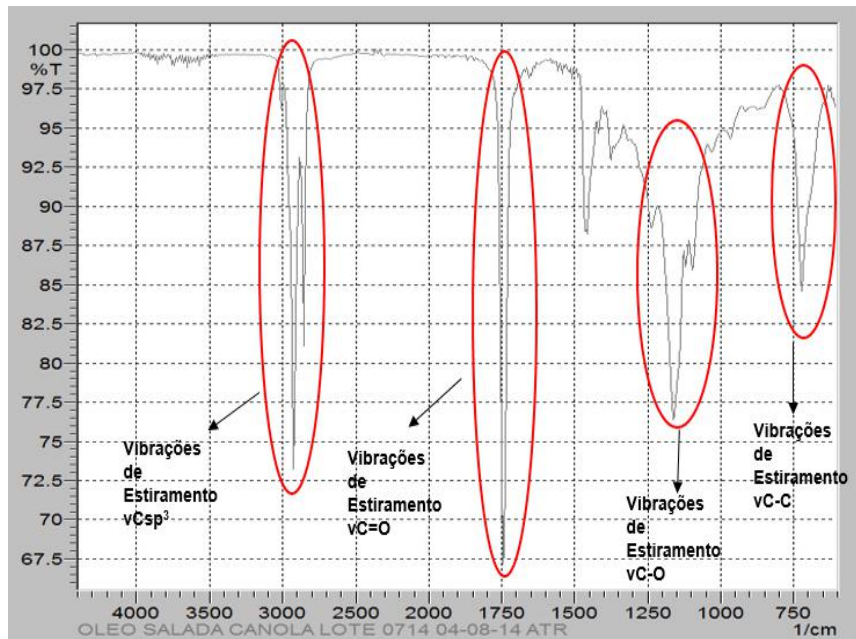
Fonte: Próprio Autor.

## 5.2 Interpretação de ensaio comparativo por FTIR

Foram analisados por FTIR os óleos vegetais de canola, girassol e de soja para comparação e atestar a transesterificação no Biodiesel puro (B100). Os óleos vegetais não apresentam diferenças significativas entre si (figuras 33 a 35).

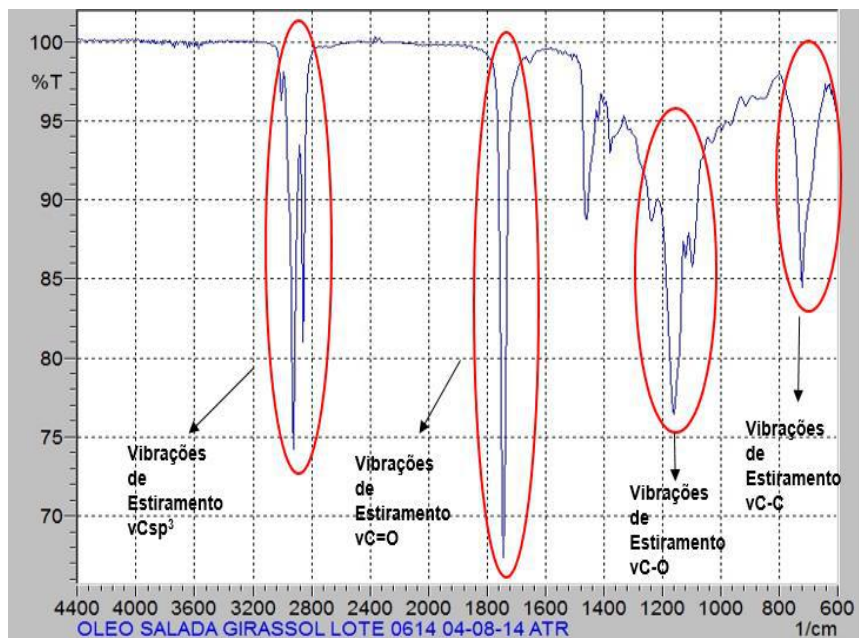
Comparando-se o espectro de infravermelho do óleo de soja (figura 35) ao biodiesel de soja (figura 36), pode-se notar uma semelhança muito grande, sugerindo a transesterificação do biodiesel.

Figura 33 – Espectro no Infravermelho do Óleo de canola da marca Salada Lote 0714.



Fonte: Próprio autor.

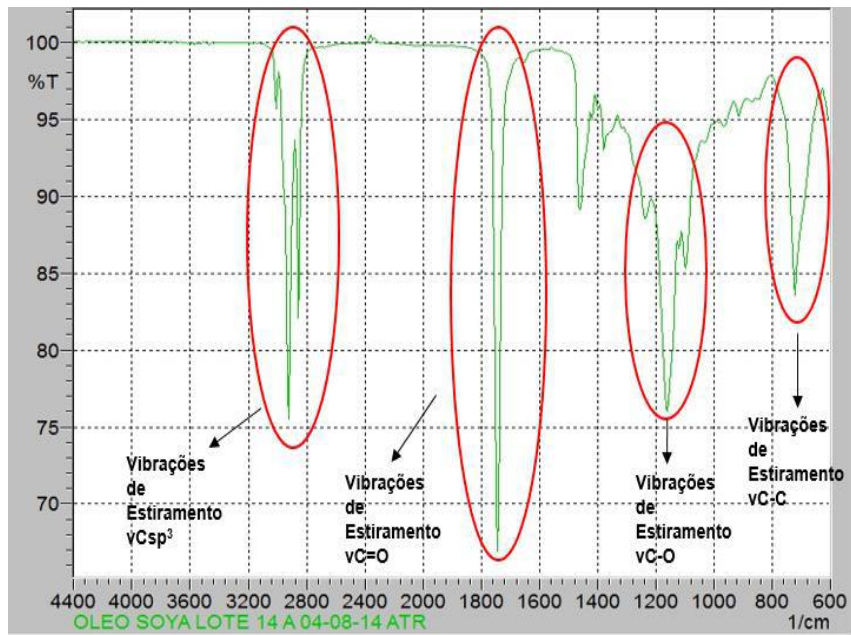
Figura 34 - Espectro no Infravermelho do Óleo de girassol da marca Salada Lote 0614.



Fonte: Próprio autor.

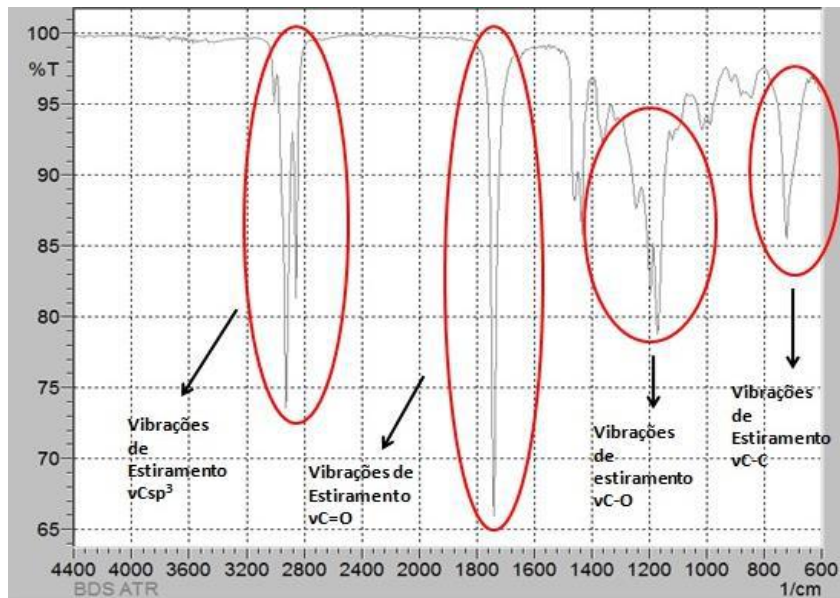


Figura 35 - Espectro no Infravermelho do óleo de soja da marca SOYA Lote 0714A.



Fonte: Próprio autor.

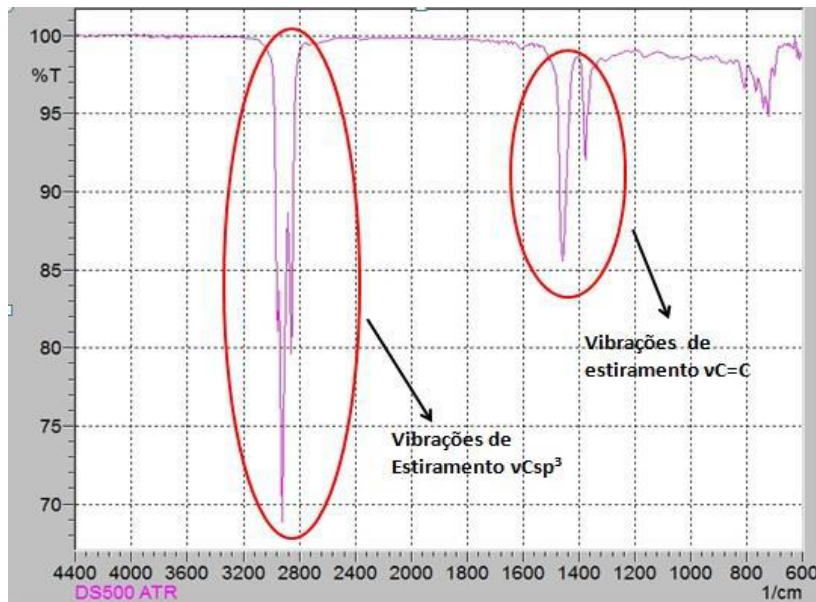
Figura 36 - Espectro no Infravermelho do Biodiesel de soja.



Fonte: Próprio autor.

Os espectros obtidos para as amostras de biodiesel de soja (figura 36) e óleo diesel S500 (figura 37) são comparados com a finalidade de observar possíveis sobreposições e similaridades.

Figura 37 - Espectro no Infravermelho do Óleo diesel S500 (ATR).



Fonte: Próprio autor.

O referido ensaio consiste em uma comparação visual, pico a pico, entre os espectros de biodiesel de soja (figura 36) e de óleo diesel S500 (figura 37), tendo-se o cuidado de se verificar, antes da efetiva análise comparativa, a presença de interferentes que possam prejudicar a interpretação dos espectros.

Antes de se interpretar um espectro de Infravermelho deve-se atentar para alguns requisitos básicos afim de uma correta interpretação, o principal deles é garantir que o espectro deva possuir resolução e intensidades adequadas, além do composto ser razoavelmente puro e garantir que a calibração seja confiável. Este último é possível garantir com o uso de um padrão de poliestireno (SILVERSTEIN, WEBSTER, 2000)

A posição exata das bandas de absorção, assim como os contornos dos seus picos (bandas), mostra detalhes importantes da estrutura (LOPES, FASCIO, 2004).

Conforme (figura 38), as regiões importantes para exames preliminares de espectros de FTIR são as regiões de 4000 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ , que é a região das bandas de hidrogênio ligado a um heteroátomo como, por exemplo, os estiramentos característicos de importantes grupos como O-H, N-H e C-H (PAVIA, 2010).

Na região compreendida entre 3000 e 2840  $\text{cm}^{-1}$ , encontra-se banda característica de vibração de estiramento  $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3}}$ , de intensidade de média a forte, correspondente aos alcanos.

A região compreendida entre 2500 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  é a área correspondente às ligações triplas entre carbonos e carbono e nitrogênio. A área entre 1800 e 1650  $\text{cm}^{-1}$ , indica ligação C=O de carbonila, podendo o número de onda variar entre todas as classes funcionais que possuem bandas de absorção nesta área. No caso do biodiesel, que apresenta ésteres em sua composição, o pico situa-se entre 1750-1670  $\text{cm}^{-1}$  e deve-se a forte vibração de estiramento  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  (figura 36 e 38).

A região entre 1650 e 1550  $\text{cm}^{-1}$  compreende também à área de dupla ligação dos grupos C=N, C=C e N=O. Nesta região, ocorre a vibração de estiramento  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  de intensidade de fraca a média (figura 37 e 38).

A região entre 1550 e 650  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a área de impressão digital da molécula com ligações simples entre grupos C-Cl, C-O, C-N, C-C (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

A ausência de absorção característica na região entre 1550 e 650  $\text{cm}^{-1}$  sugere evidência de ausência dos grupos C-C, C=O, C-N, C-C (LOPES, FASCIO 2004).

Muitas das absorções de grupo variam em uma larga faixa devido às complexas interações intermoleculares. No entanto, as bandas de absorção podem corresponder predominantemente a um único modo vibracional, já as bandas provenientes de deformação axial, tais como C-H, O-H e C=O, praticamente permanecem fixas na região espectral, independente de possíveis interações intermoleculares. Assim como a ausência de bandas revela características importantes, características estruturais de bandas presentes também devem ser levadas em conta como, por exemplo, uma banda muito larga que pode dificultar o seu reconhecimento (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

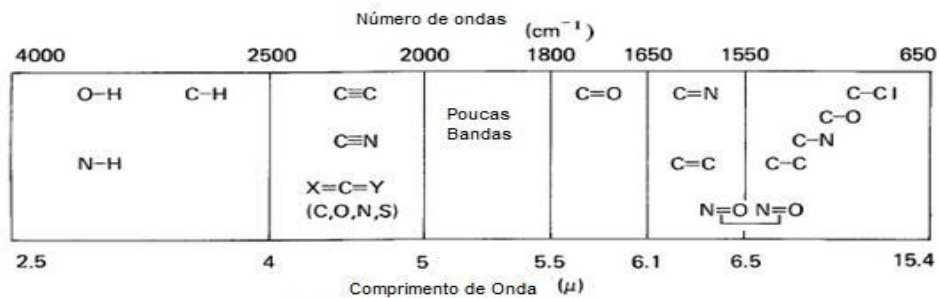
Qualquer conclusão obtida após o exame de uma banda particular deve ser confirmada pela observação pelo exame de outras partes do espectro. Portanto não se deve interpretar um espectro de uma só vez e sim procurar evidências de presença ou ausência de grupos funcionais em várias partes do espectro, que corrobore uma



evidência. Por exemplo, a conclusão da existência de grupo carbonila de éster deve ser confirmada pela observação de uma forte banda de estiramento assimétrica  $\nu\text{C-O}$  na região de  $1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  (figura 36 e 38), (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009), (SILVERSTEIN, WEBSTER, 2000).

A confirmação da banda do alceno encontra-se na região de deformação assimétrica,  $\delta_{\text{ass}}$ , de intensidade média em torno de  $1450\text{ cm}^{-1}$  e de deformação simétrica,  $\delta_{\text{sim}}$ , de intensidade média em torno de  $1465\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 38 - Regiões aproximadas em que vários tipos comuns de ligação absorvem (vibrações de estiramento e deformações).



Fonte: Adaptado (PAVIA, 2009).

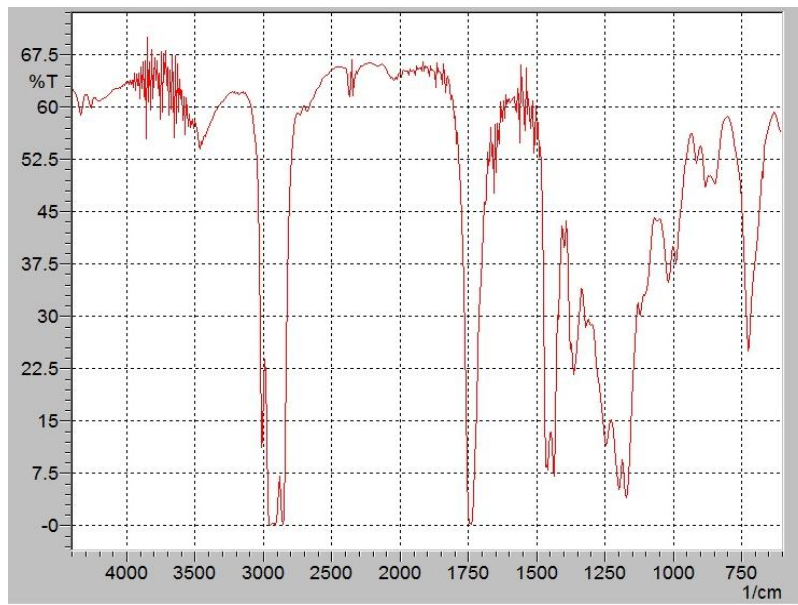
Na figura 38, outros tipos de vibrações foram omitidos por falta de clareza.

### 5.2.1 Diferença entre análises por ATR e em célula desmontável de KBr

Apesar de na teoria não existir diferença, qualitativamente falando, entre o espectro obtido por uma célula desmontável e um espectro obtido por um ATR devido às condições de aquisição utilizadas no aparelho serem exatamente as mesmas, existe sim uma diferença visualmente significativa entre os espectros. No espectro de biodiesel de soja obtido através de uma célula desmontável de KBr (figura 39) é possível perceber um espectro ruidoso em comparação à mesma amostra com espectro obtido por ATR (figura 40), sob as mesmas condições de análise. Isto acontece devido ao maior espalhamento que o KBr proporciona ao espectro, em relação ao espectro obtido por ZnSe (ATR). Outra diferença que existe e torna este tipo de acessório menos viável para a proposta de estudo quantitativo é o tempo de montagem, injeção da amostra, desmontagem, lavagem e a possível contaminação

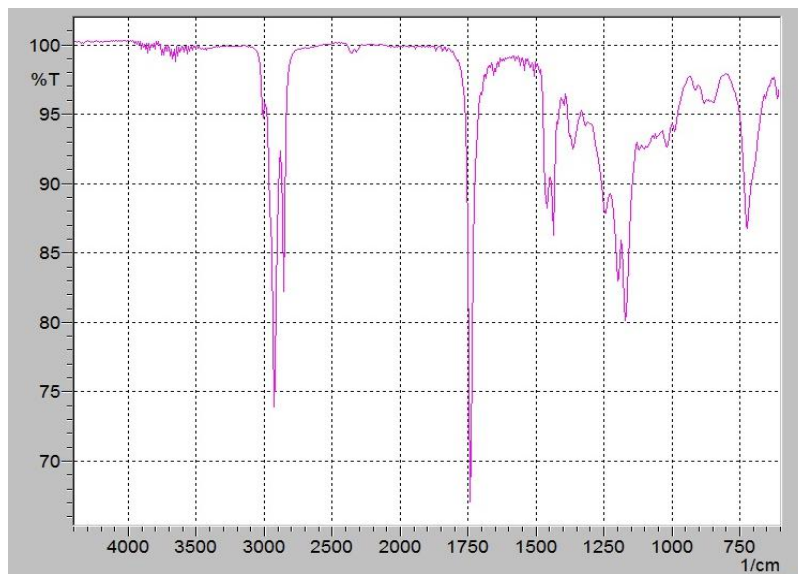
da carbonila observada uma vez que requer uma limpeza cuidadosa para remover em sua totalidade resquícios da amostra.

Figura 39 - Espectro no infravermelho obtido em célula de KBr desmontável para amostra de biodiesel de soja.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 40 - Espectro no infravermelho obtido em ATR para amostra de biodiesel de soja.



Fonte: Próprio Autor.

Comparando-se as duas técnicas de obtenção de espectros de infravermelho, optou-se pela de ATR.

Portanto no desenvolvimento e validação do método fez-se o uso da ATR por se mostrar o mais adequado, em relação ao uso da célula de Infravermelho desmontável para amostras líquidas. O que atende a proposta de trabalho que é a quantificação de biodiesel em diesel, de forma rápida, sem interferente, confiável e com mínima quantidade de amostra.

### 5.3 Validação do método

#### 5.3.1 Especificidade e seletividade

A especificidade consiste em avaliar de forma inequívoca, se no óleo diesel analisado existe algum composto que poderia ser um interferente para quantificação na banda da carbonila, ou seja contribuir na banda desse grupo funcional em determinada região do espectro de infravermelho quando o diesel estivesse misturado ao biodiesel de Soja (figuras 41 e 43).

Pode-se observar que o espectro do óleo diesel S500 (figura 43) possui aspecto diferente dos espectros das misturas binárias óleo diesel S500: biodiesel de soja (figura 44).

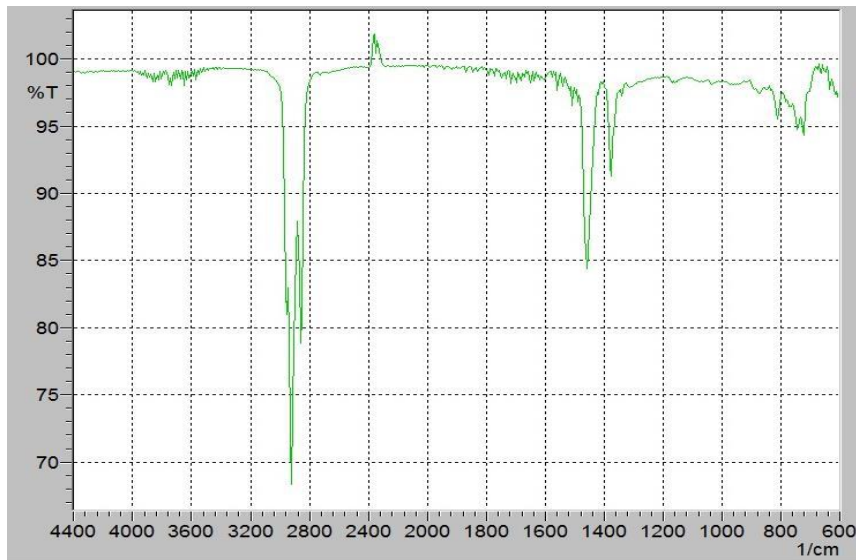
A diferença na região da carbonila é esperada porque o diesel é formado por misturas de hidrocarbonetos e não possui substâncias carboniladas, diferentemente do biodiesel.

Neste ensaio foi feita uma leitura de cada diesel (marítimo e S500), figuras (41 e 43), respectivamente, e em seguida uma leitura de cada mistura B3 a partir destes diesel, ou seja, uma mistura 3% v/v de biodiesel de soja para diesel marítimo e S500 (figuras 42 e 44), respectivamente.

Uma comparação entre os espectros das amostras biodiesel de soja e de DS500 ilustrados anteriormente, nas figuras 36 e 37, respectivamente, permite observar que a diferença evidente entre o óleo diesel e o biodiesel são as vibrações de estiramento da ligação ( $\nu_{C=O}$ ) de ésteres que ocorre entre 1750 e 1735  $\text{cm}^{-1}$ . A vibração de estiramento assimétrico ( $\nu_{C-O}$ ) que ocorrem entre 1300 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  são indícios de presença da carbonila, porém não é determinante uma vez que hidrocarbonetos podem apresentar absorções nesta região, ou seja, devem sempre ser analisadas em conjunto com outras bandas do espectro para confirmação. Sem essa confirmação, poderia ocorrer um erro de identificação, um falso positivo. Desta

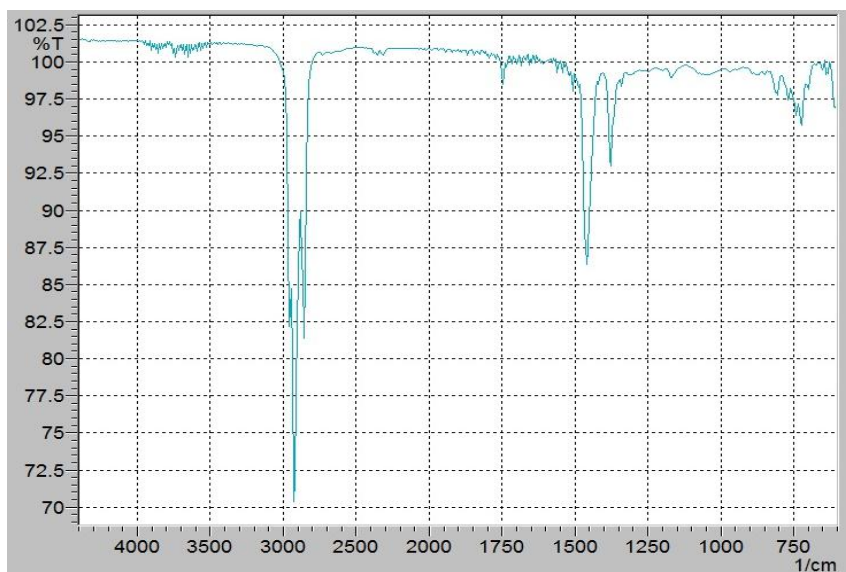
maneira, foi escolhida a região de absorção da carbonila, C=O, para o desenvolvimento do método, já que o diesel não apresenta absorção nesta região. Portanto, pode-se concluir que o método é específico e permite quantificar o biodiesel em diferentes proporções na mistura.

Figura 41 - - Espectro no Infravermelho do Diesel marítimo.



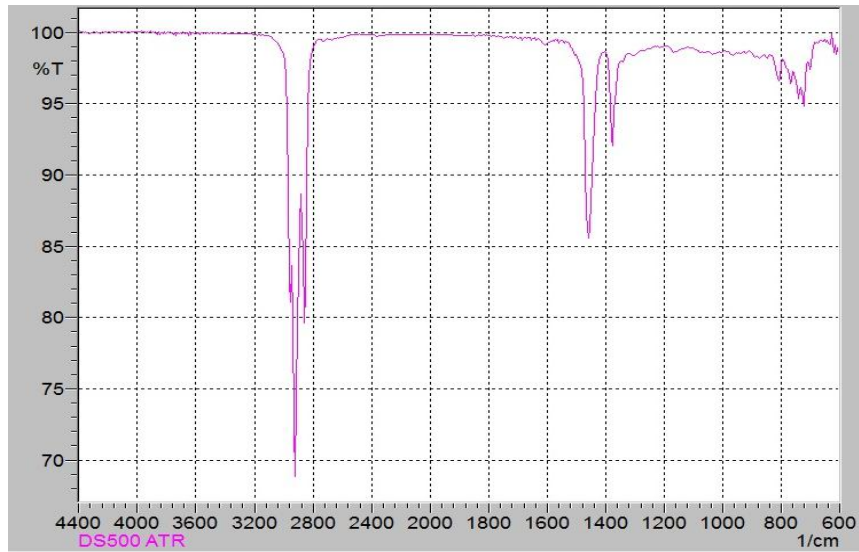
Fonte: Próprio Autor.

Figura 42 - - Espectro no Infravermelho do Diesel marítimo fortificado em 3% (v/v) de biodiesel de soja.



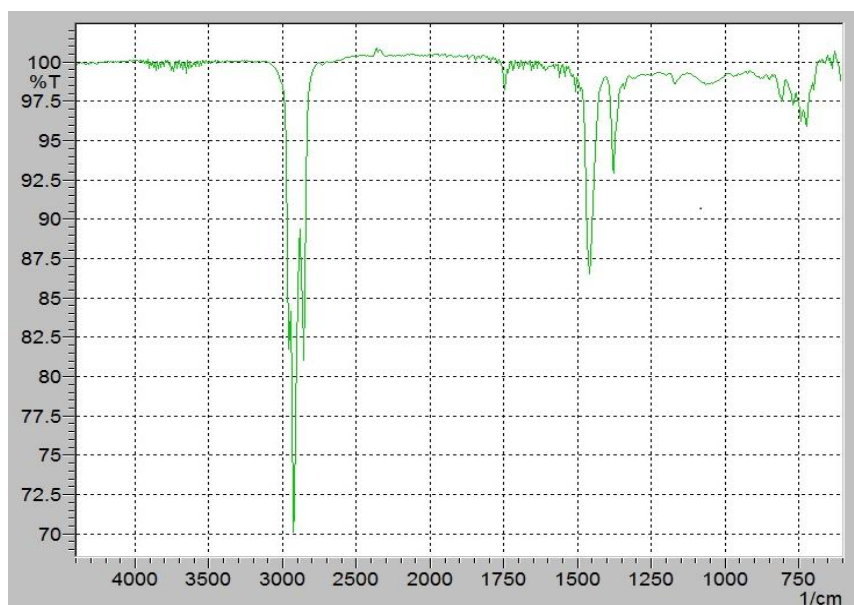
Fonte: Próprio Autor.

Figura 43 - - Espectro no Infravermelho do Diesel S500.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 44 - - Espectro no Infravermelho do Diesel S500 fortificado em 3% (v/v) de biodiesel de soja.



Fonte: Próprio Autor.

### 5.3.2 Linearidade (faixa linear de trabalho)

Segundo Silva e Alves (2006), os primeiros valores da faixa podem ser dos valores dos limites de detecção e de quantificação e os últimos dependem do sistema de resposta do equipamento de medição.

A maioria dos equipamentos de medição existentes estabelece a sua faixa dinâmica linear. É necessário, entretanto, verificar até que ponto a faixa de concentração do analito coincide com a faixa dinâmica linear e assegurar que nenhum outro fenômeno tenha impacto indesejável na resposta (INMETRO, 2011).

A linearidade foi avaliada, conforme descrito no item 4.3.2. A regressão linear simples foi realizada pelo método dos mínimos quadrados, a fim de definir a curva analítica (figura 45, tabela 3, quadro 7), ou seja, a equação da reta que estabelece a relação funcional entre o sinal observado, os demais entre (área da banda da carbonila, y) versus o teor de biodiesel na faixa de 1-100 (%v/v) (x), na mistura (tabela 3). Além de estimar os limites superior e inferior da faixa linear de trabalho.

Tabela 3 - Dados das análises no teor de biodiesel na mistura obtido por FTIR (ATR). Faixa de 1-100% (v/v).

Teor nominal de biodiesel (%v/v)	Área da carbonila experimental	Teor experimental de biodiesel (%v/v)	Exatidão	Desvio %
1	0,041646	-1,16	-115,98	-215,98
1	0,043924	-1,07	-107,21	-207,21
2	0,078854	0,27	13,56	-86,44
2	0,078682	0,26	13,23	-86,77
3	0,118134	1,78	59,40	-40,60
3	0,112096	1,55	51,66	-48,34
4	0,141363	2,68	66,89	-33,11
4	0,139524	2,60	65,12	-34,88
5	0,165380	3,60	71,98	-28,02
5	0,172383	3,87	77,37	-22,63
6	0,217625	5,61	93,48	-6,52
6	0,212237	5,40	90,02	-9,98
7	0,241459	6,53	93,22	-6,78
7	0,244303	6,63	94,78	-5,22
8	0,291428	8,45	105,59	5,59
8	0,277001	7,89	98,65	-1,35
9	0,312059	9,24	102,67	2,67
9	0,303155	8,90	98,87	-1,13
10	0,331013	9,97	99,70	-0,30
10	0,341453	10,37	103,71	3,71
20	0,634215	21,63	108,16	8,16
20	0,616992	20,97	104,84	4,84
30	0,916986	32,51	108,36	8,36
30	0,885333	31,29	104,30	4,30
40	1,160812	41,89	104,71	4,71
40	1,182810	42,73	106,83	6,83
50	1,478188	54,09	108,18	8,18
50	1,471068	53,82	107,64	7,64
60	1,701293	62,67	104,45	4,45
60	1,768540	65,26	108,77	8,77
70	1,975414	73,22	104,59	4,59
70	1,943291	71,98	102,83	2,83
80	2,137083	79,43	99,29	-0,71
80	2,159187	80,28	100,36	0,36
90	2,336811	87,12	96,80	-3,20

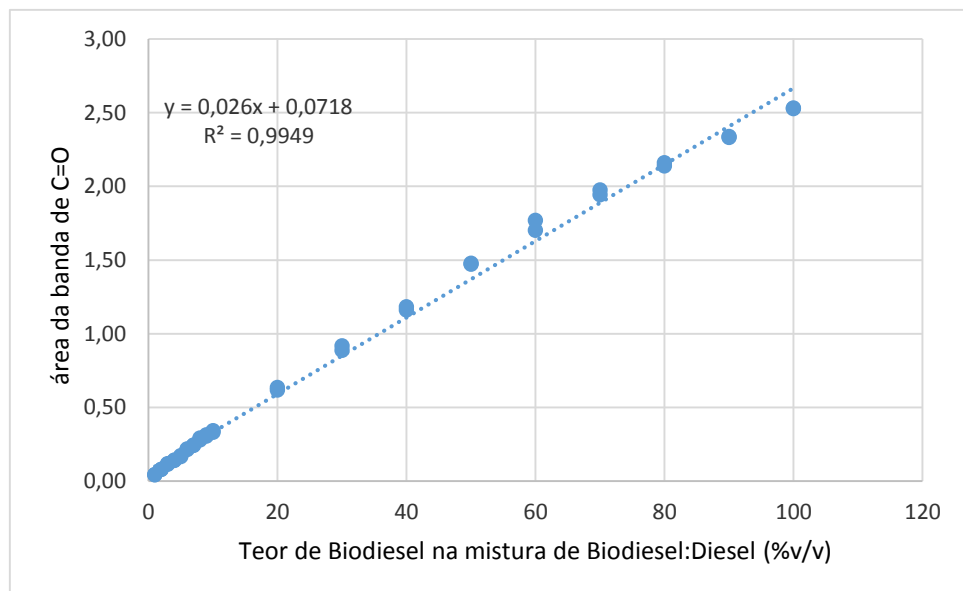
Continuação da tabela 3:

Dados das análises no teor de biodiesel na mistura obtido por FTIR (ATR). Faixa de 1-100% (v/v).

Teor nominal de biodiesel (%v/v)	Área da carbonila experimental	Teor experimental de biodiesel (%v/v)	Exatidão	Desvio %
90	2,330670	86,88	96,53	-3,47
100	2,532128	94,63	94,63	-5,37
100	2,527544	94,45	94,45	-5,55

Teor nominal de biodiesel (% v/v): Mistura a ser analisada; Teor experimental de biodiesel (%v/v): Teor de biodiesel obtido através da equação da reta; Exatidão: relação em porcentagem entre o teor de biodiesel experimental e o teor na mistura; Desvio%: Erro em porcentagem.

Figura 45 - Gráfico da área da banda da carbonila versus o teor de biodiesel na mistura de biodiesel: diesel na faixa de 1 a 100 %(v/v).



Quadro 7 – Coeficientes da equação da reta para faixa 1-100 (%v/v), modelo regressão linear simples.

<b>Coeficientes</b>				
<b>Preditor</b>	<b>Estimativa</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>t calculado</b>	<b>p-valor</b>
Intercepto	0,071806105	0,014052984	5,109669683	$1,07414 \cdot 10^{-05}$
Teor	0,025960884	0,000311038	83,46531495	$8,33237 \cdot 10^{-43}$

Inicialmente, observou-se que a relação obtida é estatisticamente significativa por apresentar coeficiente de determinação ( $r^2$ ) (quadro 8) maior que 0,99. A ANVISA preconiza um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90.

Quadro 8 - Medida descritiva da qualidade do ajuste.

<b>Medida Descritiva da Qualidade do Ajuste</b>			
<b>Desvio Padrão dos Resíduos</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> Ajustado</b>
0,062443704	36	0,994858949	0,994716142

A análise de variância confirma também sua significância quando se observa que o valor obtido para estatística F é muito elevado (quadro 9), já que o valor crítico tabelado para esta estatística correspondente, para um nível de significância de 5%, é 4,085. Além disso, foi observado que o coeficiente angular apresentou significância estatística (p-valor  $\ll$  0,05). O coeficiente linear, também apresentou significância estatística (p-valor  $\ll$  0,05), onde p-valor representa a chance ou a probabilidade do efeito observado entre os tratamentos/categorias ser devido ao acaso, e não aos fatores que estão sendo estudados (quadro 7).

Quadro 9 - Tabela da Anova.

<b>Tabela da Anova</b>					
<b>Fatores</b>	<b>G.L.</b>	<b>Soma de Quadrados</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>F calculado</b>	<b>p-valor</b>
teor	1	27,16372853	27,16372853	6966,4588	8,33237.10 <sup>-43</sup>
Resíduos	36	0,140371781	0,003899216		

Uma vez que a maioria das aplicações da curva analítica é em prever o valor de (x), com uma exatidão aceitável, foram utilizados os critérios de aceitabilidade (desvios em %, tabela 3) com base na exatidão dos valores de x (teor de biodiesel) calculados através da curva analítica a fim de verificar a exatidão dos valores de x previstos pela equação da reta (SHAH *et al.*, 1992), (ANVISA, 2003). Portanto, a partir da equação estimada da reta ( $y=0,026x + 0,0718$ , figura 47, quadro 7) calculou-se o teor de biodiesel (%v/v), a exatidão e o desvio % na mistura biodiesel:diesel (3<sup>a</sup> - 5<sup>a</sup> colunas, tabela 3).

De forma resumida, segundo a ANVISA e Shah *et al.* (1992), os níveis, ou as replicatas da curva analítica serão aceitáveis quando os seus desvios em percentagem estiverem dentro da faixa de +/- 20% para o nível inferior da curva analítica B1 (1% de biodiesel) e +/- 15% para os demais níveis da curva (B2-B100).



Uma análise nos dados (4ª e 5ª coluna, tabela 3) permite concluir que os valores de desvios calculados para os níveis 1-5 da curva analítica não são aceitáveis, o que sugere que o modelo de regressão linear simples, não é adequado.

O modelo de regressão linear é claramente o modelo mais utilizado nos métodos analíticos, a resposta deste tipo de regressão assume que a medida de  $x$  não está associada a erros e que os resíduos calculados são independentes, normalmente distribuídos e possuem igual variância, condição que se designa por homoscedasticidade.

Contudo, quando se trabalha com intervalos de concentração amplos, mais de uma ordem de grandeza, como no presente estudo, a variância não é constante em todos os pontos da reta de calibração e, por conseguinte, a condição de homoscedasticidade não é cumprida (JOHNSON *et al.*, 1988).

As técnicas utilizadas para verificar as suposições descritas acima podem ser informais (como gráficos) ou formais (como testes). As técnicas gráficas, por serem visuais, podem ser subjetivas e por isso técnicas formais são mais indicadas para a tomada de decisão. O ideal é combinar as técnicas disponíveis, tanto formais quanto informais, para o diagnóstico de problemas nas suposições do modelo.

Sendo assim, os dados resumidos na tabela 3 foram submetidos a uma análise estatística, o teste de Kolmogorov – Smirnov a fim de se certificar se a suposição da normalidade pode ser assumida. Em alguns casos, assumir a normalidade dos dados é o primeiro passo a ser tomado para simplificar as análises.

Considerando o nível de significância de 5% e  $n = 38$ , o valor crítico de “D” na tabela de valores críticos é 0,21. Como  $D_{\text{calculado}} = 0,1074 < 0,21$ , conclui-se que não há evidências para rejeitar a hipótese de normalidade dos dados. Portanto, testes paramétricos podem ser empregados para verificar a homoscedasticidade dos dados.

A curva analítica foi submetida ao teste de Cochran para avaliar o desvio bilateral das variâncias a um nível de significância de 5%. Este teste avalia a homogeneidade das variâncias, o que permite utilizar a curva analítica com um limite de confiança aceitável. O valor de Cochran calculado (0,5344) (quadro 10) foi maior que o valor de Cochran tabelado (0,3894), mostrando variâncias não homogêneas conforme o aumento da concentração. Isto caracteriza um comportamento heterocedástico para esta curva analítica.

Quadro 10 - Teste de homocedasticidade – Cochran.

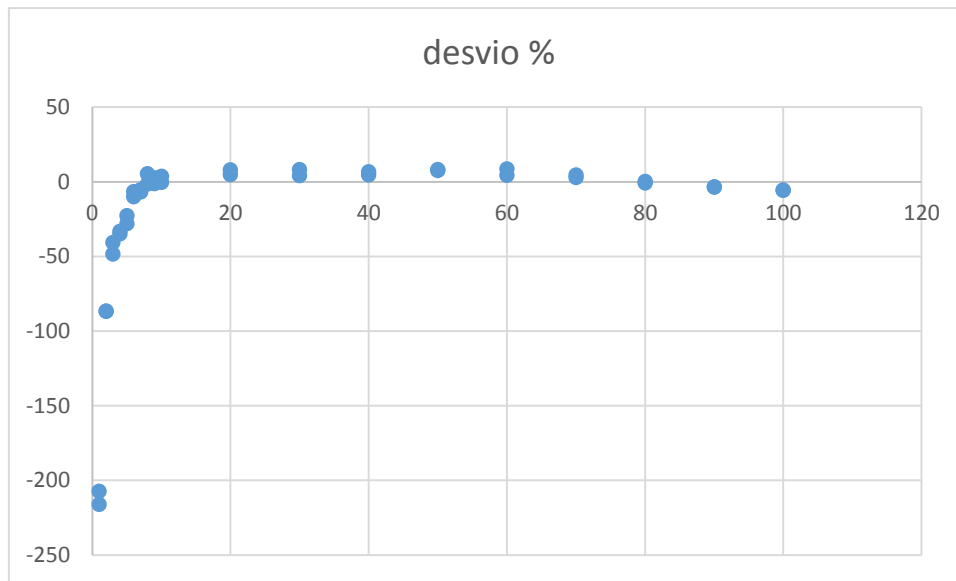
<b>Teste de Homocedasticidade - Cochran</b>		
<b>Estatística</b>	<b>GL</b>	<b>p-valor</b>
0,534391092	2	0,004763696

Outra maneira formal de verificar o ajuste de um modelo linear é por meio do teste de falta de ajuste da análise de variância (ANOVA) para o teste de linearidade da regressão (MILLER, MILLER, 1993). Para isso foi usado o programa SPSS. Como o valor de  $F_{17,19}$  tabelado (2,234) < F calculado (35,96), a decisão, como em qualquer outro teste de significância, é de rejeitar a hipótese de que o modelo de regressão linear simples seja o adequado (quadro 11). A heterocedasticidade também foi observada através do gráfico de resíduo do erro percentual versus o teor de biodiesel (%v/v), onde na região de 1 a 10% de teor de biodiesel ocorre uma aglomeração dos dados e na região de 20 a 100%, a dispersão dos dados não é aleatória (figura 46).

Quadro 11 - Teste de falta de ajuste da ANOVA.

<b>Teste de Falta de Ajuste</b>					
	<b>GL</b>	<b>Soma de Quadrados</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>F Calculado</b>	<b>p-valor</b>
Teor	1	27,16372853	27,16372853	121979,8706	$1,21524 \cdot 10^{-37}$
Resíduos	36	0,140371781	0,003899216		
Falta de Ajuste	17	0,136140666	0,008008274	35,96149481	$6,48208 \cdot 10^{-11}$
Erro Puro	19	0,004231115	0,00022269		

Figura 46 - Gráfico de resíduos do erro em % em função do teor nominal (% v/v) de biodiesel na mistura.



Uma vez detectada a heterocedasticidade, foram avaliados diversos fatores ponderais para a obtenção do modelo de regressão. As curvas foram ajustadas através de regressão linear ponderada empregando-se diversos fatores ponderais ( $1/x$ ,  $1/x^2$ ,  $1/y$  e  $1/y^2$ ). Os modelos de calibração foram avaliados pelos coeficientes de determinação ( $r^2$ ) e pelo erro percentual cumulativo ( $\sum\%ER$ ) (equação 6), de acordo com Massart *et al.* (1997). O programa estatístico SPSS (release 17 for Windows; 2002) possui essas potencialidades e permite ainda obter dados relativos à qualidade do ajuste dessa reta.

Dentre os modelos avaliados, a regressão utilizando o fator ponderal  $1/x^2$  apresentou o menor desvio padrão dos resíduos (5ª coluna, tabela 4) bem como coeficiente de determinação de 0,99 (quadro 13), na faixa de 3 – 100 % (v/v). Além disso os desvios percentuais estão dentro da faixa de +/- 20% para o nível inferior da curva analítica B3 (3% de biodiesel) e +/- 15% para os demais níveis da curva (B4-B100) (tabela 4).

Tabela 4 - Dados das análises no teor de biodiesel na mistura obtido por FTIR (ATR). Faixa de 3-100% (v/v).

Teor nominal de biodiesel (%v/v)	Área da carbonila experimental	Teor experimental de biodiesel (%v/v)	Exatidão	Desvio %
3	0,118134	2,94	97,85	-2,15
3	0,112096	2,72	90,70	-9,30
4	0,141363	3,76	94,01	-5,99
4	0,139524	3,70	92,38	-7,62
5	0,165380	4,61	92,27	-7,73
5	0,172383	4,86	97,24	-2,76
6	0,217625	6,47	107,82	7,82
6	0,212237	6,28	104,63	4,63
7	0,241459	7,32	104,51	4,51
7	0,244303	7,42	105,95	5,95
8	0,291428	9,09	113,63	13,63
8	0,277001	8,58	107,22	7,22
9	0,312059	9,82	109,14	9,14
9	0,303155	9,51	105,63	5,63
10	0,331013	10,50	104,96	4,96
10	0,341453	10,87	108,67	8,67
20	0,634215	21,26	106,32	6,32
20	0,616992	20,65	103,27	3,27
30	0,916986	31,31	104,36	4,36
30	0,885333	30,18	100,61	0,61
40	1,160812	39,97	99,92	-0,08
40	1,182810	40,75	101,87	1,87
50	1,478188	51,24	102,48	2,48
50	1,471068	50,99	101,97	1,97
60	1,701293	59,16	98,61	-1,39
60	1,768540	61,55	102,59	2,59
70	1,975414	68,90	98,43	-1,57
70	1,943291	67,76	96,80	-3,20
80	2,137083	74,64	93,30	-6,70
80	2,159187	75,43	94,28	-5,72
90	2,336811	81,74	90,82	-9,18
90	2,330670	81,52	90,58	-9,42
100	2,532128	88,67	88,67	-11,33
100	2,527544	88,51	88,51	-11,49

Teor nominal de biodiesel (% v/v): Mistura a ser analisada; Teor experimental de biodiesel (%v/v): Teor de biodiesel obtido através da equação da reta; Exatidão: relação em porcentagem entre o teor de biodiesel experimental e o teor na mistura; Desvio%: Erro em porcentagem.

Quadro 12 – Coeficientes da equação da reta para faixa 3-100 (%v/v), modelo ponderado  $1/x^2$ .

<b>Coeficientes</b>				
<b>Preditor</b>	<b>Estimativa</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>t calculado</b>	<b>P-valor</b>
Intercepto	0,035486943	0,003465739	10,23935882	$1,26694 \cdot 10^{-11}$
Teor	0,028155581	0,000464419	60,6253597	$1,33342 \cdot 10^{-34}$

A relação obtida para a regressão linear ponderada  $1/x^2$  é estatisticamente significativa por apresentar coeficiente de determinação ( $r^2$ ) maior que 0,99 (quadro 13).

Para o coeficiente angular e o coeficiente linear, foi observado que ambos apresentaram significância estatística já que para o coeficiente angular ( $p$ -valor  $\ll 0,05$ ) e para o coeficiente linear, ( $p$ -valor  $\ll 0,05$ ), (quadro 12).

Quadro 13 – Medida descritiva da qualidade do ajuste.

<i>Medida Descritiva da Qualidade do Ajuste</i>			
<i>Desvio Padrão dos Resíduos</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>R<sup>2</sup> Ajustado</i>
0,001901635	32	0,991368694	0,991098966

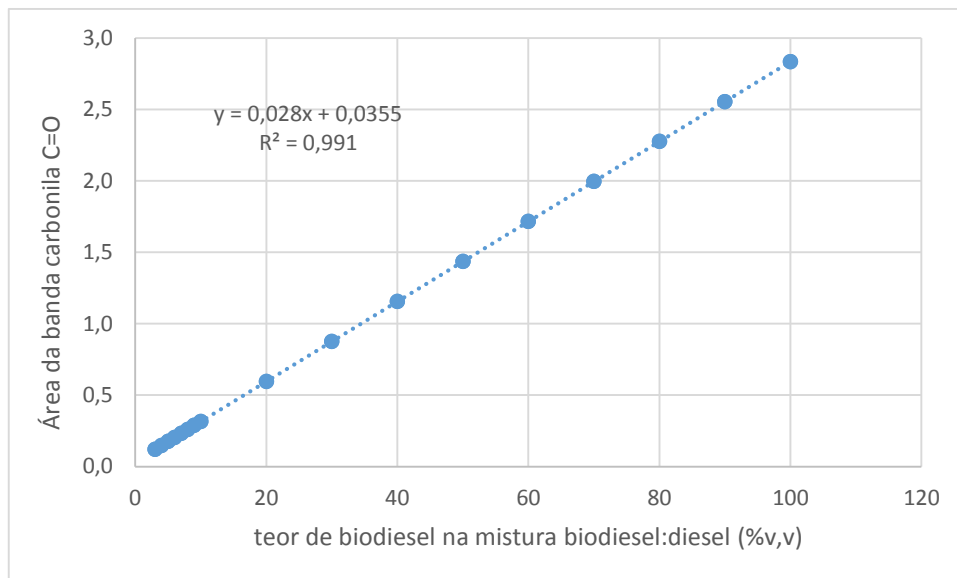
A análise de variância confirma também sua significância para o valor obtido de F calculado maior que o F tabelado para um nível de significância de 5 %, que é de 2,881. Ou seja, F calculado  $>$  F tabelado (quadro 14).

Quadro 14 - Teste de falta de ajuste da ANOVA.

<i>Tabela da Anova</i>					
<i>Fatores</i>	<i>G.L.</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F Calculado</i>	<i>p-valor</i>
Teor	1	0,013291158	0,013291158	3675,434239	$1,33342 \cdot 10^{-34}$
Resíduos	32	0,000115719	$3,61621 \cdot 10^{-06}$		

A partir da equação estimada da reta ( $y=0,028x + 0,0355$ , figura 47, quadro 13) calculou-se o teor de biodiesel (%v/v), a exatidão e o desvio % na mistura biodiesel: diesel (3<sup>a</sup> - 5<sup>a</sup> colunas, tabela 4).

Figura 47 - Gráfico da área da banda da carbonila versus o teor de biodiesel na mistura de biodiesel: diesel na faixa de 3 a 100, para regressão linear ponderada  $1/x^2$  (%v/v).



Conforme já mencionado anteriormente, segundo a ANVISA e Shah *et al.* (1992), os níveis, ou as replicatas da curva analítica serão aceitáveis quando os seus desvios em percentagem estiverem dentro da faixa de +/- 20% para o nível inferior da curva analítica B3 (3% de biodiesel) e +/- 15% para os demais níveis da curva (B4-B100).

Uma análise nos dados (4ª e 5ª coluna, tabela 4) permite concluir que os valores de desvios calculados para todos os níveis da curva analítica são aceitáveis, o que sugere que o modelo de regressão linear ponderado  $1/x^2$ , é adequado.

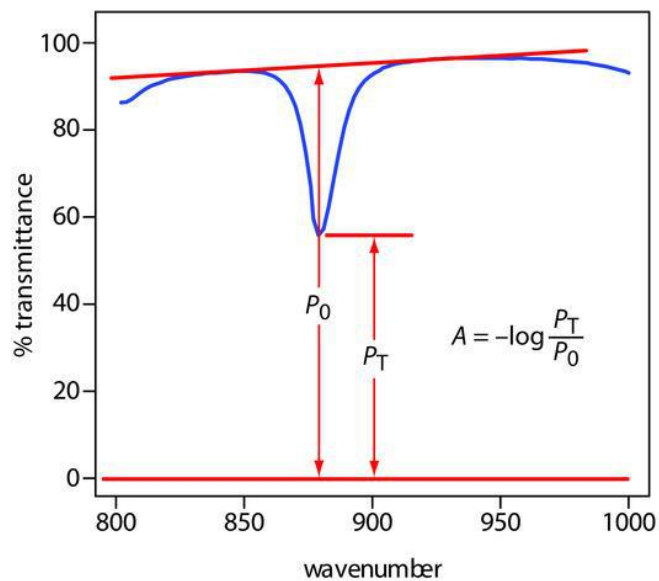
O modelo linear ponderado  $1/x^2$  demonstrou ser adequado para a faixa de 3 a 100% de biodiesel na mistura. Porém, como existem métodos na literatura cuja faixa de linearidade é de 1 a 10% (ALISKE, 2010) baseados no modelo de regressão linear simples, submeteu-se os dados obtidos no presente trabalho, na faixa de 1-10%, ao modelo de regressão linear simples a fim de comparar com os da literatura.

Todavia, vale frisar que a faixa de 1-10% contempla a legislação atual (B7) mas a expectativa é que rapidamente a legislação altere para (B10), podendo chegar a B20 de acordo com o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL E BIOQUEROSENE, 2014). Portanto, o método de regressão linear ponderado de  $1/x^2$ , mostra-se adequado por englobar as futuras

mudanças na legislação sem a necessidade de se trabalhar com duas faixas de linearidade.

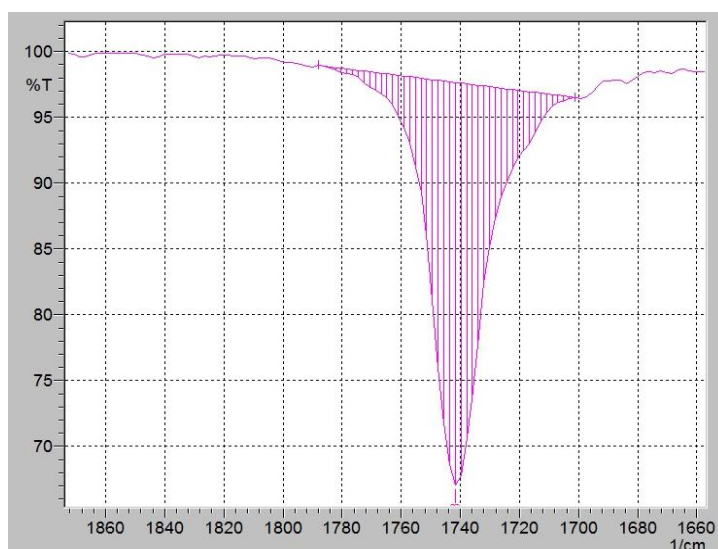
Além disso, segundo ALISKE (2010) a validação de seu método só foi possível mediante ajuste do pico da carbonila para integração com o ajuste da função lorentziana, após criação e remoção da linha de base sobre os dados espectrais, enquanto a banda da carbonila do presente trabalho, foi integrado apenas pelo software do equipamento, sem ajustes (figuras 48 e 49).

Figura 48- Integração de uma banda em um espectro de infravermelho.



Fonte: (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

Figura 49- Integração da banda da carbonila de uma amostra de biodiesel de soja.



Fonte: Próprio Autor.

Assim, após uma série de avaliações empregando o método dos mínimos quadrados foi possível demonstrar que havia duas faixas de linearidade, de 1-10 (%v/v) (tabela 5; figuras 50 e 51; quadros 15 a 19) e de 20-100 (%v/v) (tabela 6; figura 52; quadros 20 – 23), sendo a homocedasticidade comprovada. Observou-se que o modelo de regressão linear simples ajustou bem aos dados, o teste de Cochran e a ANOVA comprovaram a inexistência de heterocedasticidade.

De um modo geral, a faixa proposta 1-10 (%v/v), para esta metodologia é aplicável até o presente momento, já que a legislação atual prevê o uso de 7% de biodiesel na mistura binária biodiesel:diesel (B7). Tanto o desvio percentual para a primeira medida que deve ter o limite de 20%, quanto às demais medidas que devem ter o limite de 15%, estão dentro dos valores estabelecidos (tabela 5, 5ª coluna). O coeficiente de determinação também foi aceitável ( $r^2=0,9960$ ), (quadro 15).

Tabela 5 - Dados das análises no teor de biodiesel na mistura obtido por FTIR (ATR). Faixa de 1-10% (v/v).

Teor nominal de biodiesel (%v/v)	Área da carbonila experimental	Teor experimental de biodiesel (%v/v)	Exatidão	Desvio %
1	0,041646	0,90	90,44	-9,56
1	0,043924	0,97	97,35	-2,65
2	0,078854	2,03	101,60	1,60
2	0,078682	2,03	101,34	1,34
3	0,118134	3,22	107,41	7,41
3	0,112096	3,04	101,31	1,31
4	0,141363	3,93	98,15	-1,85
4	0,139524	3,87	96,76	-3,24
5	0,165380	4,65	93,08	-6,92
5	0,172383	4,87	97,32	-2,68
6	0,217625	6,24	103,95	3,95
6	0,212237	6,07	101,23	1,23
7	0,241459	6,96	99,42	-0,58
7	0,244303	7,05	100,65	0,65
8	0,291428	8,47	105,92	5,92
8	0,277001	8,04	100,45	0,45
9	0,312059	9,10	101,10	1,10
9	0,303155	8,83	98,10	-1,90
10	0,331013	9,67	96,73	-3,27
10	0,341453	9,99	99,89	-0,11

Teor nominal de biodiesel (% v/v): Mistura a ser analisada; Teor experimental de biodiesel (%v/v): Teor de biodiesel obtido através da equação da reta; Exatidão: relação em porcentagem entre o teor de biodiesel experimental e o teor na mistura; Desvio%: Erro em porcentagem.



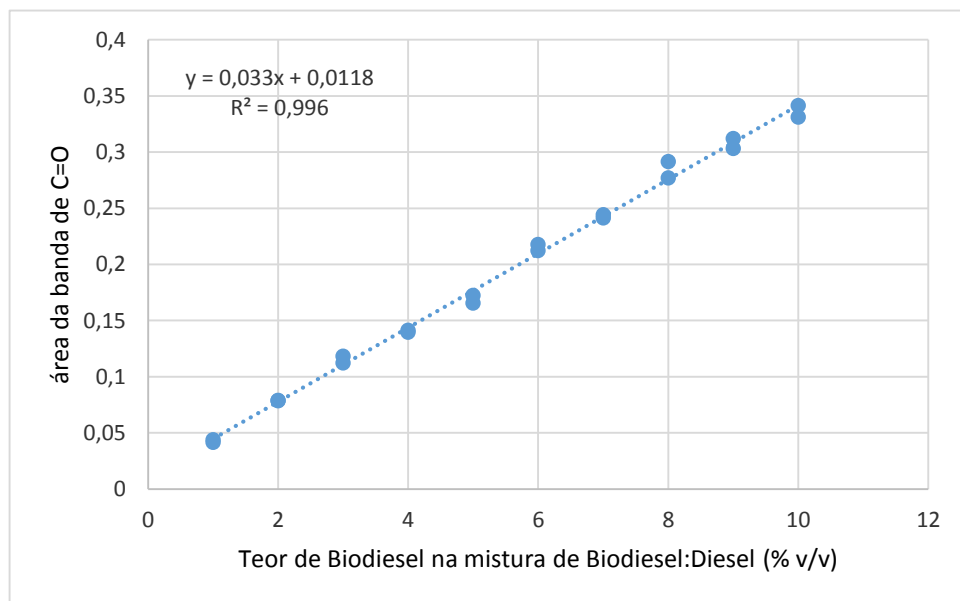
Quadro 15 – Medida descritiva da qualidade do ajuste.

<i>Medida Descritiva da Qualidade do Ajuste</i>			
<i>Desvio Padrão dos Resíduos</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>R<sup>2</sup> Ajustado</i>
0,006314742	18	0,996016592	0,995795291

Quadro 16 – Coeficientes para faixa 1-10 (%v/v).

<i>Coeficientes</i>				
<i>Preditor</i>	<i>Estimativa</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>t calculado</i>	<i>p-valor</i>
Intercepto	0,0117938	0,00305031	3,866426194	0,001130945
Teor	0,032980391	0,000491602	67,08758049	4,6919.10 <sup>-23</sup>

Figura 50 - Gráfico da área da banda da carbonila versus o teor de biodiesel na mistura de biodiesel: diesel na faixa de 1 a 10 (%v/v), para regressão linear simples.



A variância das concentrações foi analisada nos limites da curva analítica (figura 50), (quadro 15), ou seja, considerando a variância da resposta do nível mais elevado e do limite inferior de quantificação da curva. A análise de variância confirma também sua significância para o valor obtido de F calculado (4500,7) > F tabelado (4,414) (quadro 17) para um nível de significância de 5 %. Para o coeficiente angular e o coeficiente linear, foi observado que ambos apresentaram significância estatística

já que para o coeficiente angular ( $p$ -valor  $\ll 0,05$ ) e para o coeficiente linear, ( $p$ -valor  $\ll 0,05$ ), (quadro 16).

Quadro 17 – Tabela da ANOVA.

<b>Tabela da Anova</b>					
<b>Fatores</b>	<b>G.L.</b>	<b>Soma de Quadrados</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>F calculado</b>	<b>p-valor</b>
Teor	1	0,17947152	0,17947152	4500,743456	$4,6919 \cdot 10^{-23}$
Resíduos	18	0,000717767	$3,9876 \cdot 10^{-05}$		

A curva analítica foi submetida ao teste de Cochran (quadro 18) para avaliar o desvio bilateral das variâncias a um nível de significância de 5%. O valor de Cochran calculado (0,3944) foi menor que o valor de Cochran tabelado (0,6020), o que caracteriza um comportamento homocedástico.

Quadro 18 – Teste de homocedasticidade para faixa 1-10 (%v/v) - Cochran.

<b>Teste de Homocedasticidade - Cochran</b>		
<b>Estatística</b>	<b>GL</b>	<b>p-valor</b>
0,394476119	2	0,385222815

Deste modo, a partir desta equação estimada da reta ( $y = 0,033x + 0,0118$  (quadro 16) calculou-se o teor de biodiesel (%v/v), a exatidão e o desvio percentual na mistura biodiesel: diesel (3<sup>a</sup>-5<sup>a</sup> colunas, tabela 5).

Conforme já mencionado anteriormente para a regressão linear simples, segundo a ANVISA e Shah *et al.* (1992), os níveis, ou as replicatas da curva analítica serão aceitáveis quando os seus desvios em percentagem estiverem dentro da faixa de +/- 20% para o nível inferior da curva analítica B1 (1%v/v) de biodiesel) e +/- 15% para os demais níveis da curva (B2-B10).

Uma análise da tabela 5, (4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> coluna) permite concluir que os valores de desvios calculados para todos os níveis da curva analítica são aceitáveis, o que sugere que o modelo de regressão linear, é adequado.

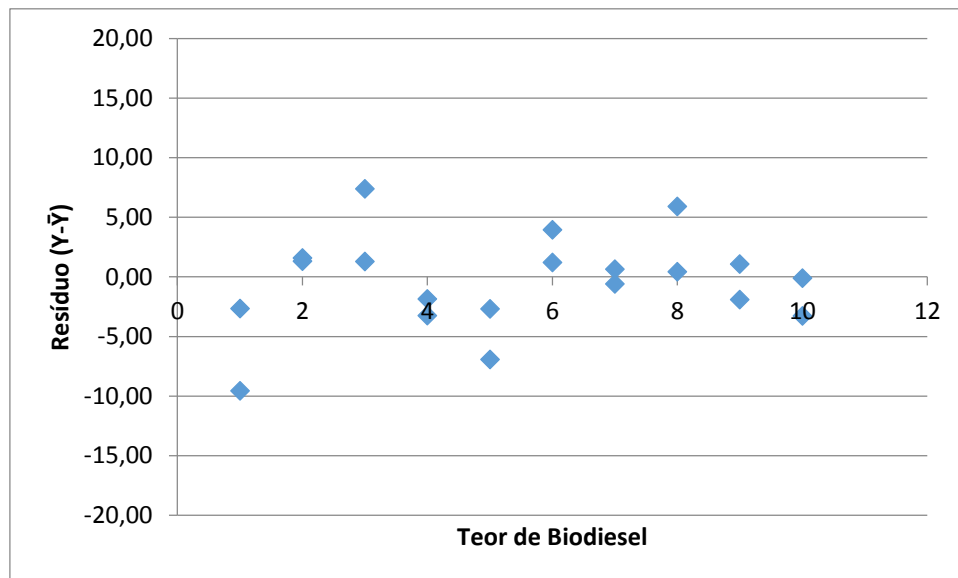
Verificou-se também o ajuste do modelo linear simples por meio do teste de falta de ajuste da análise de variância (ANOVA,  $\alpha = 5\%$ ) para o teste de linearidade da regressão (MILLER, MILLER, 1993). Como o valor de  $F_{8,10}$  tabelado (3,072) > F calculado (2,151), para o teste de falta de ajuste (quadro 19), a decisão, como em

qualquer outro teste de significância, é de aceitar a hipótese de que o modelo de regressão linear simples seja o adequado. A homocedasticidade também foi observada através do gráfico de resíduos uma vez que os dados mostram um comportamento aleatório, (figura 51).

Quadro 19 – Teste de falta de ajuste.

<i>Teste de Falta de Ajuste</i>					
	<i>GL</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F calculado</i>	<i>p-valor</i>
Teor	1	0,17947152	0,17947152	6802,901629	$1,67767 \cdot 10^{-15}$
Resíduos	18	0,000717767	$3,9876 \cdot 10^{-05}$		
Falta de Ajuste	8	0,000453951	$5,67439 \cdot 10^{-05}$	2,150888946	0,12755931
Erro Puro	10	0,000263816	$2,63816 \cdot 10^{-05}$		

Figura 51- Gráfico da análise de resíduos para o intervalo 1-10%(v/v).



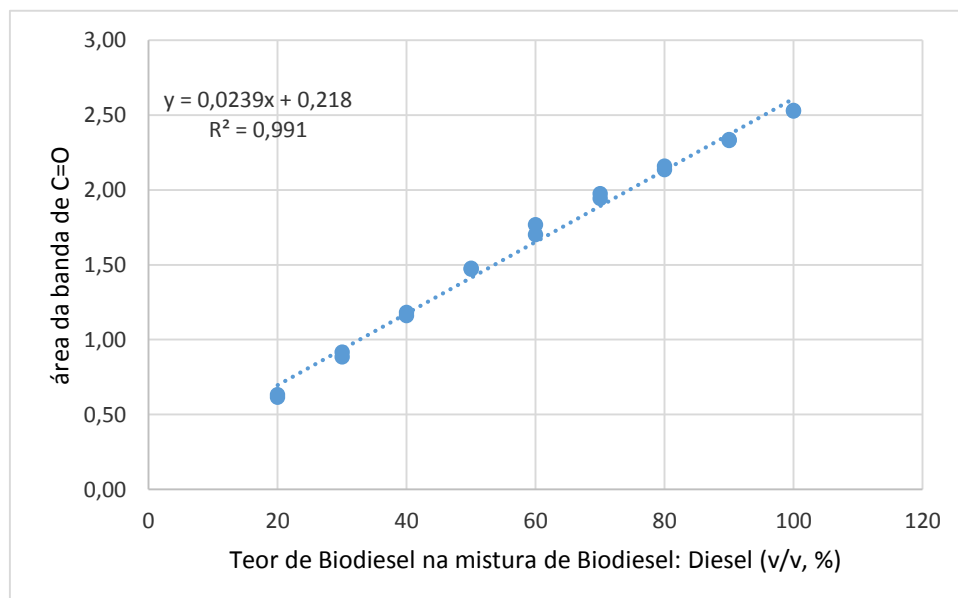
Da mesma forma, foi realizada a escolha do modelo de regressão para a faixa de 20 – 100 % de teor de biodiesel na mistura com óleo diesel (tabela 6, quadro 20). Pois, apesar dela não contemplar a legislação que prevê uma concentração (v/v) de 7% de biodiesel na mistura biodiesel:diesel, dados da literatura já descritos antes indicam que muito provavelmente o teor do biodiesel terá uma tendência a atingir valores percentuais, dentro da faixa de 20 – 100%, em um futuro próximo, devido ao baixo valor do biodiesel em relação ao diesel no mercado e devido à diminuição de emissão dos gases do efeito estufa, conforme citado 5.no item 3.1.4, lei 13033 (2014).

Tabela 6- Dados das análises no teor de biodiesel na mistura obtido por FTIR (ATR). Faixa de 20-100% (v/v).

Teor nominal de biodiesel (%v/v)	Área da carbonila experimental	Teor experimental de biodiesel (%v/v)	Exatidão	Desvio %
20	0,634215	18,10	90,48	-9,52
20	0,616992	17,35	86,74	-13,26
30	0,916986	30,39	101,30	1,30
30	0,885333	29,01	96,71	-3,29
40	1,160812	40,99	102,48	2,48
40	1,182810	41,95	104,87	4,87
50	1,478188	54,79	109,58	9,58
50	1,471068	54,48	108,96	8,96
60	1,701293	64,49	107,49	7,49
60	1,768540	67,41	112,36	12,36
70	1,975414	76,41	109,16	9,16
70	1,943291	75,01	107,16	7,16
80	2,137083	83,44	104,30	4,30
80	2,159187	84,40	105,50	5,50
90	2,336811	92,12	102,36	2,36
90	2,330670	91,86	102,06	2,06
100	2,532128	100,61	100,61	0,61
100	2,527544	100,41	100,41	0,41

Teor nominal de biodiesel (% v/v): Mistura a ser analisada; Teor experimental de biodiesel (%v/v): Teor de biodiesel obtido através da equação da reta; Exatidão: relação em porcentagem entre o teor de biodiesel experimental e o teor na mistura; Desvio%: Erro em porcentagem.

Figura 52 - Gráfico da área da banda da carbonila versus o teor de biodiesel na mistura de biodiesel: diesel na faixa de 20 a 100 (%v/v).



Quadro 20 – Coeficientes da equação da reta para faixa 20-100 (%v/v), modelo de regressão linear simples.

<b>Coeficientes</b>				
<b>Preditor</b>	<b>Estimativa</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>T calculado</b>	<b>p-valor</b>
Intercepto	0,218037942	0,037178226	5,864667719	2,39502.10 <sup>-05</sup>
Teor	0,023920076	0,000569173	42,02601922	8,32096.10 <sup>-18</sup>

O coeficiente angular e o coeficiente linear apresentaram significância estatística uma vez que, respectivamente para o coeficiente angular e coeficiente linear, (p-valor << 0,05) e (p-valor << 0,05), ambos apresentando significância estatística (quadro 20).

A relação obtida é estatisticamente significativa por apresentar coeficiente de determinação ( $r^2$ ) maior que 0,99 (quadro 21).

Quadro 21– Medida descritiva da qualidade do ajuste para faixa 20-100 (% v/v).

<b>Medida Descritiva da Qualidade do Ajuste</b>			
<b>Desvio Padrão dos Resíduos</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> Ajustado</b>
0,06234978	16	0,991022263	0,990461154

A análise de variância confirma também sua significância quando se observa F tabelado > F calculado (quadro 22).

Quadro 22 – Tabela da Anova.

<b>Tabela da Anova</b>					
<b>Fatores</b>	<b>G.L.</b>	<b>Soma de Quadrados</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>F calculado</b>	<b>p-valor</b>
Teor	1	6,866040601	6,866040601	1766,186292	8,32096.10 <sup>-18</sup>
Resíduos	16	0,062199922	0,003887495		

Portanto, a partir da equação estimada da reta ( $y=0,024x + 0,0218$ ) (figura 54) calculou-se o teor de biodiesel (%v/v), a exatidão e o desvio % na mistura biodiesel: diesel (3<sup>a</sup>-5<sup>a</sup> colunas, tabela 6).

Os níveis, ou as replicatas da curva analítica serão aceitáveis quando os seus desvios em percentagem estiverem dentro da faixa de +/- 20% para o nível inferior da curva analítica B20 (1% de biodiesel) e +/- 15% para os demais níveis da curva (B20-B100).

Uma análise da tabela 6, (4ª e 5ª coluna) permite concluir que todos os valores de desvios calculados são aceitáveis, o que sugere que o modelo de regressão linear simples, é adequado para a faixa de 20-100%(v/v).

A curva analítica foi submetida ao teste de Cochran para avaliar o desvio bilateral das variâncias a um nível de significância de 5%. Conforme já mencionado este teste avalia a homogeneidade das variâncias, o que permite utilizar a curva analítica com um limite de confiança aceitável. O valor de Cochran calculado (0,5699) foi menor que o valor de Cochran tabelado (0,6385), (quadro 23), mostrando variâncias não homogêneas conforme o aumento da concentração. Isto caracteriza um comportamento homocedástico para esta curva analítica.

Quadro 23 – Teste de homocedasticidade - Cochran para faixa 20-100 (%v/v).

<b>Teste de Homocedasticidade - Cochran</b>		
<b>Estatística</b>	<b>GL</b>	<b>p-valor</b>
0,569927859	2	0,104368427

Pode-se concluir que o modelo linear simples pode ser aplicado nas duas faixas de teor de biodiesel (1 – 10 % v/v e 20 – 100 % v/v).

Em comparação com o da literatura, o método proposto não empregou nenhum modelo matemático para correção da banda da carbonila e nem modelo de regressão exponencial para faixas estreitas.

Vale ainda frisar que uma das recomendações da Conferência de Washington referente ao tema “curva analítica” foi a de que “a curva deve ser ajustada aos padrões utilizando a função mais simples” (SHAH *et al.*, 1992). Alguns autores classificaram esta conclusão de “simplificação perigosa” (KARNEST; MARCH, 1991), não obstante, esse fato levou a que as entidades regulamentares exigissem uma justificativa para a utilização de qualquer algoritmo que não seja o modelo linear simples - “a ponderação e a utilização de uma equação de regressão complexa deve ser justificada” (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2001).

Por conta disso que no presente trabalho utilizou-se várias ferramentas da estatística na escolha do modelo ponderado, as quais comprovaram que este é o modelo ideal quando se trabalha numa ampla faixa (3 a 100 %v/v) de teor de biodiesel na mistura.

### 5.3.3 Precisão e exatidão

Para precisão intraensaio foi utilizada a curva analítica na faixa de 3-100% (%v/v), modelo de regressão linear ponderado  $1/x^2$ , (tabela 3).

Para o resultado das amostras foram preparadas amostras de controle de qualidade, com diferentes teores de biodiesel que abrangem a curva analítica, (CQLIQ, B3), (CQLEG, B7), (CQM, B40) e (CQA, B80).

Tabela 7 –Dados dos controles de qualidade da avaliação da precisão intraensaio do dia 1.

Teor nominal de biodiesel (%v/v)	Área da carbonila	Teor experimental de biodiesel (%v/v)	Média	Desvio Padrão	Precisão (CV%)	Exatidão %	Desvio Nominal %	TESTE DE GRUBBS	
								Gsuperior	Ginferior
3	0,106327	2,52	2,54	0,16	6,39	83,87	-16,13	1,311	1,124
	0,101835	2,36				78,55	-21,45		
	0,112945	2,75				91,70	-8,30		
	0,140695	3,74				124,56	24,56		
	0,106770	2,53				84,39	-15,61		
7	0,236155	7,13	6,81	0,26	3,87	101,82	1,82	1,202	1,583
	0,228317	6,85				97,84	-2,16		
	0,228028	6,84				97,69	-2,31		
	0,215494	6,39				91,33	-8,67		
	0,228182	6,84				97,77	-2,23		
40	1,139835	39,22	38,98	0,30	0,77	98,06	-1,94	1,141	1,373
	1,131366	38,92				97,31	-2,69		
	1,142725	39,33				98,31	-1,69		
	1,129961	38,87				97,18	-2,82		
	1,121438	38,57				96,42	-3,58		
80	2,059195	71,88	72,38	0,61	0,84	89,84	-10,16	1,338	1,072
	2,054810	71,72				89,65	-10,35		
	2,083966	72,76				90,94	-9,06		
	2,096289	73,19				91,49	-8,51		
	2,072035	72,33				90,41	-9,59		

Grubbs  $n=5$  ( $G=1,715$ ). Teor nominal de biodiesel (% v/v): Mistura a ser analisada; Teor experimental de biodiesel (%v/v): Teor de biodiesel obtido através da equação da reta; Média: Média entre os valores experimentais; Desvio Padrão: desvio padrão da média experimental; Exatidão: relação em porcentagem entre o teor de biodiesel experimental e o teor na mistura; Desvio Nominal%: Erro em porcentagem; Precisão (CV%): coeficiente de variação.

Para a precisão interensaio os resultados da curva analítica para o dia 1 encontram-se sumarizados nas tabelas 7 e 8.

Pelo Teste de Grubbs (equação 10), o valor da mistura experimental (3,74) (tabela 7, 3ª coluna) para o CQLIQ B3 foi excluído pois G Superior (1,730) foi maior que o tabelado (1,715). Após este procedimento, novo teste foi realizado e o mesmo conferiu que os controles estão estatisticamente aprovados uma vez que Gsuperior (1,311) e Ginferior (1,124) < G tabelado (1,48) para o nível de quatro replicatas. No entanto, segundo Shah *et al.* (1992), o critério de aceitabilidade para o valor correspondente ao LIQ (CQLIQ, 3%) é de 20%, sendo assim, decidiu-se excluir o valor 2,36, cujo desvio nominal foi de -21,45%. Em relação aos demais controles não foi constatado a presença de valores aberrantes e desvios maiores que 15%.

$$|G| = \frac{(x_i - \bar{x})}{s}$$

Equação 10

$x_i$  = valor suspeito de ser aberrante;  $\bar{x}$  = média dos valores obtidos;  $s$  = desvio padrão dos valores obtidos.

Tabela 8 – Dados dos valores médios e CV% da precisão intraensaio (Dia 1).

Controles de qualidade	Teor de biodiesel (%v/v)	Média das misturas	CV%
		DIA1	
CQB	3,000	2,54	6,39
CQLEG	7,000	6,81	3,87
CQM	40,000	38,98	0,77
CQA	80,000	72,38	0,84

Tabela 9 – Dados das análises no teor de biodiesel na mistura obtido por FTIR (ATR). Faixa de 3-100% (v/v). (Dia 2).

Teor de biodiesel (%v/v)	Área	Teor de biodiesel (Exp) (%v/v)	Exatidão	Desvio %
3	0,134809	2,86	95,36	-4,64
3	0,130652	2,71	90,33	-9,67
5	0,176602	4,38	87,56	-12,44
5	0,191883	4,93	98,66	-1,34
6	0,223619	6,09	101,42	1,42
6	0,227048	6,21	103,49	3,49
7	0,256576	7,28	104,02	4,02
7	0,275379	7,96	113,77	13,77
8	0,300583	8,88	110,99	10,99
8	0,300600	8,88	111,00	11,00
9	0,335675	10,15	112,81	12,81
20	0,625563	20,68	103,39	3,39
20	0,597836	19,67	98,35	-1,65
30	0,921541	31,42	104,74	4,74



30	0,902172	30,72	102,40	2,40
----	----------	-------	--------	------

Continuação da tabela 9: Dados das análises no teor de biodiesel na mistura obtido por FTIR (ATR).

Faixa de 3-100% (v/v). (Dia 2).

Teor de biodiesel (%v/v)	Área	Teor de biodiesel (Exp) (%v/v)	Exatidão	Desvio %
40	1,210735	41,92	104,81	4,81
40	1,179588	40,79	101,98	1,98
50	1,441424	50,30	100,59	0,59
60	1,69591	59,54	99,23	-0,77
60	1,695806	59,53	99,22	-0,78
70	1,961162	69,17	98,81	-1,19
70	1,936219	68,26	97,52	-2,48
80	2,153944	76,17	95,21	-4,79
80	2,16592	76,6	95,75	-4,25
90	2,356282	83,51	92,79	-7,21
90	2,352774	83,38	92,65	-7,35
100	2,5633	91,03	91,03	-8,97
100	2,565782	91,12	91,12	-8,88

Teor de biodiesel (% v/v): Mistura a ser analisada; Teor experimental de biodiesel (%v/v): Teor de biodiesel obtido através da equação da reta; Exatidão: relação em porcentagem entre o teor de biodiesel experimental e o teor na mistura; Desvio%: Erro em porcentagem.

As replicatas do nível 2 da curva (teor de biodiesel 4%(v/v)), a segunda replicata do teor de biodiesel 9% (v/v) e as replicatas do teor de biodiesel 10% (v/v) foram excluídas por apresentarem valores de desvio % acima do critério de aceitabilidade (15%). Após a exclusão destes pontos, a curva foi aceita.

Figura 53 – Curva analítica para o Dia 2.

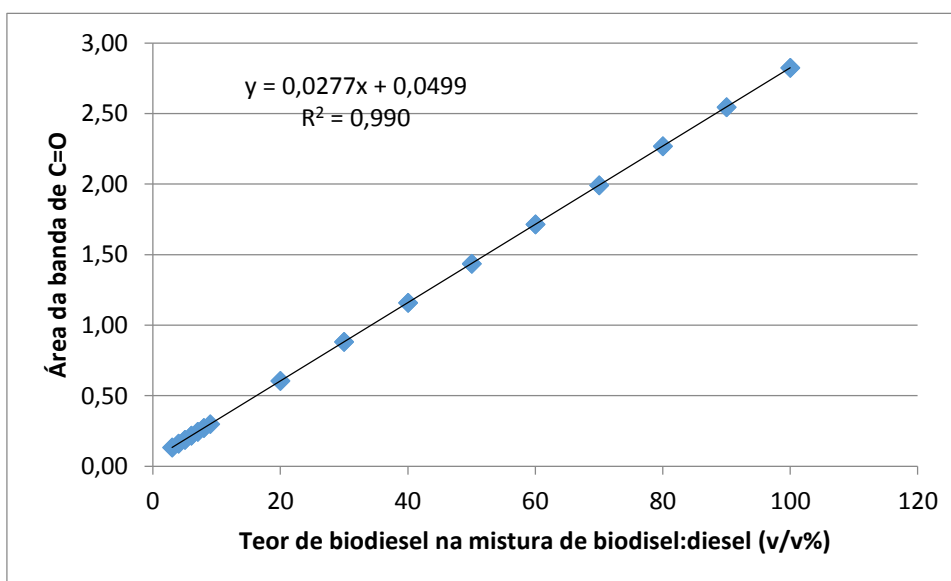


Tabela 10 –Dados dos controles de qualidade da avaliação da precisão intraensaios do Dia 2.

								Teste de Grubbs	
Teor nominal de biodiesel (%v/v)	Área da carbonila	Teor experimental de biodiesel (%v/v)	Média	Desvio Padrão	Precisão (CV%)	Exatidão %	Desvio Nominal %	Gsuperior	Ginferior
3	0,096950	1,49	2,79	0,43	15,46	49,54	-50,46	1,334	1,139
	0,128163	2,62				87,32	-12,68		
	0,103040	1,71				56,91	-43,09		
	0,146283	3,28				109,24	9,24		
	0,123932	2,47				82,20	-17,80		
7	0,224726	6,13	7,25	0,77	10,68	87,50	-12,50	1,038	1,454
	0,245882	6,89				98,48	-1,52		
	0,258298	7,34				104,91	4,91		
	0,272005	7,84				112,02	12,02		
	0,277909	8,06				115,09	15,09		
40	1,176822	40,69	40,70	0,39	0,96	101,73	1,73	1,430	1,365
	1,174374	40,60				101,51	1,51		
	1,162324	40,16				100,41	0,41		
	1,192299	41,25				103,13	3,13		
	1,178994	40,77				101,92	1,92		
80	2,109598	74,56	74,07	0,35	0,47	93,19	-6,81	1,394	0,980
	2,086823	73,73				92,16	-7,84		
	2,094939	74,02				92,53	-7,47		
	2,101789	74,27				92,84	-7,16		
	2,087971	73,77				92,21	-7,79		

Grubbs  $n=5$  ( $G=1,715$ ). Teor nominal de biodiesel (% v/v): Mistura a ser analisada; Teor experimental de biodiesel (%v/v): Teor de biodiesel obtido através da equação da reta; Média: Média entre os valores experimentais; Desvio Padrão: desvio padrão da média experimental; Exatidão: relação em porcentagem entre o teor de biodiesel experimental e o teor na mistura; Desvio Nominal%: Erro em porcentagem; Precisão (CV%): coeficiente de variância.

Pelo Teste de Grubbs, os valores das misturas experimentais (1,49 e 1,71) (tabela 10, 3ª coluna) para o CQLIQ B3 devem ser excluídos já que  $G$  calculado  $> G$  crítico. Após este procedimento, novo teste foi realizado e o mesmo conferiu que os demais valores não são aberrantes, uma vez que  $G_{superior}$  (1,137) e  $G_{inferior}$  (0,743)  $< G$  tabelado (1,15) para o nível de três replicatas.

Segundo os critérios adotados no presente trabalho ( $CV < 15\%$ ), os demais controles relativos a B7, B40 e B80 foram aprovados. Portanto, a tabela 11, lista os dados da precisão do dia 2.

Tabela 11 –Média das áreas das carbonilas para o Dia 2.

Controles de qualidade	Área nominal da carbonila	Média das Misturas	CV%
		DIA2	
CQB	3,00	2,79	15,46
CQLEG	7,00	7,25	10,68
CQM	40,00	40,70	0,96
CQA	80,00	74,07	0,47

Os dados das análises das amostras relativas ao ensaio de precisão do dia 3, para a curva analítica encontram-se sumarizados na tabela 12 (tabela 12, 5ª coluna), a exclusão da segunda replicata do nível 1 da curva (teor de biodiesel 3%(v/v)) foi excluída. Após a exclusão deste ponto, a curva foi aceita.

Tabela 12 –Curva analítica para o Dia 3.

Teor de biodiesel (%v/v)	Área	Teor de biodiesel (Exp) (%v/v)	Exatidão	Desvio %
3	0,128524	2,68	89,40	-10,60
4	0,164420	4,02	100,45	0,45
4	0,166211	4,08	102,12	2,12
5	0,185690	4,81	96,19	-3,81
5	0,196465	5,21	104,21	4,21
6	0,219044	6,05	100,85	0,85
6	0,214676	5,89	98,14	-1,86
7	0,250355	7,22	103,09	3,09
7	0,248114	7,13	101,90	1,90
8	0,273411	8,07	100,93	0,93
8	0,269038	7,91	98,90	-1,10
9	0,303954	9,21	102,35	2,35
9	0,297097	8,96	99,51	-0,49
10	0,344099	10,71	107,05	7,05
10	0,343832	10,70	106,96	6,96
20	0,597747	20,15	100,73	0,73
20	0,643507	21,85	109,25	9,25
30	0,934220	32,67	108,90	8,90
30	0,887728	30,94	103,13	3,13
40	1,192160	42,27	105,67	5,67
40	1,181590	41,88	104,69	4,69
50	1,405693	50,22	100,43	0,43
50	1,430653	51,15	102,29	2,29
60	1,674386	60,22	100,36	0,36
60	1,660791	59,71	99,52	-0,48
70	1,891824	68,31	97,59	-2,41
70	1,886495	68,11	97,30	-2,70
80	2,109798	76,42	95,53	-4,47
80	2,102440	76,15	95,19	-4,81
90	2,302689	83,60	92,89	-7,11
90	2,300965	83,54	92,82	-7,18
100	2,498785	90,90	90,90	-9,10
100	2,494893	90,76	90,76	-9,24

Continuação da tabela 12: Curva analítica para o Dia 3.

Teor nominal de biodiesel (% v/v): Mistura a ser analisada; Teor experimental de biodiesel (%v/v): Teor de biodiesel obtido através da equação da reta; Exatidão: relação em porcentagem entre o teor de biodiesel experimental e o teor na mistura; Desvio%: Erro em porcentagem.

Figura 54 – Curva analítica para o Dia 3.

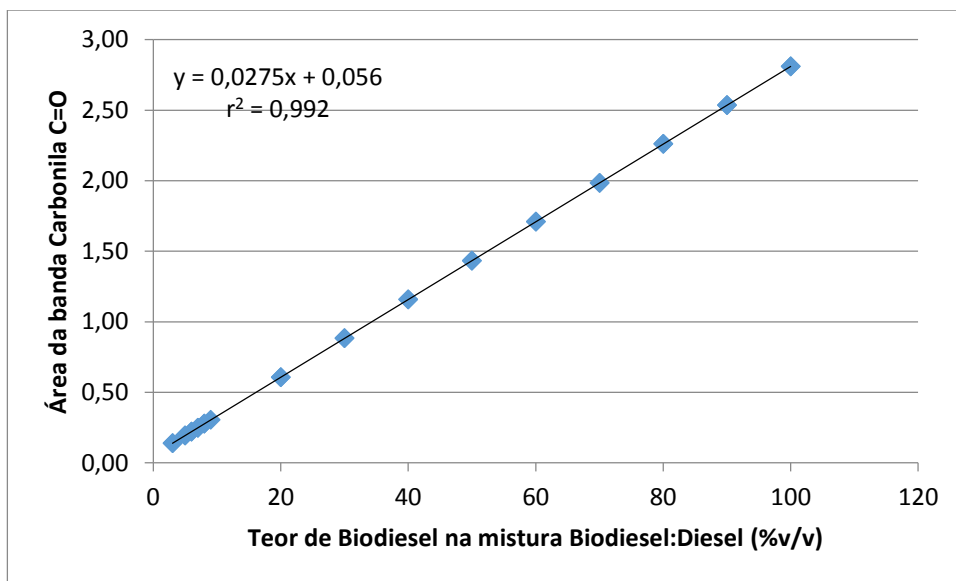


Tabela 13 – Dados dos controles de qualidade da avaliação da precisão intraensaios do Dia 3.

Teor nominal de biodiesel (%v/v)	Área da carbonila	Teor experimental de biodiesel (%v/v)	Média	Desvio Padrão	Precisão (CV%)	Exatidão %	Desvio Nominal %	Teste de Grubbs	
								Gsuperior	Ginferior
3	0,125096	2,55	3,05	0,32	10,38	85,15	-14,85	1,085	1,562
	0,137498	3,02				100,53	0,53		
	0,143556	3,24				108,05	8,05		
	0,138148	3,04				101,34	1,34		
	0,147609	3,39				113,08	13,08		
7	0,256942	7,46	7,87	0,40	5,08	106,59	6,59	1,051	1,355
	0,268245	7,88				112,60	12,60		
	0,276012	8,17				116,73	16,73		
	0,278393	7,93				113,29	13,29		
	0,269463	8,26				118,00	18,00		
40	1,186691	42,07	42,72	0,59	1,39	105,16	5,16	1,581	1,095
	1,197884	42,48				106,21	6,21		
	1,212946	43,04				107,61	7,61		
	1,196043	42,41				106,04	6,04		
	1,227185	43,57				108,93	8,93		
80	2,125177	77,00	77,42	0,51	0,66	96,24	-3,76	1,577	0,935
	2,123763	76,94				96,18	-3,82		
	2,137952	77,47				96,84	-3,16		
	2,138337	77,49				96,86	-3,14		
	2,158097	78,22				97,78	-2,22		

Grubbs  $n = 5$   $G = 1,715$ . Teor nominal de biodiesel (% v/v): Mistura a ser analisada; Teor experimental de biodiesel (%v/v): Teor de biodiesel obtido através da equação da reta; Média: Média entre os valores experimentais; Desvio Padrão: desvio padrão da média experimental; Exatidão: relação em porcentagem entre o teor de biodiesel experimental e o teor na mistura; Desvio Nominal%: Erro em porcentagem; Precisão (CV%): coeficiente de variância.

Pelo Teste de Grubbs, o valor da mistura experimental (8,26) (tabela 13, 3ª coluna) para o CQLEG B7 deve ser excluído ( $G$  calculado (1,737) >  $G$  Tabelado). Após este procedimento, novo teste foi realizado e o mesmo conferiu que os controles estão estatisticamente aprovados uma vez que  $G_{superior}$  (1,051) e  $G_{inferior}$  (1,355) <  $G$  tabelado (1,48) para o nível de quatro replicatas. Entretanto, decidiu-se excluir também o valor (8,17) o qual apresentou desvio nominal maior que 15%.

Os resultados dos ensaios de precisão e exatidão mostraram-se adequados, conforme tabela 14.

Tabela 14 – Média das áreas das carbonilas para o Dia 3.

Controles de qualidade	Área nominal da carbonila	Média das misturas	CV%
		DIA3	
CQB	3,000	3,05	10,38
CQLEG	7,000	7,76	3,31
CQM	40,000	42,72	1,39
CQA	80,000	77,42	0,66

A precisão intraensaios apresentou valores entre 0,77% e 6,39% (tabela 8, Dia 1) e a precisão interensaios entre 3,44% e 9,14%, para o C.V% (coeficiente de variância, tabela 15), demonstrando a adequada repetibilidade do método. A exatidão foi determinada entre 93,06% a 103,90%, também dentro dos critérios de aceitação preconizados.

Tabela 15 – Resultados sumarizados da precisão interensaios e intraensaios.

Controles de qualidade	Área nominal da carbonila	Média das misturas			Média	Desvio padrão	C.V. (%)	Exatidão (%)	Desvio nominal (%)
		DIA1	Dia 2	Dia 3					
CQB	3,000	2,54	2,79	3,05	2,79	0,26	9,14	93,06	6,94
CQLEG	7,000	6,81	7,25	7,76	7,27	0,47	6,51	103,90	3,90
CQM	40,000	38,98	40,70	42,72	40,80	1,87	4,58	102,00	2,00
CQA	80,000	72,38	74,07	77,42	74,62	2,57	3,44	93,28	6,72

#### 5.3.4 Exatidão

Para o resultado das amostras foram preparados 4 controles de qualidade, em (n=5) replicatas, com diferentes teores de biodiesel que abrangem a curva analítica, (CQLIQ B3), (CQLEG B7), (CQM B40) e (CQA B80). A exatidão foi expressa como a diferença entre as médias e o valor verdadeiro, isto é, pelo método da recuperação.

A exatidão foi calculada através dos dados de recuperação (tabelas 16 e 17). Os valores de exatidão encontram-se sumarizados.

Aos resultados de área obtidos foi aplicado o teste de Grubbs.

Tabela 16 –Dados dos controles de qualidade da avaliação da exatidão (nominal).

Controles de qualidade	Teor nominal de biodiesel (%v/v)	Área da carbonila	Média	Desvio padrão	Precisão (CV%)	Teste de Grubbs	
						Gsuperior	Ginferior
CQLIQ	3	0,112261	0,11	0,006	5,64	0,813	1,467
		0,110968					
		0,098467					
		0,111391					
		0,103622					
CQLEG	7	0,220917	0,24	0,013	5,65	1,421	0,616
		0,228507					
		0,242671					
		0,255732					
		0,235851					
CQM	40	1,101899	1,12	0,013	1,15	1,299	0,323
		1,136466					
		1,115532					
		1,118018					
		1,126606					
CQA	80	2,044095	2,06	0,009	0,42	1,128	0,444
		2,051938					
		2,054334					
		2,065595					
		2,063010					

Grubbs  $n=5$   $G=1,715$ . Teor nominal de biodiesel (% v/v): Mistura a ser analisada; Teor experimental de biodiesel (%v/v): Teor de biodiesel obtido através da equação da reta; Média: Média entre os valores experimentais; Desvio Padrão: desvio padrão da média experimental; Exatidão: relação em porcentagem entre o teor de biodiesel experimental e o teor na mistura; Desvio Nominal%: Erro em porcentagem; Precisão (CV%): coeficiente de variância.

Tabela 17 –Dados dos controles de qualidade da avaliação da exatidão (experimental).

Controles de qualidade	Teor nominal de biodiesel (%v/v)	Área da carbonila	Média	Desvio padrão	Precisão (CV%)	Teste de Grubbs	
						Gsuperior	Ginferior
CQLIQ	3	0,113458	0,13	0,015	11,41	1,559	0,995
		0,118599					
		0,124375					
		0,132722					
		0,150754					
CQLEG	7	0,250716	0,26	0,007	2,59	1,076	1,345
		0,254859					
		0,262784					
		0,263428					
		0,266986					
CQM	40	1,141500	1,16	0,009	0,77	0,883	1,620
		1,153943					
		1,158545					
		1,162042					
		1,163866					
CQA	80	2,105106	2,11	0,012	0,55	1,112	1,534
		2,121749					
		2,114268					
		2,091284					
		2,112304					

Grubbs  $n=5$   $G=1,715$ . Teor nominal de biodiesel (% v/v): Mistura a ser analisada; Teor experimental de biodiesel (%v/v): Teor de biodiesel obtido através da equação da reta; Média: Média entre os valores experimentais; Desvio Padrão: desvio padrão da média experimental; Exatidão: relação em porcentagem entre o teor de biodiesel experimental e o teor na mistura; Desvio Nominal%: Erro em porcentagem; Precisão (CV%): coeficiente de variação.

Tabela 18 – Resultados sumarizados da exatidão pelo método da recuperação.

Controle de qualidade	Teor nominal de biodiesel (%v/v)	MISTURA ÓLEO BIODISEL: DIESEL EXATIDÃO		
		Média	Desvio padrão	CV (%)
CQB	3	109,03	9,23	8,47
CQLEG	7	109,90	4,37	3,98
CQM	40	103,25	0,99	0,96
CQA	80	102,59	0,83	0,81



Tanto para os cálculos de precisão (CV) %, sumarizado na tabela 18 quanto para o Teste de Grubbs (tabela 17), os valores obtidos foram aceitáveis. Para o CV %, para a primeira resposta o critério aceitável é de +/- 20% e os demais de +/- 15%. Já para o Teste de Grubbs, com o  $n=5$ , num limite de confiança de 95%, o  $G$  é igual a 1,715 e portanto, conforme tabela exposta, todos os dados foram estatisticamente aprovados, uma vez que  $G_{superior}$  e  $G_{inferior} < G$  tabelado (1,715) para o nível de cinco replicatas.

A exatidão variou 102,59 a 109,90% com CV% entre 0,81 e 8,47% (tabela 18, 3ª e 5ª colunas).

### 5.3.5 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) foram calculados e encontram-se resumidos na tabela 19.

Tabela 19 – Resultados sumarizados de LD e LQ pelo método dos resíduos da curva analítica.

Método	LD	LQ
Resíduos	0,202620712	0,675402373

Os limites de quantificação obtido pelo método dos resíduos da curva foi significativamente inferior (0,6754 %) ao teor de biodiesel estipulado pela legislação, até o presente momento, que pode ser adicionado ao óleo diesel, que é de 7 (%v/v).

Diante do exposto, verificou-se que o CQLIQ (Limite inferior da curva analítica, 3%(v/v)) encontra-se bem inferior ao LQ (0,6754 %).

### 5.3.6 Teste de Efeito Residual (TER)

Foram analisadas por FTIR amostras na seguinte ordem: branco (DS500), CQLIQ (B3), o limite superior da curva (B100), branco e branco. Os resultados destas análises se encontram na tabela 20.

Tabela 20 – Resultados do teste de efeito residual.

Amostras	Área da Carbonila
Branco	0,000
CQLIQ (B3)	0,119
B20	0,587
B100	3,815

Continuação da tabela 20: Resultados do teste de efeito residual.

Amostras	Área da Carbonila
Branco	0,000
Branco	0,006

De acordo com a sequência de análises e a resposta do equipamento, pode-se concluir que não há efeito residual após análise.

### 5.3.7 Teste de Estabilidade

#### 5.3.7.1 Teste de Estabilidade de Curta Duração em Temperatura Ambiente

A Estabilidade de Curta duração a temperatura ambiente foi avaliada através da análise de oito replicatas de CQLIQ e CQLEG. A tabela 21 mostra os resultados obtidos nas análises dos controles, e como pode ser observado, alguns valores de exatidão não estão dentro dos valores aceitáveis.

Tabela 21 – Dados dos controles de qualidade da avaliação o teste de estabilidade de curta duração em temperatura ambiente.

							Teste de Grubbs	
Teor nominal de biodiesel (%v/v)	Teor de biodiesel (exp) (%v/v)	Média	Precisão (CV%)	Exatidão %	Media exatidao %	Precisao da exatidao CV %	Gsuperior	Ginferior
3	3,933	3,34	11,14	131,11	105,39	6,43	1,357	1,214
	2,943			98,10				
	3,389			112,95				
	3,042			101,40				
	3,191			106,35				
	2,993			99,75				
	3,413			113,78				
	3,809			126,98				
7	8,488	7,22	11,81	121,25	100,54	10,46	1,365	1,293
	7,795			111,35				
	6,186			88,37				
	7,993			114,18				
	6,210			88,72				
	6,903			98,62				
	6,681			95,44				
	7,498			107,11				

Grubbs n= 8 G= 2,126. Teor nominal de biodiesel (% v/v): Mistura a ser analisada; Teor experimental de biodiesel (%v/v): Teor de biodiesel obtido através da equação da reta; Média: Média entre os valores experimentais;

### Continuação da tabela 21:

Dados dos controles de qualidade da avaliação o teste de estabilidade de curta duração em temperatura ambiente.

Exatidão: relação em porcentagem entre o teor de biodiesel experimental e o teor na mistura; Desvio Nominal%: Erro em porcentagem; Precisão (CV%): coeficiente de variação.

Os valores (131,11) e (126,98), 1ª e 8ª medidas, respectivamente, do CQLIQ, e o valor (121,25), 1ª medida do CQLEG (5ª coluna da tabela 21), apresentaram desvios percentuais acima dos valores aceitáveis e foram excluídos, apesar do teste de Grubbs  $n=8$ , num limite de confiança de 95%,  $G_{superior}$  e  $G_{inferior} < G$  tabelado (2,126), não discriminá-los como valores aberrantes.

Os dados acima demonstram que as misturas biodiesel:diesel não apresentaram degradação significativa nas condições de trabalho uma vez que a exatidão foi de 105,39% e 100,54% para o CQLIQ (3% v/v) e o CQLEG (7% v/v), respectivamente (6ª coluna, tabela 21). Os valores de CV% para os controles avaliados foram inferiores a 10,46% (7ª coluna, tabela 21).

## 6 Conclusão

Os modelos estatísticos empregados na avaliação do melhor modelo matemático para ajuste da curva analítica comprovou que o modelo linear simples pode ser aplicado a duas faixas de linearidade, de 1 a 10%v/v e de 20 a 100%v/v; enquanto que modelo linear ponderado ( $1/x^2$ ) é mais adequado para a faixa de 3 a 100%v/v. Portanto, tendo em vista que a legislação, num futuro próximo, em face dos fatores sociais, econômicos e ambientais poderá aumentar o teor de biodiesel na mistura, optou-se pela faixa de 3 – 100%v para validar o método.

O método analítico validado demonstrou ser específico e ter alta precisão e exatidão na quantificação do teor de biodiesel na mistura biodiesel:óleo diesel nas diferentes percentagens volumétricas avaliadas, incluindo o teor estipulado pela legislação atual que é de 7%v/v. A mistura biodiesel: óleo diesel demonstrou ser estável nas condições de trabalho.

A técnica por espectrometria por ATR mostrou ser robusta, simples e rápida podendo ser usada em análise de rotina.

## **7 Perspectivas**

Como os estudos iniciais sobre a estabilidade da mistura, em oito replicatas e três teores diferentes comprovaram que a amostra não degrada significativamente nas condições de trabalho e o método validado não requer tratamento prévio da amostra, pretende-se avaliar amostras reais já coletadas de diversos postos entre os estados do Rio de Janeiro e Minas Gerais a fim de verificar se as misturas biodiesel:diesel estão conforme, segundo resolução ANP 45/2014.

## 8 Referências

A.R.L.CAIRES; V.S.LIMA; S.L.OLIVEIRA. **Quantification of biodiesel content in diesel/biodiesel blends by fluorescence spectroscopy: Evaluation of the dependence on biodiesel feedstock**. Renewable Energy. Dourados, p. 137-140. 19 mar. 2012.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); Resolução RE nº 899, de 29/05/2003.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Constituição (2014). **Resolução Anp nº 45, de 25 de agosto de 2014**. Distrito Federal, DF

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Constituição (2013). **Resolução Anp nº 50, de 23 de dezembro de 2013**. Distrito Federal, DF.

ALISKE, Marcelo Adriano. **Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel**. 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – Pipe. Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15568**: Biodiesel — Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio. 1 ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2008. 13 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: Informação e documentação - Referências - Elaboração. 1 ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2002. 24 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRAS DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: Informação e documentação — Trabalhos acadêmicos — Apresentação. 3 ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileiras de Normas Técnicas, 2011. 11 p.

AZOQUANTUM. **Shimadzu IRAffinity-1 FTIR Spectrophotometer**. 2014. Disponível em: <http://www.azoquantum.com/equipment-details.aspx?EquipID=19>>. Acesso em: 07 nov. 2014.

BIODIESELBR (Brasil) (Ed.). **Matéria-prima para biodiesel**. 2014. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas/index.htm>>. Acesso em: 08 set. 2014.

BRASIL. Constituição (2005). **Lei nº 11097, de 13 de janeiro de 2005**. Lei N° 11.097, de 13 de janeiro de 2005.

BRASIL. Constituição (2014). **Lei nº 13033, de 24 de setembro de 2014**. Lei Nº 13033, de 24 de setembro de 2014.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (Org.). **Biodiesel: O Novo Combustível do Brasil**. 2005. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/galerias/arquivos/biodiesel/PNPB\\_LancRede.pdf](http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/galerias/arquivos/biodiesel/PNPB_LancRede.pdf)>. Acesso em: 09 de maio de 2015.

CHRISTOFF, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial**. 2006. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Desenvolvimento de Tecnologias, Tecnologias Energéticas, Instituto de Tecnologia Para O Desenvolvimento-lactec, Curitiba, 2006.

CORGOZINHO, Camila Nunes Costa. **Utilização de técnicas espectrofluométricas e quimiométricas na análise de biodiesel e de suas misturas com óleo diesel**. 2009. 140 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

CORRÊA, Ila Maria *et al.* **Desempenho de motor diesel com misturas de biodiesel de óleo de girassol**. Ciência e Agrotecnologia. Lavras, p. 923-928. jun. 2008.

COSTA, Bill Jorge & Oliveira, Sônia Maria Marques, **DOSSIÊ TÉCNICO, PRODUÇÃO DE BODIESEL**. Instituto de Tecnologia do Paraná, PR, 2006.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.. EN 14078: Liquid petroleum products - Determination of fatty acid methyl ester (FAME) content in middle distillates - Infrared spectrometry method; German version EN 14078:2014. 6 ed. Berlin: Burggrafenstra, 2014. 17 p.

FONSECA, Fábio dos Santos. **Espectrometria no infravermelho médio e calibração multivariada por PLS para a quantificação de biodiesel metílico e etílico de soja, milho e girassol em misturas com diesel**. 2011. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (U.s) (Org.). **Guidance for Industry: Bioanalytical Method Validation**. Rockville: Center For Drug Evaluation And Research, 2001.

HOLLER, James F.; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. São Paulo: Bookman, 2009. Tradução de Célio Pasquinni [et al].

INSAUSTI, Matías *et al.* **Screening analysis of biodiesel feedstock using UV-vis, NIR and synchronous fluorescence spectrometries and the successive projections algorithm**. Talanta. Bahía Blanca, p. 579-583. 15 ago. 2012.

Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial (INMETRO); **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, DOQ-CGCRE-008, Revisão 04 – Julho/2011**, 2003.

JOHNSON, Ellis.L *et al.* **Biological sample preparation and data reduction concepts in pharmaceutical analysis**. Journal Chromatographic Science. Ann Arbor, p. 372-379. 26 ago. 1988.

KARNES, Thomas; MARCH, Clark. **Calibration and validation of linearity in chromatographic biopharmaceutical analysis**. Journal Of Pharmaceutical & Biomedical Analysis. Virginia, Usa, p. 911-918. 30 may 1991.

KNOTHE, Gerhard; KRAHL, Jurgen; VAN GERPEN, Jon. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Bluchere, 2006. 352p Tradução de Luiz Pereira Ramos.

LOBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. **BIODIESEL: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova, Salvador, v. 32, n. 6, p.1596-1608, 14 jul. 2009.

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**. Química Nova, Salvador, v. 27, n. 4, p.670-673, 27 maio 2004.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; JONG, S.; LEWI, P.J.; SMEYERS – VERBEKE, J.; **Handbook of chemometrics and qualimetrics: part A**, Elsevier: New York, 1997, vol. 20<sup>a</sup>.

MILLER, J. C; MILLER, J. N.; **Estatística para química analítica**, 2<sup>a</sup> ed., Addison-Wesley Wilmington: Delaware, USA, 1993.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2013. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/relatorio\\_biodiesel.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/relatorio_biodiesel.pdf)>. Acesso em: 16 abr. 2015.

Ministério do Meio Ambiente (Ed.). **Identificação das alternativas tecnológicas de controle, tratamento, e reuso de resíduos industriais**. 2006. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa\\_pnla/\\_arquivos/item\\_8.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_8.pdf)>. Acesso em: 16 abr. 2015.

NATIONAL BIODIESEL BOARD (Org.). 2006. Disponível em: <[www.biodiesel.org](http://www.biodiesel.org)>. Acesso em: 17 mar. 2015.

PARENTE, Expedito José de Sá. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003. 66 p.

PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning Edições Ltda., 2010. Tradução de Pedro Barros.

RAMIRO, Camile Amanda Fernandez. **Produção e caracterização do biodiesel: estudo e compartamento de antioxidantes**. 2013. 52 f. TCC (Graduação) - Curso

de Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2013.

RAMOS, Luiz Pereira. **A qualidade da matéria-prima para a produção de biodiesel - Parte 1**. 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/ramos/qualidade-materia-prima-producao-biodiesel-1.htm>>. Acesso em: 08 set. 2014.

RAMOS, Luiz Pereira. **A qualidade da matéria-prima para a produção de biodiesel - Parte 2**. 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/ramos/qualidade-materia-prima-producao-biodiesel-2.htm>>. Acesso em: 08 set. 2014.

RECURSOS EDUCATIVOS (Brasil) (Org.). **Reflectância total atenuada**. 2014. Disponível em: <<http://finslab.com/enciclopedia/letra-r/reflectancia-total-atenuada.php>>. Acesso em: 20 abr. 2015.

RIBANI, Marcelo *et al.* **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**. Química Nova, Curitiba, v. 27, n. 5, p.771-780, 17 jun. 2004.

SHAH, Vinod. P *et al.* **Analytical methods validation: bioavailability, bioequivalence and pharmacokinetic studies**. International Journal of Pharmaceutics, p. 1-7. 82. abril 1992.

SHIMADZU (Japan) (Org.). **Sealed liquid cell**. Kioto, 2011. 30 p.

SILVA, Andréia de Paula; ALVES, Míriam C. Carvalho. **Como iniciar a validação de métodos analíticos**. In: ENQUALAB, 6. 2006, São Paulo. Rede Metrológica do Estado de São Paulo – Remesp. São Paulo: Remesp, 2006. p. 8 - 15.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2000. Tradução de Paula Fernandes de Aguiar e Ricardo Bicca de Alencastro.

UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL E BIOQUEROSENE (Brasil) (Ed.). **Boletim mensal do biodiesel. 2015**. Disponível em: <[http://www.ubrabilio.com.br/1891/Noticias/BoletimMensalDoBiodieselAnpEdicaoDeMarco\\_243469/](http://www.ubrabilio.com.br/1891/Noticias/BoletimMensalDoBiodieselAnpEdicaoDeMarco_243469/)>. Acesso em: 02 abr. 2015.

UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL E BIOQUEROSENE (Brasil) (Ed.). **Boletim mensal do biodiesel**. 2014. Disponível em: <[http://www.ubrabilio.com.br/1891/Noticias/BoletimCombustiveisRenovaveisMmeEdicaoDeDezembro\\_240550/](http://www.ubrabilio.com.br/1891/Noticias/BoletimCombustiveisRenovaveisMmeEdicaoDeDezembro_240550/)>. Acesso em: 19 jan. 2015.

UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL E BIOQUEROSENE (Ed.). **Impactos do PNPB**. 2014. Disponível em: <<http://www.ubrabilio.com.br/sites/1800/1891/Temporada/IMPACTOSDOPNPB.pdf>>. Acesso em: 21 maio 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. **SÉRIE MANUAL DE PROCEDIMENTOS, N. 6: MANUAL PARA ELABORAÇÃO TRABALHOS DE**




CONCLUSÃO DE CURSO. 1 ed. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011. 102 p.


VASCONCELOS, Yuri. **Resíduos bem-vindos**. 2012. Disponível em: <http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/06/14/residuos-bem-vindos/>>. Acesso em: 14 abr. 2012.

# ANEXOS


## ANEXO I

		<b>COPPEComb</b>	
		Centro de Pesquisa e Caracterização de Petróleo e Combustíveis	
<b>CERTIFICADO DE ENSAIO Instituto de Química 001/2014</b>			
<small>Emissão: 10/02/2010 REV00 Pág. 1de1</small>			
<b>SOLICITANTE:</b> Patricia Lima Cavalcante		<b>Data da Solicitação :</b>	
<b>Endereço:</b>		Agosto 2014	
<b>Identificação da amostra:</b> Diesel Marítimo 07/07/2014		<b>Volume recebido:</b> 1000mL	
<b>RESULTADO</b>			
Características	Norma Utilizada	Limite Resolução ANP Nº 52	Resultado
Aspecto	VISUAL	LII	LII
Cor	ASTM D1500	Max. 3	L 2,0
Ponto Inicial de Ebulição, °C	ASTM D-86	-	182,5
10%		-	234,0
20%		-	253,5
50%		-	291,0
90%		-	363,0
Ponto Final de Ebulição		-	391,0
Ponto de Fulgor, °C	ASTM D93	Min. 60	73,8
Resíduo de Carbono 10% finais, %m/m	ASTM 524	Max. 0,25	0,14
Resíduo de Carbono , % m/m	ASTM 524	-	0,05
Massa específica, Kg/cm <sup>3</sup>	ISO 12185	Max. 876,8	856,1
Fluidez, °C	ASTM D97	Inverno: -6 Verão: 0	-9
Viscosidade Cinemática, mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445	1,5 - 6,0	4,170
Corrosão na Lâmina de Cobre	ASTM D130	-	1a
Água, Karl Fischer, %V	ASTM D6304	0,3	0,01
Acidez, mg KOH/g	ASTM D664	0,5	0,28
Teor de enxofre, %	ASTM D5453	0,5	em execução
<b>Observação:</b>			
Emissão	30/09/2014		
	<i>M.B.P.</i>		
<b>Gerente Técnico: Marcileny B. Porto - CRQ 3ª 03415130</b>			
<b>Responsável Técnico: Beatriz Cohen Chaves ( CRQ 3ª - 033017198 )</b>			
Os resultados reportados neste documento referem-se a amostra ensaiada. Dúvidas e sugestões, favor contactar o responsável pela aprovação deste documento.			
UFRJ/COPPE/PEQ/COPPEComb			
Av.: Pedro Calmon, s/nº Prédio anexo ao CT - Cidade Universitária - Ilha do Fundão CEP: 21949-900 Telefone: 3938-8153			

## ANEXO II

COPPEComb			
 <b>Centro de Pesquisa e Caracterização de Petróleo e Combustíveis</b>			
<b>CERTIFICADO DE ENSAIO Instituto de Química- 001/2014</b>			
Emissão: 10/02/2010 REV00 Pág. 1de1			
<b>SOLICITANTE:</b> Patricia Lima Cavalcante		<b>Data da Solicitação :</b>	
<b>Endereço:</b>		Agosto de 2014	
<b>Identificação da amostra:</b> Diesel S500		<b>Volume recebido:</b> 1000mL	
RESULTADO			
Características	Norma Utilizada	Límite Resolução ANP Nº 50	Resultado
Aspecto	VISUAL	LII	LII
Cor	VISUAL	Vermelho	Vermelho
Cor	ASTM D1500	Max. 3	L5,0 ( com corante)
Massa específica a 20°C, Kg/m <sup>3</sup>	ASTM D4052	815,0 a 865,0	832,2
Ponto de Fulgor, °C - min.	ASTM D93	38,0	56,0
Viscosidade Cinemática a 40°C, mm <sup>2</sup> /s	ASTM D7042	2,0 a 5,0	manutenção
Cinzas, % massa - máx.	ASTM D482	0,01	0,0
Resíduo de Carbono 10% finais, %	ASTM 524	Max. 0,25	0,10
Água, Karl Fischer, mg/Kg - MÁX.	ASTM D6304	500	70
Viscosidade Cinemática, mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445	1,5 - 6,0	4,395
Corrosão na Lâmina de Cobre	ASTM D130	-	1a
Acidez, mg KOH/g	ASTM D664	0,5	0,4
Teor de enxofre, %	ASTM D5453	0,5	em execução
<b>Observação:</b>			
Emissão 30/09/2014			
<i>M.B.P.</i>			
<b>Gerente Técnico: Marcileny B. Porto - CRQ 3ª 03415130</b>			
<b>Responsável Técnico: Beatriz Cohen Chaves ( CRQ 3ª - 033017198 )</b>			
Os resultados reportados neste documento referem-se a amostra ensaiada.			
Dúvidas e sugestões, favor contactar o responsável pela aprovação deste documento.			
UFRJ/COPPE/PEQ/COPPEComb			
Av.: Pedro Calmon, s/nº Prédio anexo ao CT - Cidade Universitária - Ilha do Fundão			
CEP.: 21949-900 Telefone: 3938-8153			

## ANEXO III

		<b>COPPEComb</b>	
		Centro de Pesquisa e Caracterização de Petróleo e Combustíveis	
<b>CERTIFICADO DE ENSAIO Instituto de Química- 001/2014</b>			
<small>Emissão: 10/02/2010 REV00 Pág. 1de1</small>			
<b>SOLICITANTE:</b> Patricia Lima Cavalcante		<b>Data da Solicitação :</b>	
<b>Endereço:</b>		Agosto de 2014	
<b>Identificação da amostra:</b> Biodiesel de Soja		Volume recebido: 500mL	
<b>RESULTADO</b>			
<b>Características</b>	<b>Norma Utilizada</b>	<b>Limite Resolução ANP Nº 50</b>	<b>Resultado</b>
Aspecto	VISUAL	LII	LII
Cor	VISUAL	Vermelho	Vermelho
Massa específica a 20°C, Kg/m <sup>3</sup>	ASTM D4052	815,0 a 865,0	832,2
Viscosidade Cinemática a 40°C, mm <sup>2</sup> /s	ASTM D7042	2,0 a 5,0	
Enxofre Total, mg/Kg	ASTM D 5453		0,0
Glicerina Total, %m/m -	NBR 15344		<0,1
<b>Observação:</b>			
Emissão	30/09/2014		
	<i>M. B. Porto</i>		
<b>Gerente Técnico: Marcileny B. Porto - CRQ 3ª 03415130</b>			
<b>Responsável Técnico: Beatriz Cohen Chaves ( CRQ 3ª - 033017198 )</b>			
Os resultados reportados neste documento referem-se a amostra ensaiada.			
Dúvidas e sugestões, favor contactar o responsável pela aprovação deste documento.			
UFRJ/COPPE/PEQ/COPPEComb			
Av.: Pedro Calmon, s/nº Prédio anexo ao CT - Cidade Universitária - Ilha do Fundão			
CEP.: 21949-900 Telefone: 3938-8153			

## ANEXO IV

### AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014

A DIRETORA-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, no uso das atribuições legais, tendo em vista as disposições da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997, e suas alterações, e com base na Resolução de Diretoria nº 854, de 13 de agosto de 2014;

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel no óleo diesel a ser comercializado;

Considerando o disposto no inciso XVIII, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que estabelece a atribuição da ANP em especificar a qualidade do biodiesel, e

Considerando a Lei 12.490, de 16 de setembro de 2011 que, acrescenta e dá nova redação a dispositivos previstos na Lei nº 9.478/1997, além de ampliar a competência da ANP para toda a Indústria de Biocombustíveis, definida como o conjunto de atividades econômicas relacionadas com produção, importação, exportação, transferência, transporte, armazenagem, comercialização, distribuição, avaliação de conformidade e certificação da qualidade de biocombustíveis,

Resolve:

#### Seção I

##### Das Disposições Preliminares

**Art. 1º** Ficam estabelecidas, por meio da presente Resolução, a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.

Parágrafo único. Fica vedada a comercialização de biodiesel que não se enquadre na especificação contida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução.

#### Seção II

##### Das Definições

**Art. 2º** Para efeitos desta Resolução, definem-se:

I - Biodiesel: combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.

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

III - Óleo diesel B: óleo diesel A que contém biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

IV - Óleo diesel BX: óleo diesel A que contém biodiesel no teor superior ao estabelecido pela legislação vigente em proporção definida (X%) quando autorizado o uso específico ou experimental conforme regulamentação da ANP.

V - Produtor: pessoa jurídica ou consórcios autorizados pela ANP a exercerem a atividade de produção e comercialização de biodiesel.

VI - Distribuidor: pessoa jurídica autorizada pela ANP ao exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, biocombustíveis e outros combustíveis automotivos especificados ou autorizados pela ANP.

VII - Revendedor: pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de revenda varejista que consiste na comercialização de combustível automotivo em estabelecimento denominado posto revendedor.

VIII - Transportador-Revendedor-Retalhista (TRR): pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício das atividades de transporte e revenda retalhista de combustíveis, de óleos lubrificantes e graxas envasados, óleo diesel B e óleo diesel BX.

IX - Importador: empresa autorizada pela ANP para o exercício da atividade de importação.

X - Exportador: empresa autorizada pela ANP para o exercício da atividade de exportação.

XI - Refinaria: pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de refino de petróleo.

XII - Adquirente: pessoa jurídica autorizada pela ANP, responsável pela aquisição e armazenamento de biodiesel, para garantir o estoque regulatório necessário a fim de assegurar o abastecimento nacional de biodiesel.

XIII - Boletim de Análise: documento da qualidade emitido por laboratório cadastrado na ANP de acordo com a Resolução ANP nº 06, de 05 de fevereiro de 2014, ou outra que venha substituí-la, com informação(ões) e resultado(s) do(s) ensaio(s) realizado(s), conforme Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.

XIV - Certificado da Qualidade: documento da qualidade emitido por Produtor, Adquirente e Importador que comprove o atendimento do produto comercializado à especificação da ANP, com todos os requisitos constantes do Artigo 5º, § 6º, da presente Resolução.

XV - Volume Certificado: quantidade segregada de produto em um único tanque, caracterizada por Certificado da Qualidade.

XVI - Firma inspetora: pessoa jurídica credenciada pela ANP, para realização de atividades de controle da qualidade na importação e exportação de derivados de petróleo, e biocombustíveis, de adição de marcador aos Produtos de Marcação Compulsória (PMC) indicados pela ANP, e de adição de corante ao etanol anidro combustível, conforme legislação vigente.

XVII - Aditivo: produto que contém componentes ativos, com ou sem fluido carreador ou diluente, que confere aos combustíveis propriedades benéficas ou que oferece ao veículo algum tipo de benefício, destinado a ser adicionado ao combustível em concentração que não exceda a 5.000 µL/L (0,5 % v/v);.

XVIII - Componente ativo: composto químico ou combinação de compostos químicos responsável pelas propriedades benéficas do aditivo.

XIX - Diluente: veículo no qual o componente ativo do aditivo é diluído, com a finalidade de facilitar sua mistura com o combustível ou seu bombeamento e movimentação.

XX - Terminal de carregamento: local de carregamento do produto, no país de origem.

### Seção III

#### Da Comercialização

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

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão realizar a mistura óleo diesel A/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização de biodiesel pelo Produtor ou Refinaria ou Adquirente ou Distribuidor ou Importador para Revendedor ou Transportador-Revendedor-Retalhista.

**Art. 4º** O Distribuidor e o Adquirente deverão recusar o recebimento do produto caso constatem qualquer não-conformidade presente no Certificado da Qualidade ou após realização de análise de amostra representativa. Tal não-conformidade deverá ser comunicada à ANP por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio <http://www.anp.gov.br>, no prazo máximo de 48 (quarenta e oito) horas, considerando-se somente os dias úteis, e informando:

I - Data da ocorrência;

II - Número e data de emissão da Nota Fiscal e;

III - CNPJ do emitente da Nota Fiscal.

### Seção IV

#### Da Certificação do Biodiesel

**Art. 5º** O Produtor, o Adquirente e o Importador ficam obrigados a garantir a qualidade do biodiesel a ser comercializado em todo o território nacional e a emitir o Certificado da Qualidade de amostra representativa, cujos resultados deverão atender aos limites estabelecidos da especificação constante no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução.

§ 1º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 2º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório próprio do Produtor, do Adquirente ou outro(s) contratado(s) por estes, o(s) qual(is) deverá(ão) ser cadastrado(s) pela ANP conforme Resolução ANP nº 06, de 05 de fevereiro de 2014, ou outra que venha a substituí-la.

§ 3º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor e o Adquirente deverão emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados constantes do(s) Boletim(ns) de Análise que tenham recebido do(s) laboratório(s) cadastrado(s) pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o(s) laboratório(s) responsável(is) por cada ensaio.

§ 4º Caso o produto não seja comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, a partir da data de certificação constante do Certificado da Qualidade, a característica massa específica a 20 °C deverá ser novamente analisada:

I - Se a diferença encontrada com relação à massa específica a 20 °C do Certificado da Qualidade for inferior a 3,0 kg/m<sup>3</sup>, deverão ser novamente avaliados o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110 °C.

II - Se a diferença for superior a 3,0 kg/m<sup>3</sup>, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.



§ 5º No caso da importação de biodiesel, a análise de amostra representativa e a emissão do Certificado da Qualidade deverão ser realizadas por Firma Inspetora, contratada pelo Importador, atestando que o produto atende ao Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução.

I - A Firma Inspetora deverá ser cadastrada na ANP ou poderá contratar laboratório cadastrado junto à ANP para emissão do Boletim de Análise.

II - A Firma Inspetora ficará obrigada a apresentar os Boletins de Análise emitidos pelo(s) laboratório(s) contratado(s), caso seja solicitado pela ANP.

§ 6º O Certificado da Qualidade referente ao produto comercializado deverá conter:

I - os resultados das análises dos parâmetros especificados, com indicação dos métodos empregados e os respectivos limites constantes da especificação, conforme Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução;

II - o tanque de origem e a identificação do lacre da amostra-testemunha, previsto no art. 6º deste regulamento;

III - a data de produção do biodiesel;

IV - o material graxo e o álcool utilizado para obtenção do biodiesel;

a) Caso seja usado mais de um tipo de material graxo, devem ser informadas suas respectivas proporções;

V - a identificação do aditivo utilizado na fase de produção, quando for o caso, cabendo classificar o tipo;

a) Após a aditivação, o biodiesel deverá permanecer de acordo com a sua especificação técnica.

VI - identificação própria por meio de numeração sequencial anual, inclusive no caso de cópia emitida eletronicamente;

VII - assinatura do químico responsável pela qualidade do produto na empresa, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no Conselho Regional de Química;

VIII - indicação do laboratório cadastrado na ANP responsável por cada ensaio efetuado e da identificação de cada Boletim de Análise utilizado para compor o respectivo Certificado da Qualidade.

§ 7º Em qualquer situação, o Boletim de Análise deverá ser emitido por laboratório cadastrado conforme as regras estabelecidas na Resolução ANP nº 06 de 05 de fevereiro de 2014, ou regulamentação superveniente que venha a substituí-la.

§ 8º O Boletim de Análise deverá ser firmado pelo químico responsável pelos ensaios laboratoriais efetuados, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 9º Para documentos emitidos eletronicamente, é obrigatória a assinatura digital, efetivada mediante utilização de certificado digital válido, de propriedade do responsável pela assinatura do Certificado da Qualidade ou do Boletim de Análise.

§ 10º O Produtor, o Adquirente e a Firma Inspetora somente poderão utilizar o Boletim da Análise como Certificado da Qualidade quando o mesmo for emitido por laboratório próprio, cadastrado na ANP, e contemplar todas as características necessárias à certificação do produto.

**Art. 6º** Deverão ser mantidas pelo Produtor, Adquirente e Importador, em local protegido de luminosidade e de aquecimento, duas amostras-testemunha de 1 (um) litro cada, representativas do Volume Certificado, devidamente identificadas com o número do Certificado da Qualidade e de seu respectivo lacre.

§ 1º Cada amostra-testemunha deverá ser armazenada em recipiente de cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, com batoque e tampa plástica.

§ 2º O recipiente indicado no § 1º deste artigo deverá ser lacrado, com lacre de numeração controlada, que deixe evidências no caso de violação.

§ 3º Deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária:

- I - as amostras-testemunha, pelo prazo mínimo de 1 mês, a contar da data de saída do produto das instalações do Produtor, Adquirente e Importador;
- II - o Certificado da Qualidade, acompanhado dos originais dos Boletins de Análise utilizados na sua composição, quando for o caso, pelo prazo mínimo de 12 meses, a contar da data de saída do produto das instalações do Produtor, Importador e Adquirente.

§ 4º O Certificado da Qualidade deverá ser obrigatoriamente rastreável às suas respectivas amostras-testemunha e Boletins de Análise.

**Art. 7º** O Produtor, o Importador e o Adquirente deverão enviar mensalmente à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente à comercialização do produto, todas as informações constantes dos Certificados da Qualidade emitidos no mês de referência e respectivos Volumes Certificados, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio <http://www.anp.gov.br>.

§ 1º O Adquirente só deverá enviar as informações citadas no caput deste artigo no caso em que este armazenar o produto em instalação própria ou por ele contratado. No caso em que o produto adquirido pelo Adquirente ficar armazenado em instalação do produtor de biodiesel, a certificação deverá ser feita pelo Produtor.

§ 2º Os agentes citados no caput deste artigo deverão enviar os dados, em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio da ANP <http://www.anp.gov.br>.

§ 3º Quando não houver comercialização de biodiesel em um determinado mês, o Produtor e o Adquirente deverão obrigatoriamente comunicar à ANP por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio <http://www.anp.gov.br>.

§ 4º No caso da importação do biodiesel, quando houver comercialização do produto, o Importador ficará obrigado a enviar o formulário eletrônico citado no § 1º deste artigo.

## Seção V

### Dos Documentos Fiscais

**Art. 8º** A documentação fiscal e o Documento Auxiliar da Nota Fiscal Eletrônica (DANFE) emitidos por Produtor, Adquirente e Importador, para fins de entrega e referentes às operações de comercialização do produto, deverão indicar o número do Certificado da Qualidade e do lacre da amostra-testemunha correspondentes ao produto.

Parágrafo único. O produto, ao ser transportado, deverá ser acompanhado de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende a especificação estabelecida no Regulamento Técnico, parte constante desta Resolução.

## Seção VI

### Das Disposições Finais

**Art. 9º** O não atendimento às regras estabelecidas na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

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

**Art. 11.** Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

**Art. 12.** Fica revogada a Resolução ANP nº 14 de 11 de maio de 2012.

MAGDA MARIA DE REGINA CHAMBRIARD

**ANEXO**

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 3/2014

**1. Objetivo**

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel nacional ou importado e estabelece a sua especificação.

**2. Normas Aplicáveis**

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

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

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa obtida segundo os métodos ABNT NBR 14883 - Petróleo e produtos de petróleo - Amostragem manual, ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products ou ISO 5555 - Animal and vegetable fats and oils - Sampling.

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

**2.1. Métodos ABNT**

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre

NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico
NBR 15867	Biodiesel - Determinação do teor de enxofre por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

NBR 15908	Biodiesel - Determinação da glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina total por cromatografia gasosa
NBR 15995	Biodiesel - Determinação da contaminação total

## 2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash point by Pensky-Martens closed cup tester
ASTM D130	Corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test
ASTM D445	Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)
ASTM D613	Cetane number of Diesel fuel oil
ASTM D664	Acid number of petroleum products by potentiometric titration
ASTM D874	Sulfated ash from lubricating oils and additives
ASTM D1298	Density, relative density (specific gravity) or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer
ASTM D4052	Density and relative density of liquids by digital density meter
ASTM D4951	Determination of additive elements in lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
ASTM D5453	Determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence
ASTM D6304	Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration
ASTM D6371	Cold filter plugging point of Diesel and heating fuels

ASTM D6584	Determination of total monoglyceride, total diglyceride, total triglyceride, and free and total glycerin in b-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography
ASTM D6890	Determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of Diesel fuel oils by combustion in a constant volume chamber

### D2.3. Métodos EN/ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of cold filter plugging point
EN ISO 2160	Petroleum products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube method
EN 12662	Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method
EN 14103	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents

EN 14104	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives -Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN 15751	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method
EN 16294	Petroleum Products And Fat And Oil Derivatives - Determination of Phosphorus Content In Fatty Acid Methyl Esters (Fame) - Optical Emission Spectral Analysis With Inductively Coupled Plasma (ICP OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products -Determination of sulfur content of automotive fuels - Wavelength-dispersive X -ray fluorescence spectrometry

Tabela I - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO	ASTM D	EN/ISO
			ABNT NBR		

Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN 12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165



				6890 (8)	
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

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

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

## ANEXO V

**AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
RESOLUÇÃO ANP Nº 50, DE 23.12.2013 - DOU 24.12.2013**

O DIRETOR-GERAL SUBSTITUTO DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, no uso das atribuições que lhe foram conferidas pela Portaria ANP nº 178, de 21 de agosto de 2013, de acordo com as disposições da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, e da Resolução de Diretoria nº 1315, de 18 de dezembro de 2013,

Considerando que compete à ANP implementar a política nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis, com ênfase na garantia do suprimento de derivados de petróleo, gás natural e seus derivados, e de biocombustíveis, em todo o território nacional;

Considerando que cabe à ANP proteger os interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta de produtos, bem como especificar a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e dos biocombustíveis;

Considerando a necessidade de atendimento ao Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE, em sua fase L6 para os veículos leves do ciclo Diesel, com início de vigência em 1º de janeiro de 2012, de acordo com a Resolução CONAMA nº 415, de 24 de setembro de 2009; e

Considerando a necessidade de atendimento ao PROCONVE, em sua fase P7, com início de vigência em 1º de janeiro de 2012, de acordo com a Resolução CONAMA nº 403, de 11 de novembro de 2008,

Resolve:

**Seção I****Das Disposições Preliminares**

**Art. 1º** Esta Resolução tem por objetivo regulamentar as especificações do óleo diesel de uso rodoviário, contidas no Regulamento Técnico ANP nº 4/2013, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.

§ 1º A comercialização de óleo diesel produzido por processos diversos do refino de petróleo e processamento de gás natural, ou a partir de matéria-prima distinta do petróleo, depende de autorização prévia da ANP.

§ 2º Nos casos previstos no parágrafo anterior, a ANP poderá acrescentar outras propriedades nas especificações referidas no caput de modo a garantir a qualidade necessária do produto.

**Art. 2º** Para efeitos desta Resolução os óleos diesel de uso rodoviário classificam-se em:

I - Óleo diesel A: combustível produzido nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores, ou autorizado nos termos do § 1º do art. 1º, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel;

II - Óleo diesel B: óleo diesel A adicionado de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

**Art. 3º** Fica estabelecido, para efeitos desta Resolução, que os óleos diesel A e B deverão apresentar as seguintes nomenclaturas, conforme o teor máximo de enxofre:

I - Óleo diesel A S10 e B S10: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 10 mg/kg;

II - Óleo diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 500 mg/kg.

Parágrafo único. Os veículos ciclo diesel das fases L-6 e P-7 do PROCONVE somente deverão utilizar o óleo diesel B S10.

**Art. 4º** É obrigatória a comercialização dos óleos diesel A e B com teor de enxofre de até 500 mg/kg em todo território nacional, salvo nos casos previstos nos incisos I e II do Art. 5º.

Parágrafo único. Para os segmentos agrícola, de construção e industrial somente é permitida a comercialização dos óleos diesel B de uso rodoviário.

**Art. 5º** É obrigatória a comercialização do óleo diesel B S10 nos seguintes casos:

I - para uso nas frotas cativas de ônibus urbanos dos municípios e regiões metropolitanas publicados no endereço eletrônico da ANP: <http://www.anp.gov.br>;

II - nos municípios de Belém, Fortaleza e Recife e suas regiões metropolitanas conforme publicação no endereço eletrônico da ANP: <http://www.anp.gov.br>.

**Art. 6º** Fica proibida a comercialização dos óleos diesel A ou B que não se enquadrem nas especificações estabelecidas por esta Resolução.

**Art. 7º** O óleo diesel B, de uso rodoviário, comercializado no país deverá conter biodiesel em percentual determinado pela legislação vigente.

Parágrafo único. O biodiesel a ser adicionado ao óleo diesel A deverá atender à especificação ANP vigente.

## Seção II

### Das Definições

**Art. 8º** Para efeitos desta Resolução define-se:

I - Boletim de Conformidade: documento da qualidade, emitido pelo distribuidor, que deve conter os resultados das análises das características do produto definidas no parágrafo 4º do art. 10º, conforme o Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II - Certificado da Qualidade: documento da qualidade, emitido pela refinaria, central de matérias-primas petroquímicas, formulador e pelo importador, que deve conter todas as informações e os resultados das análises das características do produto, constantes no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

III - Distribuidor: pessoa jurídica autorizada pela ANP ao exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, biocombustíveis e outros combustíveis automotivos especificados ou autorizados pela ANP;

IV - Firma Inspetora: pessoa jurídica credenciada pela ANP, conforme legislação vigente, para a realização das atividades de adição de marcador aos produtos de marcação compulsória, de adição de corante ao etanol anidro combustível, com base em regulamentos da ANP, e de controle da qualidade dos produtos indicados pelas Portarias ANP nº 311, de 27 de dezembro de 2001, nº 312, de 27 de dezembro de 2001 e nº 315, de 27 de dezembro de 2001;

V - Formulador: pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de formulação de combustíveis, nos termos da Resolução ANP nº 5, de 26 de janeiro de 2012;

VI - Importador: pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de importação;

VII - Operador Logístico: pessoa jurídica autorizada pela ANP a operar instalações de armazenamento de produtos granéis líquidos inflamáveis e combustíveis;

VIII - Produtor de óleo diesel A: refinarias, centrais de matérias-primas petroquímicas e formuladores.

### **Seção III**

#### **Das obrigações**

**Art. 9º** Os produtores e importadores de óleo diesel deverão analisar uma amostra representativa do volume a ser comercializado e emitir o Certificado da Qualidade, com identificação própria por meio de numeração sequencial anual.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá ser firmado pelo profissional de química responsável pela qualidade do produto, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe, devendo constar o número e lacre da amostra-testemunha armazenada, nos termos do § 4º deste artigo.

§ 2º O Certificado da Qualidade poderá ser assinado digitalmente, conforme legislação vigente.

§ 3º O Certificado da Qualidade deverá ser mantido à disposição da ANP pelos produtores e importadores, para qualquer verificação que se julgue necessária, pelo prazo mínimo de 12 (doze) meses, a contar da data de comercialização do produto.

§ 4º Os produtores e os importadores deverão manter sob sua guarda e à disposição da ANP, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses, a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha de 1 (um) litro.

§ 5º O Certificado da Qualidade deverá permitir o rastreamento de sua respectiva amostra-testemunha, numerada e lacrada nos termos do § 1º deste artigo.

§ 6º A amostra deverá ser armazenada em embalagem de cor âmbar, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade.

§ 7º O Documento Auxiliar da Nota Fiscal Eletrônica (DANFE) ou a documentação fiscal referente às operações de comercialização do óleo diesel realizadas pelos produtores e importadores deverão indicar o código e descrição do produto, estabelecidos pela ANP, conforme legislação vigente, além do número do Certificado da Qualidade correspondente ao produto.

§ 8º O produto, ao ser comercializado pelos produtores e importadores, deverá ser acompanhado de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade.

§ 9º O produtor e o importador de óleo diesel A deverão realizar bimestralmente ensaio relativo à característica lubrificidade para a amostra-testemunha, que no período, tenha apresentado o menor teor de enxofre.

§ 10. O resultado de que trata o § 9º, deverá ser encaminhados à ANP em até 15 dias após o encerramento do bimestre anterior.

**Art. 10.** Os distribuidores deverão analisar uma amostra representativa do volume de óleo diesel B a ser comercializado e emitir o Boletim de Conformidade, com identificação própria por meio de numeração sequencial anual.

§ 1º O Boletim de Conformidade deverá ser firmado pelo profissional de química responsável pela qualidade do produto, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe, inclusive no caso de emissão eletrônica.

§ 2º O Boletim de Conformidade poderá ser assinado digitalmente, conforme legislação vigente.

§ 3º O Boletim de Conformidade deverá ficar sob a guarda dos distribuidores e à disposição da ANP, por um período de 12 (doze) meses, contados a partir da data de sua comercialização.

§ 4º O Boletim de Conformidade deverá conter, pelo menos, os resultados das seguintes análises: aspecto; cor visual; ponto de fulgor; massa específica; condutividade elétrica e teor de água.

§ 5º O Documento Auxiliar da Nota Fiscal Eletrônica (DANFE) ou a documentação fiscal referente às operações de comercialização do óleo diesel realizadas pelos distribuidores deverão indicar o código e a descrição do produto, estabelecidos pela ANP, conforme legislação vigente, além do número do Boletim de Conformidade correspondente ao produto.

§ 6º O produto comercializado, ao ser transportado, deverá ser acompanhado de cópia legível do respectivo Boletim de Conformidade.

§ 7º A cópia do Certificado da Qualidade recebida pelo distribuidor, no ato do recebimento do produto, deverá ficar à disposição da ANP pelo prazo mínimo de 12 (doze) meses, a contar da data de recebimento, para qualquer verificação julgada necessária.

#### **Seção IV**

##### **Das Disposições Gerais**

**Art. 11.** A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter produtores, importadores e distribuidores à auditoria da qualidade, a ser executada por seu corpo técnico ou por entidades credenciadas pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro), sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução.

**Art. 12.** O óleo diesel S500 deverá conter corante vermelho, conforme especificado na Tabela III do Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.

§ 1º É de responsabilidade exclusiva dos produtores e importadores a adição de corante vermelho, conforme estabelecido pelo caput.

§ 2º Fica permitido ao operador logístico contratado por distribuidor adicionar o referido corante, quando da impossibilidade da adição ser realizada pelo produtor ou importador, desde que acompanhado por firma inspetora para verificar a mistura, sem prejuízo do disposto no § 1º.

§ 3º A firma inspetora de que trata o § 2º deverá ser contratada pelo produtor ou importador para acompanhar a adição de corante pelo operador logístico sem prejuízo do disposto no § 1º.

§ 4º Os produtores ou importadores, excetuado o previsto no § 2º, só poderão entregar o óleo diesel A S500 ao distribuidor adicionado de corante vermelho.

**Art. 13.** Fica proibida a adição de corante ao óleo diesel S10.

**Art. 14.** Fica proibida a adição de óleo vegetal ao óleo diesel.

#### **Seção V**

##### **Das Disposições Transitórias**

**Art. 15.** Para efeitos de fiscalização, as autuações por não conformidade nos óleos diesel A S500 e B S500, dos agentes que comercializaram óleo diesel B S1800 até 31 de dezembro de 2013, só poderão ser feitas nos seguintes prazos:

I - Na distribuição: 60 dias após a data de 1º de janeiro de 2014;

II - Na revenda: 90 dias após a data de 1º de janeiro de 2014.

§ 1º Os agentes econômicos deverão apresentar à Fiscalização, quando solicitados, os documentos comprobatórios referentes às compras efetuadas dos óleos diesel A S500 e B S500 a partir de 1º de janeiro de 2014.

§ 2º As não conformidades de que trata o caput referem-se exclusivamente às seguintes características: cor, enxofre total, teor de água, massa específica e destilação no ponto T85% e seus respectivos limites deverão atender aqueles exigidos na Resolução ANP nº 45, de 20 de dezembro de 2012, para o óleo diesel B S1800 não rodoviário nos prazos estabelecidos nos incisos I e II deste Artigo.

**Art. 16.** Para efeitos de fiscalização, quando se tratar da inclusão de novos municípios nas regras dos incisos I e II do artigo 5º desta Resolução as autuações por não conformidade nos óleos diesel A S10 e B S10 só poderão ocorrer nos seguintes prazos após a data de inclusão dos novos municípios:

I - Na produção: 30 dias;

II - Na distribuição: 60 dias;

III - Na revenda: 90 dias.

§ 1º Os agentes econômicos deverão apresentar à Fiscalização, quando solicitados, os documentos comprobatórios referentes às compras efetuadas dos óleos diesel A S10 e B S10 a partir da data de inclusão do novo município.

§ 2º As não conformidades de que trata o caput referem-se exclusivamente às seguintes características: cor, teor de enxofre, massa específica, viscosidade cinemática, destilação, número de cetano, teor de água, contaminação total, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, estabilidade à oxidação e índice de neutralização.

**Art. 16-A.** Para efeitos de fiscalização, quando se tratar de alteração no teor de biodiesel, estabelecido pela legislação vigente, as autuações por não conformidade dos óleos diesel B S10 e B S500 só poderão ocorrer nos seguintes prazos após a data de entrada em vigor do novo teor:

I - na distribuição para a região Norte: 30 dias;

II - na revenda para a região Norte: 60 dias;

III - na revenda para as demais regiões do país: 30 dias.

Parágrafo único. A não conformidade de que trata o caput refere-se exclusivamente à característica teor de biodiesel.

**(Nota)**

## Seção VI

### Das Disposições Finais

**Art. 17.** O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita os infratores às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

**Art. 18.** Os casos não contemplados nesta Resolução serão objetos de análise e deliberação pela ANP.

**Art. 19.** Ficam revogadas a partir de 1º de janeiro de 2014 as Resoluções ANP nº 65, de 9 de dezembro de 2011, e nº 46, de 20 de dezembro de 2012.

**Art. 20.** Esta Resolução entra em vigor em 1º de janeiro de 2014.

HELDER QUEIROZ PINTO JÚNIOR

## ANEXO

### REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 4/2013

#### 1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao óleo diesel A e B, de uso rodoviário, para comercialização em todo o território nacional e estabelece suas especificações.

#### 2. Normas aplicáveis

A determinação das características dos produtos será realizada mediante o emprego de normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da ASTM International, do Comitté Européen de Normalisation (CEN) ou International Organization for Standardization (ISO).

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

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa do mesmo, obtida segundo o método ABNT NBR 14883 - Petróleo e produtos de petróleo - Amostragem manual ou ASTM D4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products.

As características incluídas na Tabela de Especificações deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

#### 2.1. Métodos ABNT

##### Nota:

A Resolução ANP nº 69, de 23.12.2014 – DOU 24.12.2014 - Efeitos a partir de 24.12.2014 excluiu a metodologia NBR 14759 deste item.

MÉTODO	TÍTULO
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API -Método do densímetro
NBR 7974	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo vaso fechado Tag
NBR 9619	Produtos de petróleo - Destilação à pressão atmosférica
NBR 9842	Produtos de petróleo - Determinação do teor de cinzas



NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital
NBR 14248	Produtos de petróleo - Determinação do número de acidez e basicidade - Método do indicador
NBR 14318	Produtos de petróleo - Determinação do resíduo de carbono Ramsbottom
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR 14483	Produtos de petróleo - Determinação da cor - Método do colorímetro ASTM
NBR 14533	Produtos de petróleo - Determinação de enxofre por espectrometria de fluorescência de raios X (energia dispersiva)
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 14954	Combustível destilado - Determinação da aparência
NBR 15568	Biodiesel - Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio

## 2.2. Métodos ASTM

**Nota:**

A Resolução ANP nº 13, de 6.3.2015 – DOU 9.3.2015 – Efeitos a partir de 9.3.2015 insere a metodologia D2709 neste item.

A Resolução ANP nº 69, de 23.12.2014 – DOU 24.12.2014 - Efeitos a partir de 24.12.2014 excluiu a metodologia D2709 deste item.  
 A Resolução ANP nº 69, de 23.12.2014 – DOU 24.12.2014 - Efeitos a partir de 24.12.2014 insere a metodologia D664 - Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration e a metodologia D7094 - Flash Point by Modified Continuously Closed Cup (MCCCFP) Tester neste item.

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
D56	Flash Point by Tag Closed Cup Tester
D86	Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure
D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
D130	Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test
D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)
D482	Ash from Petroleum Products
D524	Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products
D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
D974	Acid and Base Number by Color-Indicator Titration
D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
D1500	ASTM Color of Petroleum Products
D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
D7094	Flash Point by Modified Continuously Closed Cup (MCCCFP) Tester
D2274	Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method)
D2622	Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
D2624	Electrical Conductivity of Aviation and Distillate Fuels
D3828	Flash Point by Small Scale Closed Cup Tester

D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
D4176	Free Water and Particulate Contamination in Distillate Fuels (Visual Inspection Procedures)
D4294	Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
D4308	Electrical Conductivity of Liquid Hydrocarbons by Precision Meter
D4737	Calculated Cetane Index by Four Variable Equation
D5186	Determination of Aromatic Content and Polynuclear Aromatic Content of Diesel Fuels and Aviation Turbine Fuels by Supercritical Fluid Chromatography
D5304	Assessing Middle Distillate Fuel Storage Stability by Oxygen Overpressure
D5453	Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence
D6045	Color of Petroleum Products by the Automatic Tristimulus Method
D6079	Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR)
D6304	Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration
D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
D6591	Determination of Aromatic Types in Middle Distillates - High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection
D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber
D7039	Sulfur in Gasoline and Diesel Fuel by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
D7170	Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils - Fixed Range Injection Period, Constant Volume Combustion Chamber Method
D7212	Low Sulfur in Automotive Fuels by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry Using a Low-Background Proportional Counter
D7220	Sulfur in Automotive Fuels by Polarization X-ray Fluorescence Spectrometry
D2709	Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge
<i>(Nota)</i>	

## 2.2. Métodos CEN/ISSO

MÉTODO	TÍTULO
EN 12156	Diesel fuel - Assessment of lubricity using the high-frequency reciprocating rig (HFRR)
EN 12662	Liquid petroleum products - Determination of contamination in middle distillates
EN 12916	Petroleum products - Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates - High performance liquid chromatography method with refractive index detection
EN 14078	Liquid petroleum products - Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates - Infrared spectroscopy method
EN ISO 12937	Petroleum products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method

Tabela I - Especificações do óleo diesel de uso rodoviário.

**Nota:**

A Resolução ANP nº 69, de 23.12.2014 – DOU 24.12.2014 - Efeitos a partir de 24.12.2014 acrescentou na característica Ponto de Fulgor desta Tabela o método D7094.

A Resolução ANP nº 69, de 23.12.2014 – DOU 24.12.2014 - Efeitos a partir de 24.12.2014 acrescentou na característica Índice de Neutralização desta Tabela o método D664

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO A e B		ABNT NBR	ASTM/EN
		S10	S500		
Aspecto (2) (22) (23)	-	Límpido e isento de impurezas		14954	D4176
<b><u>(Nota)</u></b>					

Cor	-	(3)	Vermelho (4)		
Cor ASTM, máx. (5)	-	3,0		14483	D1500 D6045
Teor de biodiesel (6)	% volume	(7)		15568	EN 14078
Enxofre total, máx. (21)	mg/kg	10,0 (8)	-	-	D2622 D5453 D7039 D7212 (9) D7220
		-	500	14533 (9)	D2622 D4294 (9) D5453 D7039 D7220
<b><i>(Nota)</i></b>					
Destilação					
10% vol., recuperados, mín.	°C	180,0	Anotar	9619	D86
50% vol., recuperados		245,0 a 295,0	245,0 a 310,0		
85% vol., recuperados, máx.		-	360,0		
90% vol., recuperados		-	Anotar		
95% vol., recuperados, máx		370,0	-		
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	815,0 a 850,0 (10)	815,0 a 865,0	7148 14065	D1298 D4052
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0		7974 14598	D56 D93 D3828

					D7094
<b><u>(Nota)</u></b>					
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0	10441	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(11)		14747	D6371
Número de cetano, mín. ou Número de cetano derivado (NCD), mín.	-	48	42 (12)	-	D613 D6890 D7170
Resíduo de carbono Ramsbot-tom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25		14318	D524
Cinzas, máx.	% massa	0,010		9842	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx	-	1		14359	D130
Teor de Água (13), máx.	mg/kg	200	500	-	D6304 EN ISO 12937
Contaminação total (14), máx.	mg/kg	24	-	-	EN 12662
Água e sedimentos, máx. (14)	% volume	-	0,05	-	D2709
<b><u>(Nota)</u></b>					
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (9) (15), máx.	% massa	11	-	-	D5186 D6591 EN 12916
<b><u>(Nota)</u></b>					
Estabilidade à oxidação (15), máx.	mg/100mL	2,5	-	-	D2274 (17) D5304 (17)
Índice de Acidez (24)	mg KOH/g	Anotar	-	14248	D664 D974
<b><u>(Nota)</u></b>					
Lubricidade, máx.	µm	(18)			ISO 12156

					D6079
Conductividade elétrica, mín. (19)	pS/m	25	25 (20)	-	D2624
				-	D4308

(1) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para óleo diesel obtido de processo diverso de refino e processamento de gás natural ou a partir de matéria prima distinta do petróleo.

(2) Deverá ser aplicado o procedimento 1 para cada método.

(3) Usualmente de incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel.

(4) O corante vermelho, especificado conforme a Tabela III, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L de acordo com o artigo 12.

(5) Limite requerido antes da adição do corante.

(6) Aplicável apenas para o óleo diesel B.

(7) No percentual estabelecido pela legislação vigente. Será admitida variação de  $\pm 0,5$  % volume. A norma EN 14078 é de referência em caso de disputa para a determinação do teor de biodiesel no óleo diesel B.

(8) Para efeito de fiscalização nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +5 mg/kg no limite da característica teor de enxofre do óleo diesel B S10, nos segmentos de distribuição e revenda de combustíveis.

(9) Aplicável apenas para óleo diesel A.

(10) Será admitida a faixa de 815 a 853 kg/m<sup>3</sup> para o óleo diesel B.

(11) Limites conforme Tabela II.

(12) Para o óleo diesel A, alternativamente, fica permitida a determinação do índice de cetano calculado pelo método ASTM D4737, quando o produto não contiver aditivo melhorador de cetano, com limite mínimo de 45. No caso de o resultado ser inferior a 45, o ensaio de número de cetano deverá ser realizado. Quando for utilizado aditivo melhorador de cetano, esta informação deverá constar no Certificado da Qualidade.

**(Nota)**

(13) Aplicável na produção e na importação do óleo diesel A S10 e A S500 e a ambos os óleos diesel B na distribuição.

**(Nota)**

(14) Aplicável na importação, antes da liberação do produto para comercialização.

(15) Os resultados da estabilidade à oxidação e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos poderão ser encaminhados ao distribuidor até 48 h após a comercialização do produto de modo a garantir o fluxo adequado do abastecimento. A partir de 1º de janeiro de 2015, o resultado do teor hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deverá constar no Certificado da Qualidade no ato da comercialização do produto.

(16) Excluída.

**(Nota)**

(17) Os métodos ASTM D2274 e D5304 aplicam-se apenas ao óleo diesel A.

(18) Poderá ser determinada pelos métodos ISO 12156 ou ASTM D6079, sendo aplicáveis os limites de 460 µm e 520 µm, respectivamente. A medição da lubricidade deverá ser realizada em amostra com biodiesel, no teor estabelecido pela legislação vigente, em conformidade com o § 9º do Art. 9º.

(19) Limite requerido no momento e na temperatura do carregamento/bombeio do combustível pelo produtor, importador e distribuidor. Para o óleo diesel A S500 deverá ser informado no Certificado da Qualidade a concentração de aditivo antiestático adicionada.

(20) A condutividade elétrica será determinada em amostra composta constituída da mistura de aditivo antiestático mais corante com o produto a ser comercializado. O teor de corante nesta amostra deverá estar conforme o indicado na Tabela III.

(21) Em caso de disputa, a norma ASTM D5453 deverá ser utilizada.

**(Nota)**

(22) Em caso de disputa, o produto será considerado como não especificado na característica Aspecto, caso ao menos um entre os parâmetros teor de água e água e sedimentos, para o óleo diesel S500, e um entre os parâmetros teor de água e contaminação total, para o óleo diesel S10, esteja não conforme.

**(Nota)**

(23) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e água e sedimentos, para o óleo diesel S500, ou teor de água e contaminação total, para o óleo diesel S10. O produto será reprovado caso ao menos um desses parâmetros esteja fora de especificação.

**(Nota)**

(24) Em caso de disputa, a norma ASTM D974 deverá ser utilizada.

**(Nota)**

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

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



Tabela III - Especificação do corante vermelho para o óleo diesel S500 (1)

<b>Característica</b>	<b>Especificação</b>	<b>Método</b>
Aspecto	Líquido	Visual
Color Index	Solvente Red	-
Cor	Vermelho intenso	Visual
Massa Específica a 20°C, kg/m <sup>3</sup>	990 a 1020	Picnômetro
Absorvância, 520 a 540 nm	0,600 - 0,650	(*)

(\*) A Absorvância deve ser determinada em uma solução volumétrica de 20 mg/l do corante em tolueno P.A., medida em célula de caminho ótico de 1 cm, na faixa especificada para o comprimento de onda.

(1) O aditivo antiestático deverá ser misturado ao corante vermelho em proporção tal que garanta a mínima condutividade elétrica ao óleo diesel exigida pela especificação.

## ANEXO VI

## Tabela Valores críticos para Kolmogorov Smirnov

O corpo da tabela dá os valores  $D$ , tais que  $P(|D| \geq D_c) = p$ .

$n \backslash p$	0,05	0,02	0,01	$n \backslash p$	0,05	0,02	0,01	$n \backslash p$	0,05	0,02	0,01
1	975	990	995	21	287	321	344	41	208	232	249
2	842	900	929	22	281	314	337	42	205	229	246
3	708	785	829	23	275	307	330	43	203	227	243
4	624	689	734	24	269	301	323	44	201	224	241
5	563	627	669	25	264	295	317	45	198	222	238
6	519	577	617	26	259	290	311	46	196	219	235
7	483	538	576	27	254	284	305	47	194	217	233
8	454	507	542	28	250	279	300	48	192	215	231
9	430	480	513	29	246	275	295	49	190	213	228
10	409	457	489	30	242	270	290	50	188	211	226
11	391	437	468	31	238	266	285				
12	375	419	449	32	234	262	281	> 50	$\frac{1,358}{\sqrt{n}}$	$\frac{1,517}{\sqrt{n}}$	$\frac{1,628}{\sqrt{n}}$
13	361	404	432	33	231	258	277				
14	349	390	418	34	227	254	273				
15	338	377	404	35	224	251	269				
16	327	366	392	36	221	247	265				
17	318	355	381	37	218	244	262				
18	309	346	371	38	215	241	258				
19	301	337	361	39	213	238	255				
20	294	329	352	40	210	235	252				

Expressão geral para  $n > 50$

$$D_c = \frac{\sqrt{-\log_{10} \frac{p}{2}}}{\sqrt{2n}}$$



ANEXO VIII

Limites unilaterais da distribuição de F

**Limites unilaterais da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 5% de probabilidade.**

GL	V1																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	40	60	120	240				
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.0	243.9	244.7	245.4	245.9	246.0	251.1	252.2	253.3	253.8				
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371	19.385	19.396	19.405	19.412	19.419	19.424	19.429	19.448	19.471	19.479	19.487	19.492				
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785	8.763	8.745	8.729	8.715	8.703	8.660	8.594	8.572	8.549	8.538				
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.932	5.912	5.891	5.873	5.858	5.803	5.717	5.688	5.658	5.643				
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.704	4.678	4.655	4.636	4.619	4.558	4.464	4.431	4.398	4.382				
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.027	4.000	3.976	3.956	3.938	3.874	3.774	3.740	3.705	3.687				
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.603	3.575	3.550	3.529	3.511	3.445	3.340	3.304	3.267	3.249				
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.313	3.284	3.259	3.237	3.218	3.150	3.043	3.005	2.967	2.947				
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.102	3.073	3.048	3.025	3.006	2.936	2.826	2.787	2.748	2.727				
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.943	2.913	2.887	2.865	2.845	2.774	2.661	2.621	2.580	2.559				
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.818	2.788	2.761	2.739	2.719	2.646	2.531	2.490	2.448	2.426				
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.717	2.687	2.660	2.637	2.617	2.544	2.426	2.384	2.341	2.319				
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.635	2.604	2.577	2.554	2.533	2.459	2.339	2.297	2.252	2.230				
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.565	2.534	2.507	2.484	2.463	2.388	2.266	2.223	2.178	2.155				
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.507	2.475	2.448	2.424	2.403	2.328	2.204	2.160	2.114	2.090				
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.456	2.424	2.397	2.373	2.352	2.276	2.151	2.106	2.059	2.035				
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.413	2.381	2.353	2.329	2.308	2.230	2.104	2.058	2.011	1.986				
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.374	2.342	2.314	2.290	2.269	2.191	2.063	2.017	1.968	1.943				
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.340	2.308	2.280	2.256	2.234	2.155	2.026	1.980	1.930	1.905				
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.310	2.278	2.250	2.225	2.203	2.124	1.994	1.946	1.896	1.870				
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420	2.366	2.321	2.283	2.250	2.222	2.197	2.176	2.096	1.965	1.916	1.866	1.839				
22	4.301	3.443	3.048	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397	2.342	2.297	2.259	2.226	2.198	2.173	2.151	2.071	1.938	1.889	1.838	1.811				
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375	2.320	2.275	2.236	2.204	2.175	2.150	2.128	2.048	1.914	1.865	1.813	1.785				
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.621	2.508	2.422	2.355	2.300	2.255	2.216	2.183	2.155	2.130	2.108	2.027	1.892	1.842	1.790	1.762				
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337	2.282	2.236	2.198	2.165	2.136	2.111	2.089	2.007	1.872	1.822	1.768	1.740				
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321	2.265	2.220	2.181	2.148	2.119	2.094	2.072	1.990	1.853	1.803	1.749	1.720				
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305	2.250	2.204	2.166	2.132	2.103	2.078	2.056	1.974	1.836	1.785	1.731	1.702				
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291	2.236	2.190	2.151	2.118	2.089	2.064	2.041	1.959	1.820	1.769	1.714	1.685				
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278	2.223	2.177	2.138	2.104	2.075	2.050	2.027	1.945	1.806	1.754	1.698	1.669				
30	4.171	3.316	2.922	2.690	2.534	2.421	2.334	2.266	2.211	2.165	2.126	2.092	2.063	2.037	2.015	1.932	1.792	1.740	1.683	1.654				
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180	2.124	2.077	2.038	2.003	1.974	1.948	1.924	1.839	1.693	1.637	1.577	1.544				
50	4.034	3.183	2.790	2.557	2.400	2.286	2.199	2.130	2.073	2.026	1.986	1.952	1.921	1.895	1.871	1.784	1.634	1.576	1.511	1.476				
60	4.001	3.150	2.758	2.525	2.368	2.254	2.167	2.097	2.040	1.993	1.952	1.917	1.887	1.860	1.836	1.748	1.594	1.534	1.467	1.430				
80	3.960	3.111	2.719	2.486	2.329	2.214	2.126	2.056	1.999	1.951	1.910	1.875	1.845	1.817	1.793	1.703	1.545	1.482	1.411	1.370				
100	3.936	3.087	2.696	2.463	2.305	2.191	2.103	2.032	1.975	1.927	1.886	1.850	1.819	1.792	1.768	1.676	1.515	1.450	1.376	1.333				
120	3.920	3.072	2.680	2.447	2.290	2.175	2.087	2.016	1.959	1.910	1.869	1.834	1.803	1.775	1.750	1.659	1.495	1.429	1.352	1.307				
240	3.881	3.033	2.642	2.409	2.252	2.136	2.048	1.977	1.919	1.870	1.829	1.793	1.761	1.733	1.708	1.614	1.445	1.375	1.290	1.237				

ANEXO IX  
Tabela de Grubbs

<b>N</b>	<b>0,1</b>	<b>0,05</b>	<b>0,025</b>	<b>0,01</b>	<b>0,005</b>
<b>3</b>	1,148	1,153	1,154	1,155	1,155
<b>4</b>	1,425	1,462	1,481	1,492	1,496
<b>5</b>	1,602	1,671	1,715	1,749	1,764
<b>6</b>	1,729	1,822	1,887	1,944	1,973
<b>7</b>	1,828	1,938	2,02	2,097	2,139
<b>8</b>	1,909	2,032	2,127	2,221	2,274
<b>9</b>	1,977	2,11	2,215	2,323	2,387
<b>10</b>	2,036	2,176	2,29	2,41	2,482