RODRIGO VIVARELLI POGGI LEAL

AVALIAÇÃO METROLÓGICA DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO EM BIODIESEL B100

UFRJ / EQ
2008

AVALIAÇÃO METROLÓGICA DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO EM BIODIESEL B100

RODRIGO VIVARELLI POGGI LEAL

Dissertação apresentada ao corpo docente da Coordenação de Pós-graduação da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS.

Peter Rudolf Seidl
Orientador, Químico, Ph.D.

RIO DE JANEIRO
2008

T
18
L 433a LEAL, Rodrigo Vivarelli Poggi
Avaliação metrológica de métodos para determinação do índice de iodo em biodiesel B100 / Rodrigo Vivarelli Poggi Leal. – Rio de Janeiro, 2008.

xv, 112f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química – EQ, 2008.

Orientador: Peter Rudolf Seidl.

1. Biodiesel. 2. Índice de iodo. 3. Titulação. 4. Potenciometria. 5. Incerteza de medição

AVALIAÇÃO METROLÓGICA DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO EM BIODIESEL B100

RODRIGO VIVARELLI POGGI LEAL

Dissertação submetida ao corpo docente da Coordenação de Pós-graduação da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

_____

Peter Rudolf Seidl – Ph.D. (Orientador – UFRJ)

_____

Luiz Antônio d'Avila – D.Sc. (EQ/UFRJ)

_____

Maria Letícia Murta Valle – D.Sc. (EQ/UFRJ)

_____

Paulo Paschoal Borges – D.Sc. (Inmetro)

RIO DE JANEIRO
2008

Aos meus pais, Bruno e Vanya, e à minha esposa Andréia pelo amor e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar saúde, força e persistência para superar as dificuldades encontradas ao longo desse trabalho.

Aos meus pais e minhas irmãs pelo apoio incondicional.

À minha esposa, Andréia, pelo companheirismo e apoio em todos os momentos.

Ao orientador Peter Rudolf Seidl, Ph.D., pelo incentivo que foi essencial para o desenvolvimento e conclusão da dissertação.

Ao engenheiro Paulo Paschoal Borges, D.Sc., pelas fundamentais sugestões e colaboração técnica em todas as etapas da pesquisa.

À Vanderlea de Souza D.Sc., chefe da Divisão de Metrologia Química do Inmetro, por fornecer a infra-estrutura necessária ao desenvolvimento e conclusão do projeto.

À Íris Trindade Chacon M.Sc., chefe da Divisão de Massa Específica, Temperatura e outros do Inmetro, por permitir e apoiar o desenvolvimento pessoal e profissional.

À todas as pessoas que contribuíram direta e indiretamente na realização e conclusão deste trabalho.

"Os países, que utilizarem óleos vegetais com meu motor, obterão desenvolvimento sustentável."

Rudolf Diesel

LEAL, Rodrigo Vivarelli Poggi. **Avaliação metrológica de métodos para determinação do índice de iodo em biodiesel B100.** Orientador: Peter Rudolf Seidl. Rio de janeiro: UFRJ/EQ, 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

A especificação do biodiesel (B100) estabelece como um dos parâmetros de análise, a medição do grau de insaturação presente na sua composição, denominado índice de iodo, o qual está relacionado a fatores de qualidade do biodiesel combustível, como a polimerização, a estabilidade e a viscosidade. Os procedimentos normalizados utilizam a titulação colorimétrica, com indicador de amido, como a principal metodologia de medição do índice de iodo e, alguns deles, também mencionam a titulação potenciométrica como alternativa. Com base nos procedimentos normalizados foi elaborado, para este estudo, um planejamento experimental a dois níveis, que envolveu a avaliação de três fatores considerados relevantes para a melhoria dos resultados: a técnica de determinação do ponto final da titulação, se potenciométrica ou colorimétrica; o solvente para dissolução do biodiesel, se tetracloreto de carbono ou ciclohexano / ácido acético glacial (1:1) e a temperatura do meio reacional, se 25 ºC ou 37 ºC. Os experimentos foram realizados em matriz de biodiesel proveniente da oleaginosa de palma (dendê). O planejamento experimental não indicou diferenças significativas entre as técnicas utilizadas, mas sim para as variações de solvente e temperatura. A técnica potenciométrica apresentou melhor qualidade nas determinações dos índices de iodo, pois, além de ser mais exata, resultou em menores incertezas das medições, com valores entre 0,613 g I_2 / 100 g e 1,438 g I_2 / 100 g, em comparação com os resultados obtidos pela técnica colorimétrica, com valores entre 1,61 g I_2 / 100 g e 3,30 g I_2 / 100 g.

LEAL, Rodrigo Vivarelli Poggi. **Metrological evaluation of methods for the determination of the iodine value in biodiesel B100.** Adviser: Peter Rudolf Seidl D.Sc.. Rio de janeiro: UFRJ/EQ, 2008. Dissertation (M.Sc in Technology of Chemical and Biochemical Processes).

The specification of biodiesel (B100) establishes the degree of unsaturation that is present in its composition, or its iodine value, which is related to factors in the quality of the biodiesel fuel, such as polymerization, stability and viscosity, as a parameter for analysis. The standard procedures use a colorimetric titration, with a starch indicator, as the main method for iodine value measurement, and some of them also mention potentiometric titration as alternative. Based on the standard procedures, an experimental design at two levels, which involved the assessment of three factors considered relevant to the improvement of results: the technique for determining the end point of the titration, either potentiometric or colorimetric, the solvent for dissolution of the biodiesel, either carbon tetrachloride or cyclohexane / glacial acetic acid (1:1) and temperature of reaction, either 25 ° C or 37 ° C, was prepared for this study. The experiments were performed on a biodiesel matrix from palm (dendê) oil. The experimental design did not indicate significant differences between the techniques used, but this was not the case for variations in solvent and temperature. The potentiometric technique showed better quality in the determination of the iodine value because, in addition to being more accurate, it resulted in lower uncertainty of the measurements, with values between 0,613 g I_2 / 100 g and 1,438 g I_2 / 100 g), compared to the results from the colorimetric technique, with values between 1,61 g I_2 / 100 g and 3,30 g I_2 / 100 g.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural geral dos ésteres de glicerina 07

Figura 2. Fórmula estrutural geral dos ácidos graxos saturados 08

Figura 3. Fórmula estrutural geral dos ácidos graxos monoinsaturados 08

Figura 4. Isomeria cis-trans dos ácidos graxos insaturados 09

Figura 5. Esquema de numeração da dupla ligação de um ácido graxo poliinsaturado 10

Figura 6. Estrutura do ácido α-eleosteárico 11

Figura 7. Estrutura do ácido linoléico 11

Figura 8. Estrutura do ácido linolênico 11

Figura 9. Estrutura do grupo alílico 12

Figura 10. Mecanismo de oxidação do biodiesel 12

Figura 11. Esquema geral da transesterificação de triglicerídeos 15

Figura 12. Estrutura do amido 26

Figura 13. Eletrodo combinado de anel de platina e membrana de vidro 28

Figura 14. Curva de titulação redox automática gerada pelo programa Tinet 2.5 30

Figura 15. Fluxograma para a obtenção da estimativa da incerteza de medição segundo o Guia *Eurachem*. 34

Figura 16. Diagrama esquemático do planejamento experimental para determinação do índice de iodo em biodiesel 41

Figura 17. Parâmetros de titulação potenciométrica para a padronização da solução de tiossulfato de sódio 0,1 N 47

Figura 18. Parâmetros de titulação potenciométrica para a determinação do índice de iodo 51

Figura 19. Fluxograma do procedimento de padronização do tiossulfato de sódio 52

Figura 20. Diagrama causa e efeito para padronização do tiossulfato de sódio 55

Figura 21. Fluxograma do procedimento de determinação do índice de iodo no biodiesel de palma 56

Figura 22. Diagrama de causa e efeito para determinação do índice de iodo em biodiesel de palma 57

Figura 23. Variação dos índices de iodo para os efeitos de interação 67

Figura 24. Histogramas para identificação das contribuições das incertezas para a determinação do índice de iodo referente ao método colorimétrico 77

Figura 25. Histogramas para identificação das contribuições das incertezas para a determinação do índice de iodo referente ao método potenciométrico 78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre as rotas metílica e etílica na obtenção de biodiesel____16

Tabela 2. Relação da massa molecular com o índice de iodo_____31

Tabela 3. Regras para a estimativa das incertezas padrão_____35

Tabela 4. Quadro comparativo que apresenta as principais diferenças entre as normas usadas para determinação do índice de iodo em biodiesel_____40

Tabela 5. Disposição dos fatores e seus níveis considerados para o planejamento fatorial 2^3_____42

Tabela 6. Forma matricial das variáveis e dos níveis_____43

Tabela 7. Coeficientes de contraste_____43

Tabela 8. Massa da amostra de biodiesel em relação ao índice de iodo esperado___48

Tabela 9. Faixa de índice de iodo obtida pelo cálculo teórico_____49

Tabela 10. Relação do grau de liberdade com valores de t de Student para 95% de confiança_____59

Tabela 11. Resultados da padronização do tiossulfato de sódio 0,1 N pela técnica colorimétrica_____61

Tabela 12. Resultados da padronização do tiossulfato de sódio 0,1 N pela técnica potenciométrica_____62

Tabela 13. Resultados das medições do índice de iodo pela técnica colorimétrica___63

Tabela 14. Resultados das medições do índice de iodo pela técnica potenciométrica_____64

Tabela 15. Matriz coeficiente de contraste para o índice de iodo_____65

Tabela 16. Efeitos principais e de interação entre as variáveis e seus erros experimentais_____66

Tabela 17. Médias dos índices de iodo obtidas com diferentes solventes e temperaturas_____67

Tabela 18. Planilha da estimativa de incerteza combinada para a determinação da concentração de tiossulfato de sódio - Colorimétrico T-1_____69

Tabela 19. Planilha da estimativa de incerteza combinada para a determinação da concentração de tiossulfato de sódio - Colorimétrico T-2 69

Tabela 20. Planilha da estimativa de incerteza combinada para a determinação da concentração de tiossulfato de sódio - Potenciométrico T-1 70

Tabela 21. Planilha da estimativa de incerteza combinada para a determinação da concentração de tiossulfato de sódio - Potenciométrico T-2 70

Tabela 22. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Colorimétrico I.I -1 71

Tabela 23. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Colorimétrico I.I -2 72

Tabela 24. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Colorimétrico I.I -3 72

Tabela 25. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Colorimétrico I.I -4 73

Tabela 26. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Potenciométrico I.I -1 73

Tabela 27. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Potenciométrico I.I -2 74

Tabela 28. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Potenciométrico I.I -3 74

Tabela 29. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Potenciométrico I.I -4 75

Tabela 30. Resultados dos índices de iodo e suas incertezas expandidas 75

Tabela 31. Massas atômicas e incertezas - dicromato de potássio 100

Tabela 32. Massa atômica e incerteza do elemento iodo 105

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 01

1.1 Objetivo 05

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 07

2.1 Oleaginosas 07
2.1.1 Ácidos Graxos 07
2.1.1.1 Ácidos Graxos Saturados 08
2.1.1.2 Ácidos Graxos Insaturados 08
2.2 Estabilidade do biodiesel 11
2.3 Processos de obtenção de biocombustível com o uso de óleos vegetais e gorduras 13
2.3.1 Diluição 13
2.3.2 Microemulsão 14
2.3.3 Pirólise 14
2.3.4 Esterificação e transesterificação 14
2.3.5 Transesterificação 15
2.3.5.1 Catalisadores 15
2.3.5.2 Álcool utilizado na obtenção do biodiesel 16
2.3.5.3 Mecanismos de reação 17
2.4 Índice de iodo 18
2.4.1 Normas de procedimentos de ensaio 19
2.4.2 Determinação do índice de iodo por titulação 20
2.4.2.1 Determinação do ponto de equivalência 25
2.4.3 Cálculos teóricos para determinação do índice de iodo 30
2.4.4 Outros métodos de determinação do índice de iodo 31
2.5 Incerteza de medição 32
2.5.1 Tipos de incerteza 33
2.5.2 Incerteza de medição em química analítica 33
2.5.2.1 Estimativa da incerteza de medição: método *EURACHEM* 34

3 MATERIAIS E MÉTODOS 38

3.1 Biodiesel 38
3.2 Reagentes analíticos 38
3.3 Equipamentos 39
3.4 Metodologia experimental 39
3.4.1 Análise das normas para determinação do índice de iodo 39
3.4.1.1 Planejamento experimental 40
3.4.2 Verificação de agentes redutores nos solventes 45
3.4.3 Preparo da solução de amido 45
3.4.4 Solução de iodeto de potássio 10 % (p/v) 45
3.4.5 Padronização da solução de tiossulfato de sódio 46
3.4.6 Determinação do índice de iodo 48
3.4.7 Estimativa da incerteza das medições 51
3.4.7.1 Estimativa da incerteza para padronização do tiossulfato de sódio 52

3.4.7.2 Estimativa da incerteza para determinação do índice de iodo no biodiesel 56
3.4.7.3 Quantificação dos componentes de Incerteza 58
3.4.7.4 Estimativa das incertezas padrão combinada e expandida 58

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 60

4.1 Padronização do tiossulfato de sódio 60
4.2 Determinação do índice de iodo 62
4.3 Interpretação do planejamento experimental 65
4.4 Estimativas de incerteza dos resultados das medições 68

5 CONCLUSÃO 81

6 REFERÊNCIAS 84

ANEXO A – Tabela de caracterização do biodiesel B100 – ANP nº42 89

ANEXO B - Gráficos e resultados gerados pelo software Tinet 2.5 90

ANEXO C - Cálculos do planejamento experimental 98

ANEXO D - Cálculo dos componentes da incerteza 100

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a busca por energia alternativa a ser utilizada como combustível vem sendo intensificada em nível mundial, devido à diminuição das reservas de petróleo e gás, ao aumento do preço dessas fontes energéticas e à preocupação com o meio ambiente, em função do aumento de gases que provoca o denominado efeito estufa. Dentro desse cenário, o biodiesel vem tendo participação muito significativa na busca por um combustível alternativo, o que pode ser perceptível através do crescente número de publicações e patentes, principalmente desde o ano 2000 até os dias atuais [1].

Seguindo a tendência mundial, foi criado no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que objetiva a implementação de forma sustentável, da produção e do uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, além de questões como a redução de emissões de poluentes, custos na área de saúde e a redução da dependência de importações de petróleo. A estrutura gestora do Programa ficou definida com a instituição da Comissão Executiva Interministerial – CEIB que aprovou, em 31 de março de 2004, o plano de trabalho que norteia as ações do PNPB. Em 13 de janeiro de 2005 foi publicada a Lei 11.097 que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, cuja definição é “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” [2].

No âmbito do PNPB, a regulação e fiscalização do biodiesel são de responsabilidade da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e o Desenvolvimento Tecnológico é coordenado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia o qual abrange a constituição da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB), cujo escopo é a consolidação de um sistema gerencial de articulação dos diversos atores envolvidos na pesquisa, no desenvolvimento e na produção de biodiesel, estando composta por 5 áreas temáticas: agricultura, armazenamento, caracterização e controle de qualidade, co-produtos e produção.

Seguindo a política de comprometimento com o desenvolvimento de soluções sustentáveis, a Petrobras, como representante nacional no ramo de energia, encontra-se alinhada aos preceitos do PNPB, propondo-se a tomar ações que tornem possíveis sua implementação através de parcerias com instituições dos poderes públicos federais, estaduais e municipais, autarquias, empresas públicas e privadas bem como entidades da sociedade civil, buscando assim a integração de competências, reduzindo custos e valorização de projetos sociais. Ainda no cenário de incentivo, o Ministério do Desenvolvimento Agrário desenvolveu o Selo Combustível Social, sendo um certificado concedido aos produtores de biodiesel que estimulam a inclusão da agricultura familiar, criado através do Decreto nº 5.297 / 2004 e alterado pelo Decreto nº 5.457 / 2005, que também estabelece coeficientes de redução de PIS / PASEP e COFINS sobre biodiesel, além do Decreto nº 6.006 / 2006, que define IPI com alíquota zero para gorduras e óleos animais ou vegetais e produtos da sua dissociação. Como conseqüência, o número de usinas produtoras de biodiesel vem crescendo, muitas já construídas e produzindo, e outras, em fase de construção, planejamento ou em forma de usinas piloto.

Tanto os óleos vegetais quanto as gorduras animais, não podem ser utilizados diretamente nos motores automotivos devido a suas limitações físico-químicas, tais como: alta viscosidade, isto é, cerca de 10 vezes a viscosidade do diesel; baixa volatilidade, especialmente em óleos de origem animal; presença de compostos poliinsaturados, especialmente em óleos de origem vegetal; qualidade de ignição e deposição de carbono devido à combustão incompleta. Portanto, com a finalidade de minimizar esses efeitos, algumas modificações da matéria-prima vêm sendo estudadas e aplicadas, como a diluição, microemulsificação, craqueamento térmico ou pirólise, esterificação e transesterificação [5], resultando em um biocombustível com menor viscosidade e com características próximas a do diesel.

Atualmente, no Brasil, ainda não se adota a utilização do biodiesel em sua forma pura, e sim, como mistura com o diesel fóssil. Por convenção, a forma pura, ou seja, com 100% de ésteres de ácidos graxos, recebe a denominação de B100 e, quando misturados ao diesel, varia de acordo com a quantidade de B100, por exemplo: B20, consiste em 20% em volume de B100 e 80% de diesel.

Como desafio do PNPB descrito na Lei 11.097, a partir de janeiro de 2008 até 2012, deverá ser adicionado 2% de biodiesel ao diesel convencional, e a partir de 2013, também a mistura de 5%.

Tecnicamente, o biodiesel é composto por alquil ésteres de ácidos graxos obtidos principalmente pela transesterificação dos triglicerídeos provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais, com álcoois de cadeia pequena, normalmente metanol e etanol, gerando glicerina como co-produto.

Algumas vantagens do biodiesel [7-9] frente aos combustíveis fósseis essencialmente diz respeito à ausência de enxofre e de compostos aromáticos; ao alto número de cetano, que é o indicador adimensional da qualidade de ignição do diesel; ao teor médio de oxigênio; ao maior ponto de fulgor; à redução das emissões de partículas (HC, CO e CO_2); ao seu caráter não tóxico e ser biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis. O biodiesel permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o CO_2 é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor.. Estudos realizados pelo Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas – LADETEL, da Universidade de São Paulo – USP mostraram que a substituição do óleo diesel mineral pelo biodiesel resulta em reduções de emissões de 20% de enxofre, 9,8% de gás carbônico, 14,2% de hidrocarbonetos não queimados, 26,8% de material particulado e 4,6% de óxido de nitrogênio [6]. Contudo, estudo da União Européia mostra emissões de óxidos de nitrogênio maiores em relação ao diesel [60].

A matéria-prima de origem vegetal vem das oleaginosas, ou seja, plantas que possuem óleos que exibem aspecto líquido na temperatura de 20° C e que podem ser extraídos através de processos adequados. A produção de biodiesel no Brasil, devido a sua grande diversificação climática, vem sendo relacionada às várias espécies cujas potencialidades técnicas e viabilidades de produção devem ser avaliadas. Entre as mais utilizadas encontram-se a soja, palma (dendê), mamona, semente de algodão, babaçu, pinhão manso, girassol e canola.

Uma alternativa a ser utilizada como matéria-prima para o biodiesel são as microalgas, que possuem características físico-químicas e composição em ácidos

graxos semelhante à de óleos vegetais. Como incentivo ao investimento dessa nova prática, tem-se que seu cultivo apresenta custos relativamente baixos para a colheita e transporte, além de menor gasto com água comparados aos de cultivo de plantas. As microalgas apresentam maior eficiência fotossintética que os vegetais superiores e podem ser cultivadas em meio salino simples e, além disso, são eficientes fixadoras de CO_2 [4].

Em termos de regulamentação brasileira referente ao biodiesel, a Resolução ANP nº 42 / 2004, estabelece a especificação de biodiesel B100 [3], conforme Anexo A, na qual o combustível deve ser analisado antes da comercialização, resultando em um Certificado de Qualidade e, periodicamente, ao final de cada trimestre civil, em relação a todas propriedades físicas e químicas, totalizando 26 parâmetros, entre os quais, o índice de iodo. Os ensaios para medição desses parâmetros devem ser realizados seguindo os métodos indicados, tais como, Normas NBR; ASTM D; e EN ISO. Nos Estados Unidos, as especificações do biodiesel são as constantes na Norma ASTM D 6751-03a - *Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels* [34] e na Europa, a qual conta com a participação de 27 países, pela Norma EN 14214 – *European Biodiesel Standard* [32].

Dentre os parâmetros necessários para a especificação do biodiesel, o escolhido para o desenvolvimento deste trabalho foi o índice de iodo que está relacionado com o número de insaturações presentes em um óleo.

A importância da especificação do biodiesel está diretamente alinhada às ações do PNPB e à demanda nacional, no que se refere à caracterização e controle de qualidade do combustível, o qual prevê a caracterização do óleo *in natura*, dos combustíveis oriundos de diversas matérias-primas e suas misturas, com análise da qualidade segundo critérios e normas estabelecidos, bem como o desenvolvimento de metodologias para análise e controle de qualidade, visando praticidade e economia.

O índice de iodo está relacionado diretamente com a estabilidade do biodiesel, pois as insaturações, quando presentes nos ácidos graxos, são suscetíveis a reações de oxidação, aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas

temperaturas, podendo resultar em compostos poliméricos e formação de gomas, influenciando no desempenho do motor pelo o aumento da viscosidade e da acidez, capaz de gerar processos corrosivos abióticos [10].

Quanto à confiabilidade das medições dos parâmetros de qualidade do biodiesel, o Inmetro – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, como o órgão do governo responsável pela área de metrologia, vem desenvolvendo atividades de pesquisa e desenvolvimento, visando à produção de materiais de referência certificados para o biodiesel. Essas atividades desenvolvidas pelo Inmetro saíram fortalecidas com a assinatura do Memorando de Entendimento entre o Brasil e os Estados Unidos, em março de 2007, que visa expandir o mercado de biocombustíveis por meio da cooperação para o estabelecimento de padrões uniformes e normas, considerando os trabalhos realizados pelo Inmetro e o Instituto Norte-americano de Padrões e Tecnologia (NIST). Portanto, há a necessidade de utilização de métodos de medição adequados a serem adotados nas análises, provendo assim a garantia e confiabilidade dos resultados.

1.1 Objetivo

O presente trabalho de dissertação de mestrado tem como objetivo principal avaliar o método de titulação para a medição do índice de iodo através de duas técnicas de medição, sendo uma descrita nas normas e outra apenas citada nas mesmas, em matriz de biodiesel, utilizando como parâmetro as estimativas de incerteza das medições, bem como o uso de ferramentas estatísticas para cada técnica estudada. As técnicas escolhidas foram a titulação volumétrica, utilizando indicador químico para determinação do ponto final, e a titulação potenciométrica usando-se a medida de potencial (mV) para a determinação do ponto final da titulação. Dessa forma, pretende-se propor uma metodologia mais adequada a ser aplicada no desenvolvimento de material de referência certificado em biodiesel bem como colaborar na revisão das Normas visando a substituição da técnica atual por uma mais exata e precisa para a sua utilização na determinação do índice de iodo pela indústria, laboratórios e institutos de pesquisas.

Como objetivos específicos têm-se:

- Determinação da matriz de biodiesel a ser utilizada nos ensaios.
- Levantamento e análise dos procedimentos normalizados de medição do índice de iodo.
- Execução de um planejamento de experimentos envolvendo variáveis consideradas importantes para a determinação do índice de iodo.
- Avaliação das estimativas de incerteza das medições e avaliação estatística dos resultados obtidos.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Oleaginosas

As oleaginosas são vegetais cujos óleos extraídos são formados predominantemente por triacilgliceróis (TAG), também chamados de triglicerídeos, que são ésteres de ácidos graxos (AG) com glicerol ou glicerina (1,2,3-propanotriol). Os triglicerídeos contêm diferentes tipos de ácidos graxos, com suas propriedades químicas peculiares, revelando assim influencias sobre as propriedades dos óleos vegetais de onde se originam. A fórmula estrutural, de formato geral, está ilustrada na Figura 1, onde R, R' e R", podem ser cadeias de hidrocarbonetos saturados na sua totalidade ou conter uma ou mais ligações duplas:

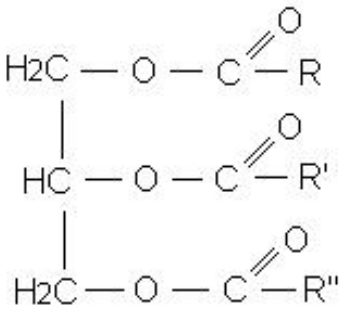


Figura 1. Fórmula estrutural geral dos ésteres de glicerina.

2.1.1 Ácidos Graxos

Os ácidos graxos são encontrados na natureza como substâncias livres ou, na sua maior ocorrência, sob a forma de éster com glicerol, resultando assim, nos denominados triglicerídeos. Os ácidos graxos livres presentes no biodiesel são indesejáveis, pois devido ao ponto de fusão relativamente alto pode levar a precipitação em baixas temperaturas, resultando em um pior desempenho do motor.

De acordo com o tipo de ligação da cadeia carbônica, os ácidos graxos são classificados em saturados e insaturados, e suas propriedades atribuídas aos respectivos ésteres gerados para formação do biodiesel.

2.1.1.1 *Ácidos Graxos Saturados*

São compostos alifáticos que possuem uma cadeia de hidrocarbonetos ligados entre si somente por ligações simples [11] e sua fórmula estrutural geral está mostrada na Figura 2.

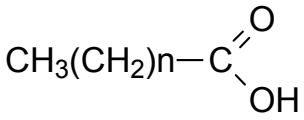


Figura 2. Fórmula estrutural geral dos ácidos graxos saturados.

Dentre os ácidos saturados que podem estar presentes nos diversos tipos de biodiesel, encontram-se: decanóico ou cáprico (C10); dodecanóico ou láurico (C12); tetradecanóico ou mirístico (C14); hexadecanóico ou palmítico (C16); octadecanóico ou esteárico (C18); eicosanóico ou araquídico (C20); docosanóico ou behênico (C22); tetracosanóico ou lignocérico (C24).

Um alto teor de ácidos graxos saturados influencia a tendência à solidificação do biodiesel, estando assim relacionado com o ponto de entupimento de filtro a frio. A viscosidade aumenta com o tamanho da cadeia e com o aumento do grau de saturação, o que afeta a atomização do combustível no momento de sua ignição na câmara de combustão, resultando em depósitos no motor. Os óleos saturados conferem significativamente melhores propriedades ao biodiesel quanto a estabilidade à oxidação.

2.1.1.2 *Ácidos Graxos Insaturados*

São compostos alifáticos que apresentam dupla ligação em sua composição, cuja fórmula estrutural geral está apresentada na Figura 3. Caso apresente somente uma dupla ligação são denominados monoinsaturados, e caso apresente mais de uma dupla ligação, são denominados poliinsaturados.

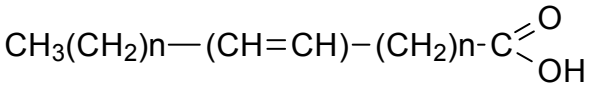


Figura 3. Fórmula estrutural geral dos ácidos graxos monoinsaturados.

Dentre os ácidos graxos insaturados, que podem estar presentes nos diversos tipos de biodiesel, encontram-se: 9-hexadecanóico ou palmitoléico (C16:1); 9-octadecanóico ou oléico (C18:1); 11-octadecanóico ou Vacênico (C18:1); 9,12-octadecadienóico ou linoléico (C18:2); 9,12,15-octadecatrienóico ou linolênico (C18:3); 5,8,11,14 – eicosatetraenóico ou araquidônico (C20:4).

a) *Geometria*

Quanto à geometria, os ácidos graxos podem apresentar isomeria espacial cis-trans, ou seja, uma distribuição espacial diferente, o que ocorre caso existam ligações duplas. A Figura 4 mostra um exemplo em que os ligantes ou se encontram no mesmo lado da dupla ligação (cis) ou em lados opostos (trans). Os óleos que possuem duplas ligações em configuração cis possuem viscosidade inferior aos que possuem configuração trans.

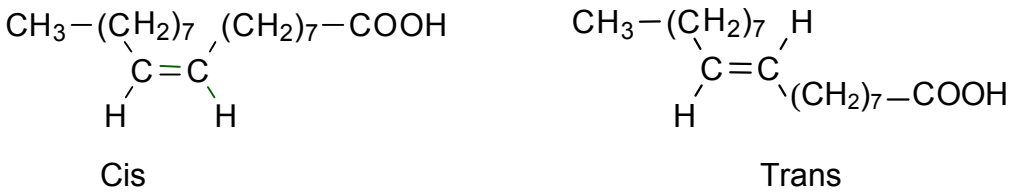


Figura 4. Isomeria cis-trans dos ácidos graxos insaturados.

b) *Posição da dupla ligação*

A cadeia é numerada a partir da carboxila, sendo atribuída a esta o número 1. A posição da dupla ligação é indicada pelo número do átomo de carbono em que começa a dupla ligação e é representada pelo símbolo delta (Δ). Como exemplo, o ácido linolênico, que possui dezoito carbonos e três duplas ligações nas posições 9, 12 e 15, será indicado como C18:3 ($\Delta^{9,12,15}$), cujo esquema de numeração da dupla ligação está representado na Figura 5.

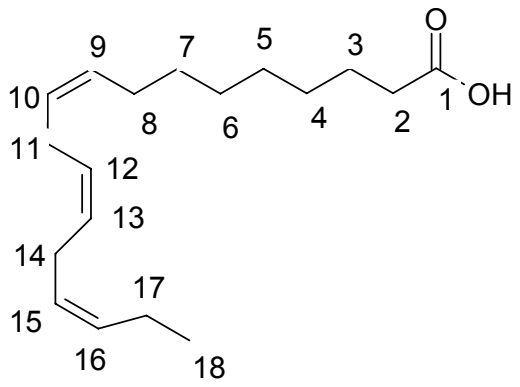


Figura 5. Esquema de numeração da dupla ligação de um ácido graxo poliinsaturado.

A classificação denominada ômega (ϖ), em função do agrupamento dos ácidos graxos insaturados, leva em conta a posição da dupla ligação a partir do grupo metila terminal, por exemplo: monoinsaturados, ϖ-9, tendo como principal representante o ácido oléico, presente nos óleos de oliva, canola, açafrão, girassol; os poliinsaturados, ϖ-3, incluindo o ácido α-linolênico, presentes nos óleos de linhaça, óleos de pescados como, atum e salmão, e ϖ-6, representado pelo ácido linoléico, presentes no óleo de milho, algodão, soja, açafrão, girassol.

c) *Sistema conjugado*

Moléculas com duas ligações duplas separadas por uma ligação simples constituem uma conjugação, ou seja, uma formação de ligações π deslocalizadas. Em matriz vegetal é menos comum se encontrar oleaginosas que apresentem em sua composição ésteres de ácidos graxos insaturados com duplas ligações conjugadas. Quando ocorre a presença de duas duplas conjugadas, diz-se que se forma um sistema dienólico. Como exemplos, tem-se o ácido trans-10, trans-12-octadecadienóico, presente na Chilopsis *(Chilopsis linearis)* e o ácido trans-2,cis-4-decadienóico, presente na Stillingia (*Stillingia oil)*. Já sistemas com três ligações duplas conjugadas, os trienos, são mais comuns, cujo representante mais conhecido é o ácido α-eleosteárico (ácido 9-cis, 11-trans, 13-trans, octadecatrienóico), cuja estrutura é mostrada na Figura 6, presente no óleo de tungue, também conhecido como nogueira-do-iquape [13].

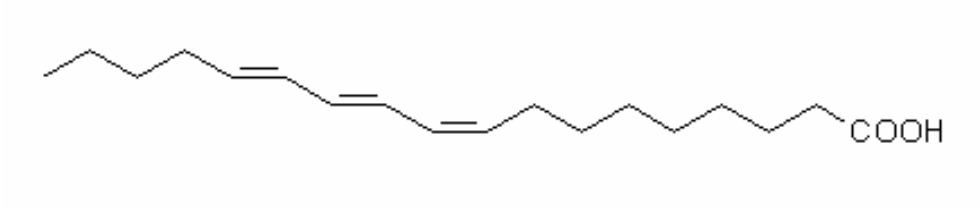


Figura 6. Estrutura do ácido α-eleosteárico.

d) *Sistema não conjugado*

São sistemas em que as duplas ligações são separadas por um ou mais grupos metileno ($-CH_2-$). A maioria dos óleos vegetais, que possui em sua cadeia mais de uma insaturação em sua composição, está na forma não conjugada. Os representantes mais comuns encontrados são o *ácido linoléico*, com estrutura apresentada na Figura 7 e o *ácido linolênico*, na Figura 8.

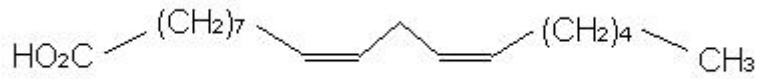


Figura 7. Estrutura do ácido linoléico.

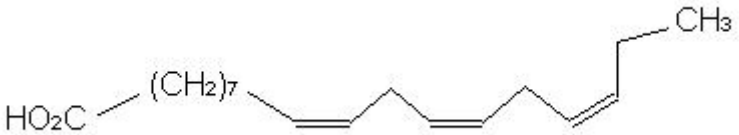


Figura 8. Estrutura do ácido linolênico.

2.2 Estabilidade do biodiesel

Um dos fatores de qualidade do biodiesel, principalmente em relação aos períodos de armazenamento, está relacionado à estabilidade da sua composição. O biodiesel é susceptível à oxidação quando exposto ao ar e esse processo procede a diferentes velocidades quando se variam as quantidades de duplas ligações e suas

posições na cadeia carbônica. A cadeia oxidativa normalmente se inicia pelas ligações duplas em posição alílica, ou seja, um grupo vinílico (CH_2=CH-) ligado a um grupo metileno (-CH_2 -), Figura 9, dessa forma, o ácido linolênico, por exemplo, que é alílico em duas ligações duplas é mais susceptível à oxidação, e o ácido linolênico ainda mais, por possuir três grupos alílicos [19].

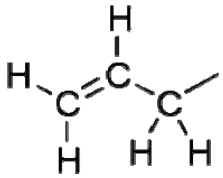


Figura 9. Estrutura do grupo alílco.

O mecanismo de oxidação ocorre conforme Figura 10, onde na primeira etapa, denominada iniciação, ocorre à formação do radical livre $R^{\bullet}$, seguida da etapa denominada propagação, em que o oxigênio reage com o radical livre formando $ROO^{\bullet}$, que na presença de RH forma hidroperóxido $RCOOH$ e radical livre $R^{\bullet}$. Na ultima etapa, denominada terminação, ocorrem as seguintes reações: $R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow RR$; $R^{\bullet} +^{\bullet} OH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$ e $ROO^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow ROOR$.

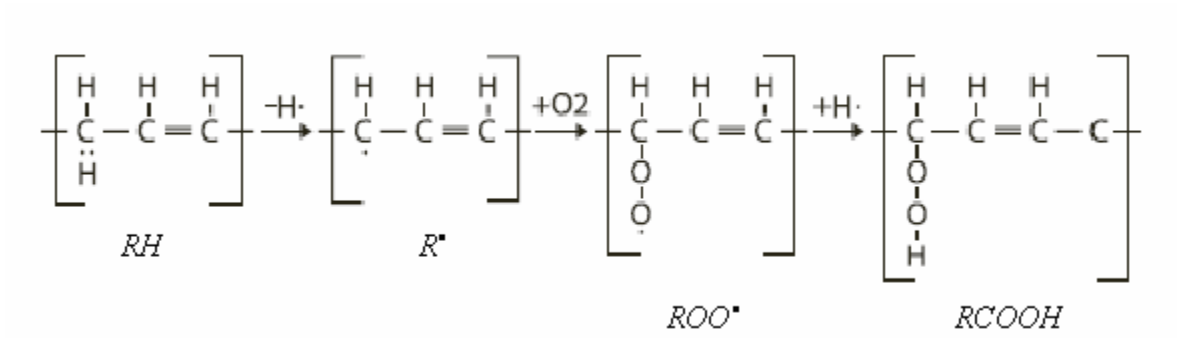


Figura 10. Mecanismo de oxidação do biodiesel.

Duplas ligações podem também estar relacionadas à polimerização que geram produtos de maior massa molar e, eventualmente, a aumento da viscosidade do combustível, ocasionando a formação de espécies insolúveis e gomas que poderão entupir linhas e bombas de combustível [18].

Dessa forma, o índice de iodo, que mede o grau de insaturação do biodiesel, junto com a estabilidade à oxidação são os parâmetros definidos em normas de especificação de biodiesel para avaliar a estabilidade oxidativa. O índice de iodo indica, além da propensão do biodiesel à oxidação, também à polimerização e formação de depósito no motor.

2.3 Processos de obtenção de biocombustível com o uso de óleos vegetais e gorduras

Para a produção do biodiesel, devem ser avaliadas suas reais potencialidades técnicas e seus efeitos secundários, bem como o aproveitamento dos seus subprodutos. Uma modelagem da produção deve ser feita a fim de definir a tecnologia aplicável, dimensionamento das unidades produtoras e pricipalmente a qualidade do biodiesel, levando em consideração a regionalização e sazonalidade.

Dentre as alternativas para a obtenção de biocombustível, têm-se a diluição, microemulsão, craqueamento térmico ou pirólise, esterificação e transesterificação, sendo a última amplamente mais utilizada.

Por definição, o termo “biodiesel” se aplica apenas a ésteres de ácidos graxos formados com álcoois de cadeia curta, portanto em processos que não produzam tais ésteres, o produto é considerado apenas biocombustível e não biodiesel.

2.3.1 Diluição

A diluição de óleos vegetais é obtida usando-se solventes como o óleo diesel e etanol. Como exemplo [15], óleo de girassol foi diluído com óleo diesel na razão de 1:3 e testado em motores a diesel. A viscosidade dessa mistura foi 4,88 cSt (centistoke) a 40 ^{o}C, concluindo que a mistura não deveria ser utilizada em longo prazo nos motores diesel de injeção direta porque poderia causar problemas no bico injetor. Em outro exemplo, uma mistura de 1:1 produzida pela diluição do óleo de

soja com um solvente padrão (48% de parafina e 52% de naftenos), apresentou viscosidade de 5,12 cSt a 38 ^{o}C e, nesse caso, a mistura gerou depósitos de carbono nas válvulas de entrada e apresentou um desgaste considerável no bico injetor.

2.3.2 Microemulsão

Microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis e transparentes, de dois líquidos imiscíveis, como óleo e água, estabilizadas por filme de compostos tensoativos, denominados emulsionantes, localizados na interface do óleo com a água para garantir estabilidade da área interfacial, e geralmente, contendo um co-emulsionante para garantir uma viscosidade adequada.

Microemulsões em óleos vegetais podem ser obtidas com o uso de um éster e um dispersante (co-solvente), ou com um álcool e um surfactante, com ou sem óleo diesel. As microemulsões com metanol podem ter desempenho bem semelhante ao óleo diesel comum, já o 2-octanol é bastante efetivo na solubilização micelar do metanol em óleo de soja [15], por ser composto por uma molécula anfifílica, ou seja, uma molécula que ao mesmo tempo possui uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica.

2.3.3 Pirólise

O processo de craqueamento ou pirólise de óleos, gorduras ou ácidos graxos, ocorre em temperaturas acima de 350 ºC, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água [16].

2.3.4 Esterificação e Transesterificação

Na reação de esterificação parte-se de um ácido carboxílico e um álcool, na presença de um catalisador (ácido), para dar origem a um éster. Por outro lado, a reação de transesterificação envolve um éster e um álcool, na presença de um catalisador (ácido ou básico), para formar um novo éster. Os ésteres produzidos por

esterificação e transesterificação serão idênticos, se for utilizado o mesmo tipo de álcool. A escolha do processo a ser utilizado irá depender das características do óleo.

2.3.5 Transesterificação

Como a maioria das oleaginosas usadas na produção de biodiesel tem baixos teores de ácidos graxos livres, é mais apropriada a utilização do processo de transesterificação.

A transesterificação consiste, portanto, na conversão de um éster, através da reação com um álcool, na presença de um catalisador, podendo ser ácido ou básico, para formar um novo éster, conforme o esquema geral da transesterificação de triglicerídeos, mostrado na Figura 11, onde R' é comumente o radical metila ou etila e R, radical de hidrocarbonetos de cadeia longa que podem ser saturados ou insaturados.

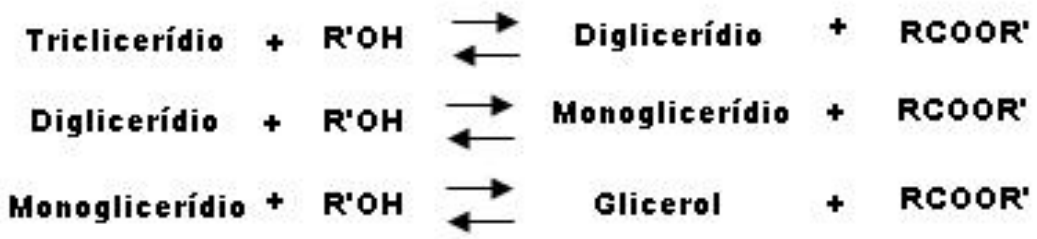


Figura 11. Esquema geral da transesterificação de triglicerídeos.

2.3.5.1 *Catalisadores*

A transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, porém, ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos [17].

No caso dos catalisadores alcalinos, os mais eficientes são KOH e NaOH. Na transesterificação com catalisadores alcalinos, água e ácidos graxos livres não favorecem a reação, por isso são necessários triglicerídeos e álcool desidratados para minimizar a produção de sabão. A produção de sabão diminui a quantidade de ésteres além de dificultar a separação entre o glicerol e os próprios ésteres formados.

2.3.5.2 *Álcool utilizado na obtenção do biodiesel*

O biodiesel utilizado em vários países da Europa e nos Estados Unidos são ésteres produzidos principalmente pela rota metílica. O metanol é um álcool geralmente obtido de fontes fósseis, por meio de gás de síntese, a partir do metano. Entretanto, o metanol em quantidades menores pode ser obtido por destilação seca da madeira.

No Brasil, etanol é produzido em larga escala a partir da cana-de-açúcar, além de ser um produto proveniente de biomassa, não ser tóxico, biodegradável, e independente do petróleo. A Tabela 1 mostra um quadro comparativo entre o metanol e o etanol, em função de sua utilização na obtenção do biodiesel [46].

Tabela 1. Comparação entre as rotas metílica e etílica na obtenção de biodiesel.

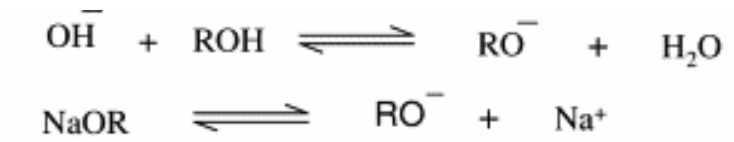
Álcool	Vantagens	Desvantagens
METANOL	Menor custo Menor Consumo Maior reatividade Não Higroscópico	Não Renovável Risco à saúde Produto importado Não biodegradável
ETANOL	Maior Rendimento Maior oferta Renovável Biodegradável	Maior consumo Maior custo Higroscópico Menor reatividade

2.3.5.3 *Mecanismos de reação*

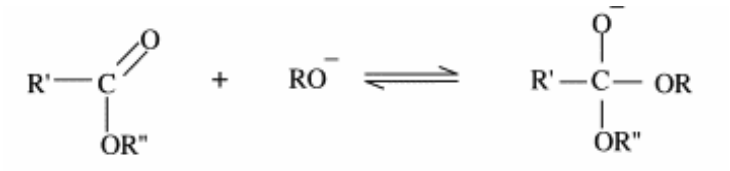
Entre os mecanismos estudados, destaca-se o proposto por Meher *et al.* [14]. Em seguida estão descritas as etapas de acordo com o tipo de catalisador, onde R, é um grupo alquil proveniente do álcool; R', é uma cadeia de hidrocarboneto relacionado ao ácido graxo e R'', o grupo (– CH_2 – CH (OCOR') – CH_2 (OCOR')).

a) *Catálise básica*

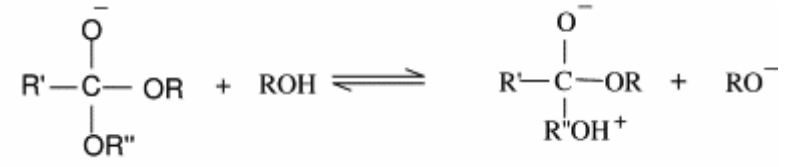
- Formação do alcóxido.



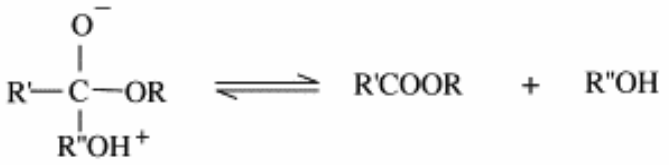
- O alcóxido reage com o átomo de carbono da carbonila formando o "intermediário 1", tetraédrico.



- O "intermediário 1" reage com o álcool, forma-se o "intermediário 2.

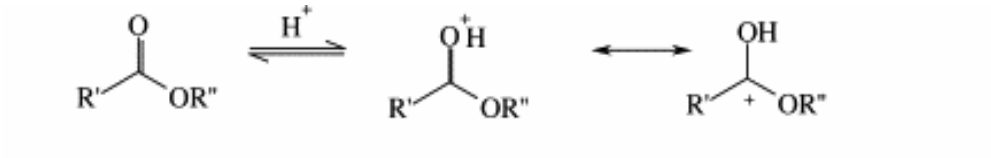


- Formação dos produtos finais da reação: éster e glicerol.

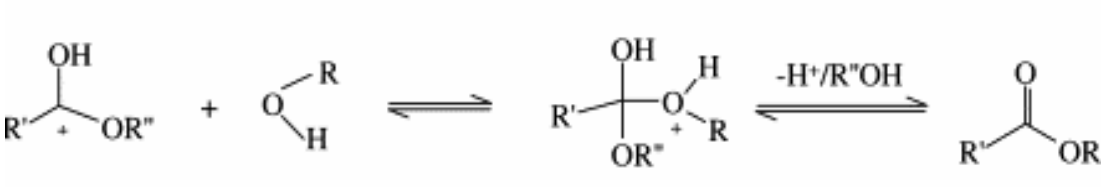


b) *Catálise ácida*

- O próton ataca o oxigênio formando um ‘intermediário 1” com rearranjo da carga positiva.



- O “intermediário 1” reage com o álcool formando o éster.



2.4 Índice de iodo

O índice de iodo, também conhecido como número de iodo ou *iodine value* é um índice de qualidade com o qual se mede o grau de insaturação, ou seja, as quantidades de ligações insaturadas de um óleo ou gordura.

Alguns problemas são atribuídos às insaturações presentes nos ésteres de ácidos insaturados, como a tendência de formar depósitos de carbono, o que pode ser observado com valores para o índice de iodo acima de 135 (g I_2/100g), levando a produção de um biodiesel considerado inaceitável para fins carburantes. A remoção das insaturações, por exemplo, através da hidrogenação, piora a viscosidade do óleo o que prejudica o seu escoamento em dias frios [12], por outro lado, quanto maior o número de insaturações, pior é a estabilidade devido à oxidação.

Segundo a legislação brasileira, pela resolução ANP nº 42, não existe um limite máximo estabelecido para o índice de iodo, devendo apenas ser registrado seu valor. Por outro lado, a especificação européia, estabelecida pela norma EN 14214 [32], estabelece um limite máximo de 120 g Iodo / 100g amostra. Ambas especificações adotam a norma EN 14111 como procedimento para determinação do índice de iodo [32].

2.4.1 Normas de procedimentos de ensaio

As técnicas experimentais para determinação do índice de iodo podem ser encontradas em normas nacionais e internacionais [32-39] elaboradas pelos diversos organismos de normalização, como: ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), ISO (*International Standard Organization*), EN / ISO (*European Normalization*), ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e AOCS *(American Oil Chemists' Society)*, dentre elas:

- EN 14111 – *Fatty acid methyl esters (FAME): determination of iodine value*
- ABNT MB 77 – Determinação do índice de iodo em óleos e gorduras vegetais.
- AOCS Tg 1a-64 – *Iodine Value of Fatty Acids, Wijs Method*.
- AOCS Cd 1b-87 – *Iodine Value of Fats and Oils, Cyclohexane Method*.
- ISO 3961 – *Animal and vegetable fats and oils – Determination of iodine value.*
- ASTM D 5554-95 (06) – *Standard Test Method for Determination of Iodine Value of Fat and Oils.*
- DIN 53241-1 – *Determination of iodine value by methods using Wijs solution*

Todas as normas citadas fazem referência à titulação volumétrica utilizando o reagente de Wijs, cujo composto reativo é o cloreto de iodo (ICℓ), e amido solúvel como indicador para determinação do ponto final. Algumas normas citam à técnica potenciométrica como alternativa para determinação do ponto final da titulação.

Estudos encontrados na literatura pesquisada [20] indicam que a determinação do índice de iodo pelo método de Wijs pode apresentar valores por volta de 1% menores do que os valores de insaturação teóricos, o que pode ser atribuído a pureza do biodiesel utilizado.

Uma das limitações do uso desse reagente é quanto à ligação dupla conjugada devido à incompleta adição dos halogênios, porque, segundo a literatura [45], seriam necessárias de duas a seis semanas como tempo de reação, ou então, uma semana com 700% de excesso do reagente, para que todo o halogênio fosse absorvido. Melhores resultados foram obtidos através da hidrogenação, porém apresenta relativa complexidade quanto ao equipamento. Resultados satisfatórios foram obtidos através do uso de solução de ácido hipocloroso 0,3 N (HOCℓ) em

presença de acetato de mercúrio como catalisador por um período de 1 hora. Atualmente, técnicas mais modernas como a ressonância magnética nuclear de próton (RMN-H) conseguem detectar o verdadeiro índice de iodo em sistemas conjugados [48].

2.4.2 Determinação do índice de iodo por titulação

As reações de oxidação-redução (redox) constituem a base de vários métodos de titulação aplicados à determinação de espécies que apresentam diferentes estados de oxidação, e envolvem reações em que ocorre transferência de elétrons. Uma oxidação não pode ocorrer sem ter uma redução associada. Em qualquer reação redox, a substância que oxida a outra, ou seja, que retira elétrons da mesma, é denominada agente oxidante ou oxidante e a substância que doa elétrons e, portanto, promove a redução, é denominada de agente redutor.

Para a determinação do índice de iodo, utiliza-se um caso particular de titulação, denominado iodometria ou tiossulfatometria, que é um método indireto de titulação, em que a espécie a ser titulada é o iodo (I_2) através de um titulante composto por um agente redutor, por exemplo, uma solução padronizada de tiossulfato de sódio. A solução de tiossulfato de sódio deve ser preparada a partir do sal pentahidratado ($Na_2S_2O_3 \bullet 5H_2O$) que, em temperatura ambiente, não é considerado como um padrão primário, pois devido à sua natureza higroscópica, apresenta uma incerteza quanto ao seu conteúdo de água. Entretanto, na forma anidra, quando aquecido a 120 ºC, apresenta estabilidade, podendo então, sob estas condições, ser usado como padrão primário.

O método iodométrico também é o utilizado para a padronização da solução de tiossulfato, através da dissolução em água de um sal de padrão primário, como o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e posterior adição de iodeto de potássio (KI), no qual, em meio reacional fortemente, ácido ocorre a formação instantânea de iodo, segundo a reação:.

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6I^- \rightarrow 3I_2 + 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

O iodo formado (I_2), em presença de íons iodeto (I^-), produz os íons triiodeto (I_3^-), que também é um agente oxidante semelhante ao iodo, cuja estabilidade dessa espécie é evidenciada devido a elevada constante de equilíbrio e seu potencial de redução, conforme reações:

$$I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^- \qquad K_{eq} = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} = 710$$

$$I_3^- + 2e \leftrightarrow I^- \qquad E^o = 0{,}5355\ \mathrm{V}$$

Dessa forma, ao se adicionar o titulante, ou seja, a solução de tiossulfato de sódio a ser padronizada, a seguinte reação é observada:

$$2S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$$

Para a obtenção da concentração em normalidade (N), e assim obter a padronização da solução, aplica-se o princípio equivalência entre as soluções de tiossulfato de sódio e de dicromato de potássio, utilizando o conceito do ponto de equivalência conforme igualdade descrita na Equação 1, onde n_{eqg} é o número de equivalente-grama.

$$n_{eqg} Na_2S_2O_3 = n_{eqg} K_2Cr_2O_7 \qquad (1)$$

Experimentalmente, o que se determina durante a titulação é o ponto final, cuja técnica para sua determinação é variável. Dessa forma, o ponto final é considerado uma representação aproximada do ponto de equivalência.

Por definição, a normalidade está relacionada à quantidade de equivalente-grama da espécie e com o volume da solução, de acordo com a Equação 2, onde N = normalidade da solução em equivalentes-grama por litro; V = volume em litros da solução; n_{eqg} = número de equivalentes grama.

$$N = \frac{n_{eqg}}{V} \tag{2}$$

Conceitualmente, o número de equivalentes-grama é uma razão entre a massa (m) da espécie e seu equivalente-grama (E_q), Equação 3, e ainda, o equivalente-grama é a razão entre a massa molar (M) e um fator k, Equação 4, que depende da espécie, e que segundo as reações redox, esse valor é o número de elétrons transferidos.

$$n_{eqg} = \frac{m}{E_q} \tag{3}$$

$$E_q = \frac{M}{k} \tag{4}$$

Substituindo as Equações 2, 3, e 4 na Equação 1, e utilizando o valor da massa molar do dicromato de potássio, $M_{K_2Cr_2O_7} = 294{,}19 g \cdot mol^{-1}$, bem como o valor de $k = 6$, devido a transferência de 6 elétrons, obtém-se a Equação 5, onde C_t = concentração da solução de tiossulfato de sódio (N); V_t = volume de solução de tiossulfato de sódio necessário para titular o dicromato de potássio (mL); m_d = massa do dicromato de potássio (g); $20{,}394$ = fator proveniente da razão entre os valores de k e $M_{K_2Cr_2O_7}$.

$$C_t = \frac{20{,}394 \times m_d}{V_t} \tag{5}$$

Na determinação do índice de iodo em biodiesel que possua cadeias de ésteres insaturados, a técnica se baseia na adição de átomos de iodo nas ligações duplas dos mesmos. Entretanto, como o iodo na sua forma molecular (I_2) é pouco reativo, é mais comum a adição de reagentes como o reagente de Wijs[1], que consiste de uma solução de cloreto de iodo (ICℓ) em ácido acético glacial, com

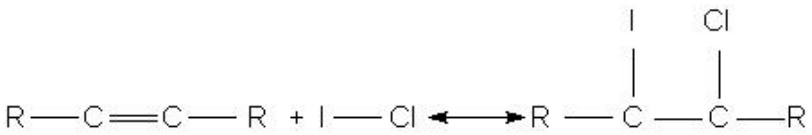
[1] Reagente encontrado comercialmente. Apresenta sensibilidade à luz, temperatura e umidade.

concentração de 0,1 M. A preparação do reagente de Wijs pode ser obtida através da dissolução de aproximadamente 13 g de iodo (I_2) em 1 litro de ácido acético glacial, seguida da inserção de gás cloro seco ($C\ell_2$), na solução [38], ou pela solubilização direta de aproximadamente 8 g de tricloreto de iodo e 9 g de iodo (I_2) em um 1 litro de ácido acético glacial [39]. A determinação da concentração de iodo-cloro é obtida por titulação com solução padronizada de tiossulfato de sódio.

Outros reagentes que também podem ser utilizados em substituição ao reagente Wijs, tais como, solução de brometo de iodo em ácido acético, denominado reagente de Hanus (IBr) ou solução de iodo e cloreto de mercúrio em etanol, denominado reagente de Hubl (I_2 + $HgC\ell_2$). Independentemente de qual halogênio for utilizado, o resultado será sempre expresso em massa de iodo (I_2) em relação à massa da amostra analisada.

O biodiesel a ser analisado deve ser solubilizado em solvente apropriado, como o tetracloreto de carbono, ciclo-hexano, ou uma mistura de ciclo-hexano / ácido acético glacial (1:1) que devem estar isentos de agentes redutores, o que pode ser verificado pela adição de dicromato de potássio em meio ácido.

A adição do reagente de Wijs à ligação dupla presente no biodiesel, ocorre através da seguinte reação, onde “R” representa cadeias de hidrocarbonetos:



A reação de adição deve ser realizada em um período mínimo de 1 hora em ausência de luz, pois a mesma pode catalisar a reação de substituição, resultando em medições de índice de iodo não condizentes com o número de insaturações presentes no biodiesel. O método de Wijs modificado proposto por Hofmann/Green [39], inclui a adição de solução de acetato de mercúrio como catalisador, que encurta o tempo de reação para 15 minutos.

O volume do reagente de Wijs a ser adicionado deve ser o suficiente para que ocorra a completa reação de adição ao biodiesel e ainda haja um excesso de $IC\ell$, e

dessa maneira ao se adicionar um agente redutor como o Iodeto de potássio, permitir a formação do iodo molecular (I_2), que passará a ser o agente oxidante durante a titulação. A reação deve ser realizada em meio ácido:

$$ICl + KI \xleftrightarrow{H^+} I_2 + KCl$$

De forma análoga à padronização do tiossulfato de sódio, o meio reacional também contém excesso de íons iodeto e dessa também ocorre a formação de íons triiodeto.

O procedimento descrito para a determinação do índice de iodo na amostra de biodiesel deve ser repetido paralelamente com o “branco”, ou seja, com ausência da amostra de biodiesel, seguindo a mesma seqüência de adição dos reagentes até a titulação.

Para a obtenção do índice de iodo em g I_2 / g biodiesel, aplica-se o princípio equivalência entre as soluções de tiossulfato de sódio e de iodo, conforme Equação 6, onde n_{eqg} é o número de equivalente-grama.

$$n_{eqg} Na_2S_2O_3 = n_{eqg} I_2 \qquad (6)$$

Utilizando o valor da massa molar do iodo molecular, $M_{I_2} = 253{,}81\, g \cdot mol^{-1}$, bem como valor de $k = 2$, devido à transferência de dois elétrons, obtém-se a Equação 7, onde $I.I$ = Índice de iodo (g I_2 / 100 g amostra); V_t = volume de tiossulfato de sódio necessário para titular a amostra (mL); V_b = volume de tiossulfato de sódio necessário para titular o “branco” (mL); C_t = concentração de tiossulfato de sódio (N); m_a = massa da amostra de biodiesel (g); 12,69 = fator proveniente dos valores de k e M_{I_2}.

$$I.I = \frac{12{,}69 \times (V_b - V_t) \times C_t}{m_a} \qquad (7)$$

As principais fontes de erro em titulações iodométricas são atribuídas à perda de iodo por volatilização e à oxidação da solução de iodeto pelo ar, na qual os íons iodeto, em meio ácido, são oxidados lentamente pelo oxigênio atmosférico, de acordo com a reação:

$$4I^{-} + 4H^{+} + O_2 \leftrightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

Esta reação é lenta em meio neutro, mas sua velocidade aumenta com a diminuição do pH e é bastante acelerada pela exposição intensa à luz. Os íons iodeto também reagem com outras substâncias oxidantes presentes no meio. Na iodometria o pH do meio reacional deve ser ácido, pois o tiossulfato ($S_2O_3^{-2}$) pode ser oxidado a sulfato (SO_4^{-2}) em meio fortemente alcalino, além da concentração elevada de hidroxila acelerar a hidrólise do iodo.

2.4.2.1 *Determinação do ponto de equivalência*

O ponto de equivalência, tanto para a padronização da solução de tiossulfato de sódio quanto para a determinação do índice de iodo, é determinado pelo ponto final da titulação, utilizando as técnicas de titulação colorimétrica com uso de indicador e a titulação potenciométrica.

a) *Colorimetria*

A titulação com indicador consiste em adicionar ao titulado um indicador que muda de cor quando se atinge o ponto de equivalência.

Em iodometria, geralmente se usa uma solução aquosa de amido solúvel como indicador, com a qual pode-se determinar concentrações de iodo em solução de até $2x10^{-7}$ M. O amido, Figura 12, é uma substância formada por dois constituintes macromoleculares lineares, chamados amilose (β - amilose) e amilopectina (α - amilose). Essas substâncias formam complexos de adsorção (complexos de transferência de carga) com o iodo. No caso da amilose, que possui conformação helicoidal, acredita-se que a cor azul intensa seja resultante da

adsorção do iodo, na forma I_5^-, nestas cadeias [41]. Por outro lado, o complexo iodo-amilopectina possui uma cor violácea, de forma irreversível. Desta forma, o amido solúvel comercializado para uso como indicador deve consistir, basicamente, da amilose, separada da amilopectina.

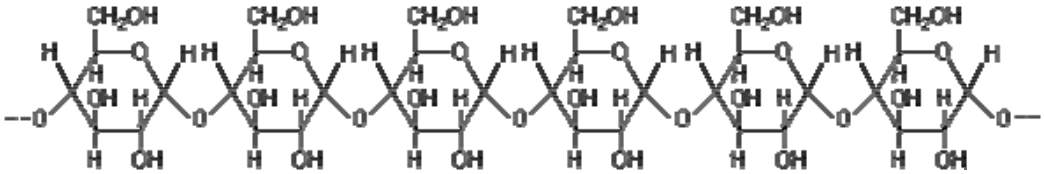


Figura 12. Estrutura do amido.

A solução de amido apresenta algumas desvantagens, pois se decompõe em poucos dias principalmente por causa de ações bacterianas, e os produtos de sua decomposição podem consumir iodo e também interferir nas propriedades indicadoras do amido. A formação de um complexo com o iodo insolúvel em água faz com que não seja recomendada a adição do indicador no inicio da titulação, por esta razão, nas titulações com iodo, a solução de amido só deve ser adicionada imediatamente antes do ponto final.

b) *Potenciometria*

A potenciometria é uma técnica fundamentada na medida da diferença de potencial elétrico, em milivolts (mV), gerada entre um eletrodo indicador e um eletrodo de referência. O potencial formado é proporcional ao logaritmo da atividade ou concentração da espécie que se deseja determinar.

Quando um metal (M) encontra-se imerso em uma solução que contém seus próprios íons, instala-se um potencial de eletrodo, cujo valor é dado pela Equação 8, denominada Equação de Nernst [40], onde E^0 = potencial padrão do eletrodo do metal; R = constante do gás ideal; T = temperatura do meio reacional (K); n = número de elétrons transferidos; F = constante de Faraday (96.484,56); a_{M^n} = atividade do íon metálico, onde “n” é a carga do íon.

$$E = E^0 + \left(R \cdot T \big/ n \cdot F \right) \cdot \ln a_{M^n} \qquad (8)$$

O potencial (E) é medido pela formação de uma força eletromotriz (f.e.m) resultante da combinação desse eletrodo, denominado eletrodo indicador, com outro eletrodo, denominado eletrodo de referência, cujo potencial permanece constante. Dessa forma, conhecendo-se E^0, calcula-se a atividade do íon na solução, sendo que em solução diluída, a atividade é aproximadamente igual ao valor da concentração e em soluções concentradas, obtém-se o valor de concentração conhecendo-se o coeficiente de atividade.

Nas medições envolvendo reações de oxirredução, o potencial fornecido pelo eletrodo corresponde ao potencial eletroquímico do sistema de oxirredução gerado pela transferência de elétrons entre as espécies envolvidas. A medida do potencial não é uma medição direta da atividade dos íons, e sim a medição da posição de equilíbrio do par redox conjugado, conforme descrito pela reação de Peters, Equação 9, onde a_{oxi} e a_{red} são as atividades da espécie oxidada e da espécie reduzida no par redox [42].

$$E = E^0 + \left(R \cdot T \big/ n \cdot F \right) \cdot \ln \frac{a_{oxi}}{a_{red}} \tag{9}$$

O par redox, para a determinação do índice de iodo, tem-se o iodo como íon triiodeto, na sua forma oxidada, íon iodeto, na sua forma reduzida, portanto a Equação 9 pode ser descrita como apresentado na Equação 10:

$$E = 0{,}5355 + \left(R \cdot T \big/ 2 \cdot F \right) \cdot \ln \frac{a_{I_3^-}}{a_{I^-}} \tag{10}$$

Os eletrodos indicadores redox são geralmente condutores elétricos de metais nobres, como a platina, o ouro ou eletrodos de carbono. Os eletrodos metálicos podem ter diversas formas, como em forma de fio, de placa ou de anel, sendo que a última possui maior área superficial. Existe uma tendência a formar finas camadas de óxido, levando à passivação do mesmo, ou seja, comprometendo sua funcionalidade, portanto neste caso, precisam ser regenerados.

Os eletrodos de referência apresentam o potencial conhecido, porém dependente da concentração dos seus componentes bem como da temperatura de medição frente a um eletrodo padrão de hidrogênio. Como exemplo encontram-se o eletrodo de Ag/AgCℓ e o $Hg_2C\ell_2$ (calomelano), sendo o segundo cada vez menos utilizado devido a problemas ambientais gerados com o uso do mercúrio metálico.

Na determinação do índice de iodo utiliza-se, por exemplo, um eletrodo combinado de anel de platina, Figura 13, que consiste na existência dos eletrodos indicador e de referência em um único corpo do equipamento. O eletrodo é composto de um anel de platina com a função de eletrodo indicador e um bulbo de vidro, composto de uma membrana, como eletrodo de referência.

Figura 13. Eletrodo combinado de anel de platina e membrana de vidro.

O eletrodo de referência, também denominado eletrodo de vidro, tem como condição de utilização como eletrodo de referência, que o pH da solução analisada permaneça constante o que ocorre em soluções fortemente ácidas ou alcalinas. Esses eletrodos apresentam seletividade aos íons H^+ cujo elemento de seletividade é uma membrana de vidro de composição específica, havendo a necessidade de permanecer armazenada em água deionizada, enquanto não estiver em utilização, a fim de formar uma fina camada de hidratação.

O estudo da potenciometria envolve dois tipos de métodos analíticos [40] Um deles, a potenciometria direta, utiliza uma única medida de potencial para determinar a concentração de uma espécie iônica em solução.

Na medida da determinação da f.e.m, existe um elemento de incerteza provocado pelo potencial de junção líquida, que ocorre na interface das soluções envolvidas, uma pertinente ao eletrodo indicador e outra ao eletrodo de referência.

O outro método analítico é a titulação potenciométrica, que objetiva a localização do ponto final através das mudanças dos potenciais e não determinar o seu valor exato em uma dada solução; nessas circunstâncias, o potencial de junção líquida pode ser ignorado.

Na titulação potenciométrica, a variação da f.e.m da célula, em função da adição de solução titulante, ocorre mais rapidamente nas vizinhanças do ponto final, portanto qualquer método que detecte essa mudança brusca de potencial. Pode ser utilizado, por exemplo, a observação do ponto de máximo em uma curva da taxa de variação em função do volume de titulante adicionado, ou seja, a primeira derivada dessa curva.

As curvas de titulação podem ser obtidas automaticamente através de instrumentos denominados tituladores automáticos, onde a adição do titulante ocorre automaticamente e os valores de potencial, volume adicionado e detecção do ponto final são registrados no próprio instrumento ou em um computador, caso contenha o programa específico. O programa fornece além da curva de titulação, curva da sua primeira derivada. A Figura 14 mostra um exemplo de gráfico gerado pelo programa Tinet 2.5, fornecido pela Metrohm, onde a curva em forma de “S”, em vermelho, retrata uma curva de titulação de oxirredução típica, e a sua primeira derivada, representada pela curva azul. O ponto marcado como Ep1, significa a marcação do ponto final detectado e coincide com o máximo da curva da primeira derivada. De acordo com a configuração do programa de computador, o instrumento fornece ainda os cálculos desejados. A vantagem da automação é evidenciada quando se pretende realizar certo número de titulações repetitivas.

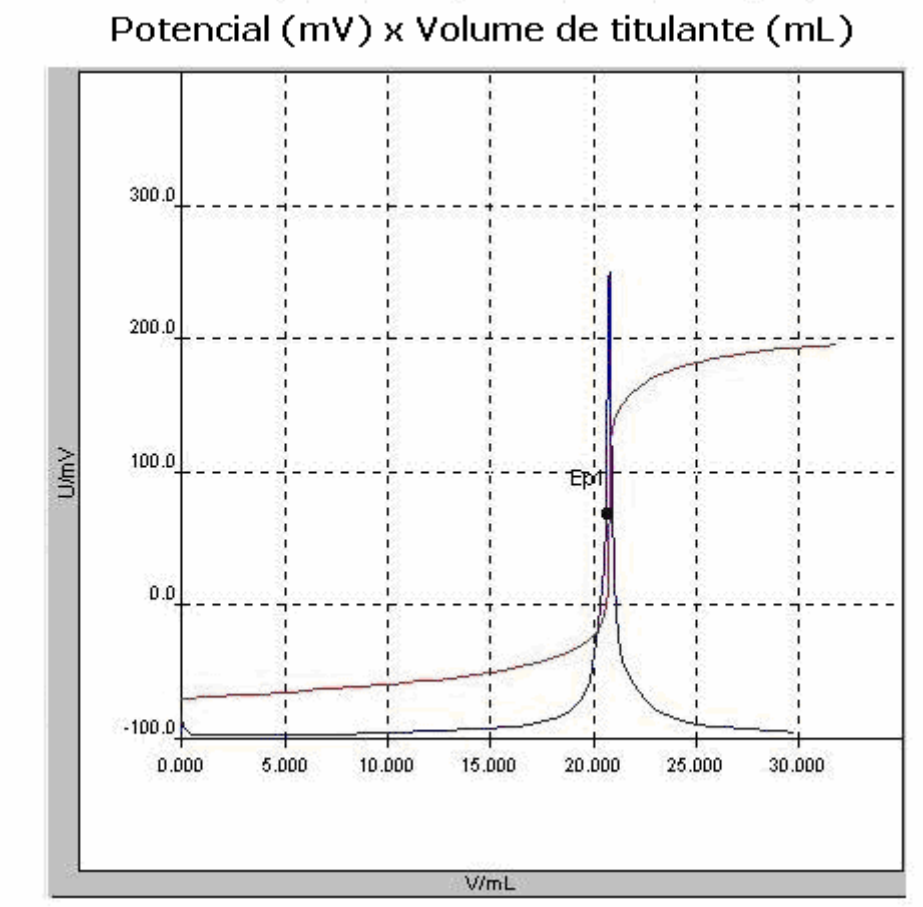


Figura 14. Curva de titulação redox automática gerada pelo programa Tinet 2.5.

Quando não se conhece bem as etapas de titulação é necessário fazer um experimento preliminar para se determinar o potencial do ponto de equivalência para a combinação de eletrodo indicador-eletrodo de referência e prevenir que se ultrapasse o ponto final, provendo condições para reduzir a velocidade de adição do titulante à medida que se aproxima do ponto final, ou seja, de uma forma geral, devem-se ajustar os diversos parâmetros de titulação.

2.4.3 Cálculos teóricos para determinação do índice de iodo

Na literatura [23], encontram-se estudos que descrevem relações e formas de se avaliar o índice de iodo teoricamente, descrevendo uma relação com o massa molecular do éster de ácido graxo, conforme dada pela Equação 11,.onde $I.I =$ Índice de iodo**;** $db =$ número de duplas ligações; $M_f =$ massa molecular do éster de ácido graxo; 253,81 = massa atômica de dois átomos de Iodo adicionados a uma dupla ligação.

$$I.I = 100 \times \frac{253{,}81 \times db}{M_f} \tag{11}$$

A Tabela 2 mostra a relação entre a massa molecular de diferentes ésteres, com o índice de iodo, cujos valores foram obtidos com o uso da Equação 11. Ao aumentar a massa molecular, utilizando cadeias alcoólicas maiores, nota-se uma diminuição no índice de iodo.

Tabela 2. Relação da massa molecular com o índice de iodo

Ácidos	Índice de iodo (g I_2/g amostra)			
	Ésteres			
	Metílico	Etílico	Propílico	Butílico
Oléico	85,6	81,7	78,2	75,0
Linoléico	172,4	164,5	157,4	150,8
Linolênico	260,4	248,4	237,6	227,6
Erúcico	72,0	69,2	66,7	64,3

Para o cálculo de mistura de ésteres, adiciona-se o somatório e o índice A_f, que é a quantidade (em %) do referido ácido na mistura, como descrito na Equação 12.

$$I.I_{mistura} = \sum 100 \times \frac{A_f \times 253{,}81 \times db}{M_f} \tag{12}$$

2.4.4 Outros métodos de determinação do índice de iodo

Outros métodos descritos em artigos técnicos vêm sendo estudados com a finalidade de servir como alternativa ou complemento ao método tradicional titulométrico de Wijs, como:

a) Espectroscopia do infra-vermelho: seja através da Espectroscopia Raman [22], que consiste na análise das razões de intensidade das bandas, através das áreas das ligações C=C vibracional e CH_2 em tesoura e seus respectivos números de onda. Outra técnica utilizada utilizando o princípio do infra-vermelho é a Transformada de Fourier / Reflectância total atenuada (FT-IR / ATR) que utiliza triglicerídeos como padrões para calibração de um modelo linear utilizando o método

dos mínimos quadrados parciais para determinar as regiões dos espectros relacionados aos valores conhecidos de índice de iodo [47].

b) Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-H): envolve a integração entre picos do próton vinílico, em que utiliza um padrão externo, com insaturação conhecida, para comparação com amostra [48].

c) Titulação termométrica: técnica que promove a titulação do óleo utilizando cloreto de iodo (ICℓ) como titulante e, através monitoramento da entalpia (em Joules), constrói-se um gráfico ΔH x razão ICℓ / óleo [24].

2.5 Incerteza de medição

Todo resultado de medição de uma grandeza tem que estar associado a alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado, de tal forma que, quem vier a utilizá-lo possa avaliar sua confiabilidade e assim permitir a sua comparação entre os próprios resultados ou em relação a valores de referência. Há, portanto, a necessidade de implementação de uma metodologia universal aplicável a todas as grandezas de medição.

De uma forma geral, as regras para se avaliar e expressar a incerteza de medição, que se aplicam vários níveis de exatidão e em diversos campos, estão descritas no *Guia para a Expressão da Incerteza de Medição*, publicado pela Organização Internacional de Normalização (ISO). Conhecido como ISO GUM, proveniente do seu nome na língua inglesa, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, foi elaborado conjuntamente pelo Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM), pela Comissão Eletrotécnica Internacional (IEC), pela Federação Internacional de Química Clínica (IFCC), pela União Internacional de Física Pura e Aplicada (IUPAP), pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e pela Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML), cuja versão brasileira, ora na sua terceira versão, foi elaborada pelo Inmetro e ABNT [25].

As definições dos termos metrológicos gerais relevantes para o correto entendimento dos conceitos, aplicados no presente trabalho, são fornecidas pelo Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (VIM) publicado pela ISO e conta com a versão brasileira elaborada pelo Inmetro [26].

Nesta publicação, a incerteza de medição é definida como sendo um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão de valores que poderiam ser razoavelmente atribuídas ao mensurando.

2.5.1 Tipos de incerteza

A incerteza de medição é dividida em duas categorias, baseadas em seus respectivos métodos de determinação. A finalidade da classificação em Tipo A e Tipo B é indicar dois caminhos diferentes para determinação dos componentes resultantes da incerteza e não porque indique diferença na obtenção dos componentes resultantes. Os dois tipos de determinação são baseados na distribuição de probabilidades e os componentes resultantes da incerteza são quantificados pela variância ou desvio padrão.

- Tipo A - seus métodos são avaliados pela análise estatística de uma série de observações repetidas, caracterizados por suas variâncias (ou desvios padrão) e graus de liberdade.
- Tipo B - seus métodos são avaliados por outros meios como especificações de fabricantes, certificados de calibração, dados de literatura etc., os quais são considerados como aproximações das variâncias correspondentes.

2.5.2 Incerteza de medição em química analítica

As análises químicas quantitativas geram resultados que muitas vezes são fundamentais para tomada de decisão, portanto, é importante que se tenha uma indicação da qualidade associada e esses resultados e o quão confiáveis são para um determinado propósito. Dessa forma, atualmente se tornou um requisito formal, e às vezes, requeridos por lei, o laboratório introduzir medidas para a garantia da qualidade de suas medições que incluem métodos de análise validados, procedimentos internos de controle de qualidade, participação em ensaios de proficiência, acreditação segundo a norma ABNT ISO/IEC 17025 - Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e de calibração, e estabelecimento da rastreabilidade dos resultados das medições.

Para um melhor entendimento da aplicação dos conceitos do Guia ISO GUM nas medições em química foi publicado o Guia EURACHEM / CITAC: determinando a incerteza nas medições analíticas [43], onde, em sua segunda edição, enfatiza que os procedimentos introduzidos por um laboratório para estimar suas incertezas devem ser integrados com as medidas da garantia da qualidade existentes, desde que as mesmas forneçam a maioria das informações necessárias para se avaliar a incerteza da medição.

2.5.2.1 *Estimativa da incerteza de medição: método EURACHEM*

Segundo o Guia *EURACHEM,* para se obter uma estimativa da incerteza associada a um resultado de uma medição as seguintes etapas devem ser executadas conforme apresentada na Figura 15:

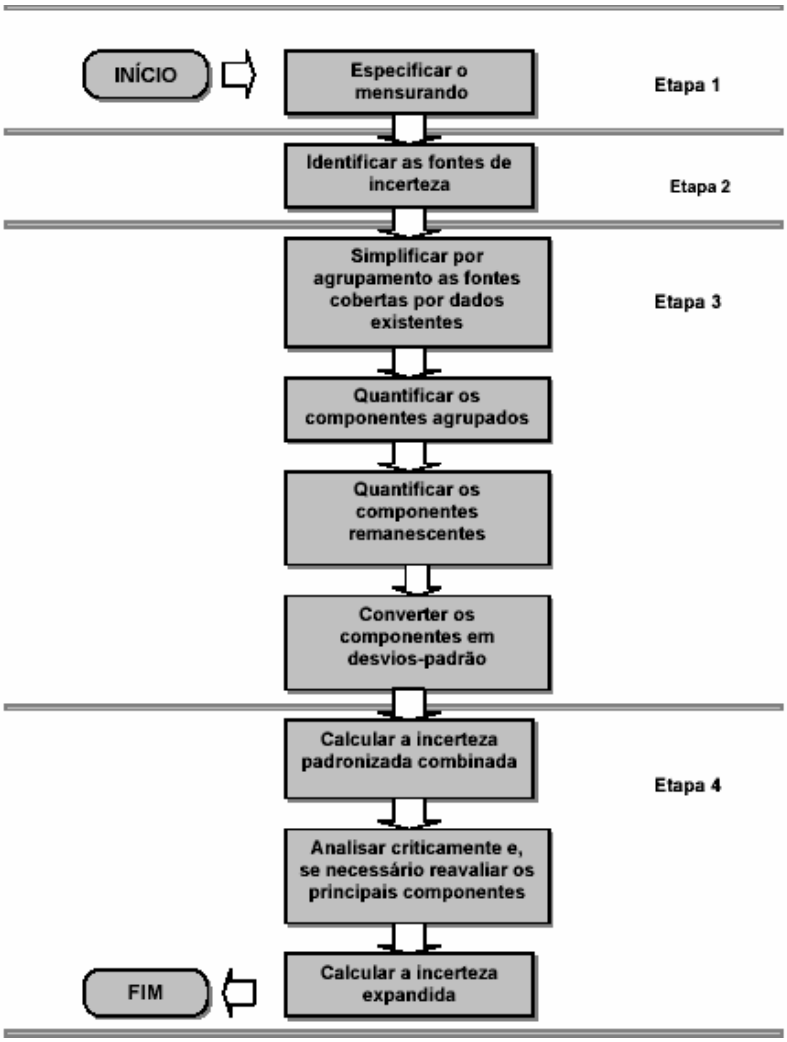


Figura 15. Fluxograma para a obtenção da estimativa da incerteza de medição segundo o Guia *Eurachem*.

a) *Etapa 1: Especificar o mensurando*

Consiste na declaração do que está sendo medido, denominado mensurando, incluindo a relação entre o mensurando e as grandezas de entrada das quais o mensurando depende, como: as grandezas medidas, as constantes, os valores dos padrões, entre outras, as quais estão descritas pro meio de uma expressão matemática.

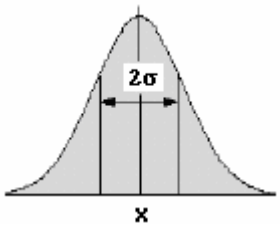
b) Etapa 2: Identificar as fontes de incerteza

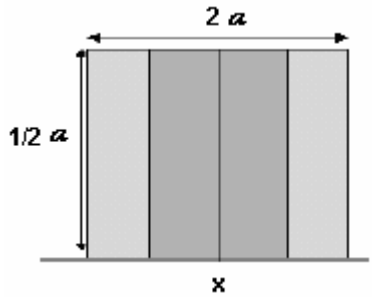
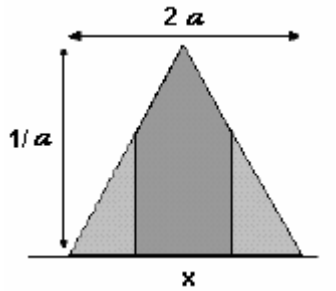
Listagem das possíveis fontes de incerteza (tipo A e tipo B), incluindo as fontes que contribuem para a incerteza dos parâmetros da relação estabelecida na etapa anterior. Em química analítica tem que se ter o cuidado ao negligenciar as fontes de incerteza, de um lado, e contá-las mais de uma vez, de outro. Para ajudar a evitar esses equívocos, é recomendada a confecção de um diagrama de causa e efeito, ou diagrama de Ishikawa, conhecido também pelo nome de espinha de peixe.

c) Etapa 3: Quantificar os componentes de incerteza

Essa etapa consiste em medir ou estimar a dimensão do componente de incerteza associado a cada fonte potencial de incerteza identificada, convertendo-as em incertezas padrão, ou seja, em desvio padrão. Dessa forma, algumas regras que devem ser seguidas para essa conversão estão resumidas na Tabela 3, onde "$u(x_i)$" é a incerteza de medição, "x" a média populacional e "σ" o desvio padrão populacional.

Tabela 3. Regras para a estimativa das incertezas padrão

Componente de incerteza	Cálculo do desvio padrão	Distribuição
Experimentalmente através da dispersão de medições repetidas – Tipo A	$u(x_i) = s$ $s = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n}(x_k - \bar{x})^2}$ s = desvio padrão amostral, n = número de medições, x_k = valor de cada medição, $\bar{x}$ = média amostral	Normal 

Quando certificado ou outra especificação fornece limites (±a) sem níveis de confiança podendo assumir qualquer valor sobre essa faixa - Tipo B	$2a = amplitude$ $u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}}$	Retangular 
Quando certificado ou outra especificação fornece limites (±a) sem níveis de confiança podendo assumir o valor central como mais provável - Tipo B	$2a = amplitude$ $u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}}$	Triangular 

d) *Etapa 4: Calcular as incertezas combinada e expandida.*

Consiste em associar todas as contribuições de incerteza padronizadas individuais quantificadas na etapa anterior, fornecendo a incerteza total. O fator de abrangência apropriado deve ser aplicado para se obter a incerteza expandida. A Equação 13 fornece a forma geral para se calcular a incerteza combinada.

$$u_c(y(x_1, x_2, ...)) = \sqrt{\sum_{i=1,n}^{N} c_i^2 u_i\,(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} u(y, x_i)^2} \qquad (13)$$

Onde y é função dos parâmetros (x_1, x_2,...). O coeficiente de sensibilidade "c_i" é, definido como a derivada parcial de y em relação a x_i, que descreve como o valor de y varia com as mudanças nos parâmetros (x_1, x_2 ...) e u(y, x_i) representa a incerteza em y originada pela incerteza em x_i.

O estágio final consiste na multiplicação da incerteza padrão combinada, u_c, pelo fator de abrangência (k) escolhido a fim de se obter a incerteza expandida, U, Equação 14. Essa operação se faz necessária para fornecer um intervalo que possa abranger uma grande fração da distribuição de valores atribuídos ao mensurando.

$$U = k \cdot u_c(y) \tag{14}$$

Na maioria dos casos recomenda-se o valor de k = 2, porém esse valor pode ser insuficiente quando a incerteza combinada baseia-se em observações com poucos graus de liberdade, por exemplo, se for menor que seis. Nesse caso, deve-se se calcular o grau de liberdade efetivo, por meio da contribuição dominante para incerteza combinada e recomenda-se que k seja igual ao valor bi-caldal de *t-Student*, para o grau de liberdade associado a essa contribuição.

O procedimento geral, que requer a aplicação das derivadas parciais, pode ser simplificado aplicando um método numérico, sugerido por *Kragten* [27], que faz o uso de uma planilha eletrônica para fornecer uma incerteza padrão combinada a partir das incertezas padrão de entrada e um modelo conhecido de medição. Os passos para a construção das planilhas são:

- Entra-se com os valores das variáveis de entrada (x_i) e os valores das respectivas incertezas [u(x_i)] e a fórmula para o cálculo de y;
- Somam-se os valores de (x_i) e [u(x_i)] para cada contribuição;
- Obtém-se dos valores de u(y, x_i) que é a diferença dos valores de y calculados utilizando as incertezas da variável em análise (mantendo os outros valores inalterados) e o valor de y calculado sem qualquer contribuição de incerteza;
- Obtém-se da incerteza padrão em y, ou seja, u(y)^2, através do somatório dos valores calculados anteriormente elevados ao quadrado u(y, x_i)^2;
- Extrai-se a raiz quadrada do resultado obtido anteriormente, chegando-se a incerteza padrão combinada;
- Multiplica-se a incerteza padrão combinada por k e finalmente chega-se a incerteza expandida.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Biodiesel

A escolha do biodiesel, a ser utilizado nos experimentos, teve como critério fatores como: representatividade no cenário nacional, restrição quanto aos óleos que não possuem ligações duplas conjugadas e disponibilidade de fornecimento da amostra.

Para a realização dos experimentos, utilizou-se como matéria prima o biodiesel B100 proveniente da oleaginosa de palma ou dendê (*Elaeis guineen N*), fornecido pelo Grupo Agropalma, de Belém-PA, que foi produzido pelo processo de esterificação de ácidos graxos utilizando a rota metílica.

O processo de produção de biodiesel pela Agropalma inicia com o refino do óleo de palma através de uma coluna de destilação, em que se retira tudo que é conhecido como o "*Off flavors*", ou seja, compostos que fornecem características de cor, sabor e odor ao óleo vegetal, gerando ácidos graxos como resíduos.

3.2 Reagentes Analíticos

No preparo da solução titulante, utilizou-se o tiossulfato de sódio pentahidratado ACS (Merck). Para a etapa de padronização da solução de tiossulfato de sódio, bem como para a verificação dos agentes redutores nos solventes utilizados foram utilizados dicromato de potássio 99,3% RPE-ACS (Carlo-Erba), ácido clorídrico fumegante 37% ACS (Merck), ácido sulfúrico P.A. (Numa Química). O indicador foi preparado com amido solúvel P.A. (Merck) e ácido salicílico (Merck). Na determinação do índice de iodo foram utilizados iodeto de potássio RPE-ACS (Carlo-Erba), ácido acético glacial ACS (Merck), Ciclo-hexano P.A. (Merck), tetracloreto de carbono ACS (Vetec) e Reagente Wijs 0,1 M (Merck). A água utilizada na preparação de todas as soluções foi de grau 1, purificada pelo sistema Milli–Q, da Millipore®.

3.3 Equipamentos

As titulações potenciométricas, cujo ponto final foi determinado pelas mudanças de potencial do eletrodo, foram realizadas usando-se um eletrodo combinado de anel de platina (Metrohm), modelo 6.0431.100 Pt Tirode, acoplado a um titulador automático, modelo Titrino 756 (Metrohm) com o uso do *software* Tinet 2.5. Para acondicionamento do titulado foram utilizados béqueres *griffin* de vidro de 250 mL sem bico.

As titulações com reagente auxiliar para a identificação do ponto final, denominadas nesta dissertação de titulações com indicador, foram realizadas em bureta de 10 mL, com valor de cada divisão igual a 0,02 mL (Laborglas) e frascos de vidro denominados frascos índice de iodo, com volume de 500 mL. As massas dos reagentes e das amostras foram pesadas em balança analítica com resolução de 0,00001 g (Bioprecisa). Equipamentos auxiliares também foram utilizados, tais como, balões volumétricos, pipetas volumétricas, provetas, além do uso de estufa para atingir a temperatura requerida para medição.

3.4 Metodologia experimental

3.4.1 Análise das normas para determinação do índice de iodo

A metodologia adotada teve como ponto de partida uma análise critica dos procedimentos normalizados da medição do índice de iodo, descritos em normas nacionais e internacionais [32-39], quanto a aspectos considerados relevantes, tais como: o campo de aplicação a qual a norma foi desenvolvida, os princípios de medição, ou seja, as técnicas para determinação o índice de iodo, equipamentos necessários para execução dos ensaios, reagentes necessários e preparo das soluções, além da verificação das unidades das grandezas envolvidas nos cálculos. Dessa forma foi construída a Tabela 4, na qual estão relacionadas às principais diferenças encontradas.

Tabela 4. Quadro comparativo com as principais diferenças entre as normas usadas para determinação do índice de iodo em biodiesel

	Aplicação	*Princípio de medição*	*Solvente*	*Temperatura de armazenamento do meio reacional*
ISO 3961	Gorduras e óleos vegetais	Titulação com indicador (cita potenciometria)	Ácido acético / Ciclohexano (1:1)	sem restrição
ABNT MB 77	Gorduras e óleos vegetais (sem duplas ligações conjugadas)	Titulação com indicador	Tetracloreto de carbono	20 +/- 3 °C
ASTM 5554	Gorduras e óleos vegetais (sem duplas ligações conjugadas	Titulação com indicador	Tetracloreto de carbono	25 +/- 5 °C
EN ISO 14111	FAME (metil ésteres de ácidos graxos)	Titulação com indicador (cita potenciometria)	Ácido acético / Ciclohexano (1:1)	sem restrição
DIN 53241-1	Óleos, gorduras, ácidos graxos, resinas (naturais e sintéticas), estireno e seus derivados	Titulação com indicador	Ácido acético / Ciclohexano (1:4)	20 +/- 3 °C
AOCS Tg 1a-64	Gorduras e óleos vegetais	Titulação com indicador	Ácido acético / Ciclohexano (1:1)	25 +/- 5 °C
AOCS Cd 1b-87	Gorduras e óleos vegetais (sem duplas ligações conjugadas) e com Indice de iodo entre 15 e 30 g I_2/100g	Titulação com indicador	Ciclohexano	25 +/- 5 °C

ISO - International Standard Organization; ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; ASTM - American Society for Testing and Materials; EN - European Normalization; DIN - Deutsches Institut für Normung; AOCS - American Oil Chemists' Society

Pôde-se, assim, verificar que o escopo de aplicação de algumas normas varia desde óleos vegetais e gorduras de forma geral até as restrições quanto a ligações conjugadas, índice de iodo no óleo e aos ésteres metílicos de ácidos graxos. Todas apresentam a titulação, com indicador, como metodologia de medição e apenas sendo citada a potenciometria em duas delas. Mesmo com restrições de utilização, duas normas, MB 77 e ASTM 5554, adotam o tetracloreto de carbono como solvente. Com relação as temperaturas de armazenamento do meio reacional, duas normas, ISO 3961 e EN ISO 14111, não mencionam qualquer especificação; duas, MB 77 e DIN 53241-1, adotam variação de 17 ºC a 23 ºC e três, ASTM 5554, AOCS Tg 1a-64 e AOCS Cd 1b-87, adotam variação de 20 ºC a 30 ºC.

3.4.1.1 *Planejamento experimental*

Como resultado da análise das normas optou-se por avaliar três variáveis a dois níveis, através da técnica do planejamento fatorial, cuja metodologia adotada foi a descrita na literatura [28], para verificar suas influências no resultado final da

medição da variável de resposta, isto é, o índice de iodo, bem como inferir se há significância nas interações entre as diversas variáveis.

As variáveis e seus respectivos níveis selecionados para serem avaliados em um planejamento experimental foram:

a) o tipo de titulação utilizado, se por indicador ou potenciométrica, o que irá influir na exatidão da determinação do ponto de equivalência, relacionado assim, à qualidade dos resultados;

b) temperatura de armazenamento do meio reacional: optou-se por utilizar a temperatura de valor nominal de 25 ºC, constante na maioria das especificações das normas, e uma outra além da faixa especificada nas mesmas, porém representativa da variação de temperatura no território brasileiro, compreendida entre 35-40 ºC;

c) solvente: o uso de um solvente está relacionado à sua toxicidade, à saúde e ao meio ambiente Foram escolhidos o tetracloreto de carbono e uma mistura de ciclo-hexano / ácido acético glacial (1:1)

A Figura 16 ilustra a combinação entre as variáveis a serem avaliadas e os seus respectivos níveis em forma ordenada de um planejamento experimental.

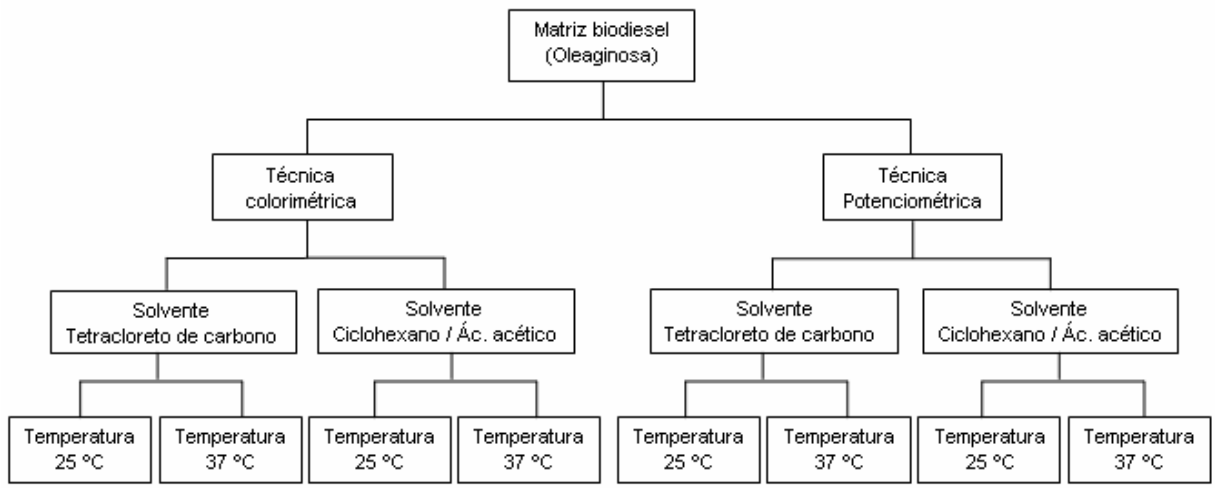


Figura 16. Diagrama esquemático do planejamento experimental para determinação do índice de iodo em biodiesel.

A disposição das variáveis (fatores) e seus níveis como resultados do planejamento fatorial 2^3 estão dispostos na Tabela 5, onde estão mostrados os níveis selecionados para as variáveis: técnica de determinação do ponto final da titulação, solvente para o biodiesel e a temperatura do meio reacional. Foi atribuído o sinal negativo para o indicador, o tetracloreto de carbono e 26 ºC e o sinal positivo para potenciométrico, ciclo-hexano / ácido acético glacial (1:1) e 37 ºC, respectivamente.

Tabela 5. Disposição dos fatores e seus níveis considerados para o planejamento fatorial 2^3

		NÍVEIS	
		(-)	(+)
FATORES	1: Técnica	Colorimétrico	Potenciométrico
	2: Solvente	Tetracloreto de carbono	Ciclohexano / Ácido acético glacial (1:1)
	3: Temperatura	26 ºC	37 ºC

Dessa forma, verificou-se a necessidade da realização de oito experimentos, ordenados de forma aleatória e com repetições em triplicatas para a avaliação da incerteza dos experimentos. Em paralelo, foram realizadas análises em branco, adotando repetições em duplicata, totalizando 40 experimentos.

Para os cálculos dos efeitos [28] relativos às variáveis, método de determinação do ponto final da titulação, solvente para o biodiesel e a temperatura do meio reacional, sobre o mensurando índice de iodo, a Tabela 5 foi reescrita, ajustando os fatores e níveis e colocando-os sob a forma matricial, gerando a Tabela 6, onde M = método, S = solvente e T = temperatura de armazenamento do meio reacional.

Tabela 6. Forma matricial das variáveis e dos níveis

Método	Solvente	Temperatura (°C)		Método	Solvente	Temperatura
Col	Tet	26	=	-	-	-
Pot	Tet	26		+	-	-
Col	Cic	26		-	+	-
Pot	Cic	26		+	+	-
Col	Tet	37		-	-	+
Pot	Tet	37		+	-	+
Col	Cic	37		-	+	+
Pot	Cic	37		+	+	+

Col (colorimétrico); Pot (potenciométrico); Cic (ciclo-hexano / ácido acético); Tet (tetracloreto de carbono)

Em seguida foi criada a Tabela 7, denominada de coeficientes de contraste, caracterizando os efeitos de uma variável sobre a outra, onde estão dispostas as variáveis, sendo representadas pelos números 1 (técnica), 2 (solvente) e 3 (temperatura de armazenamento do meio reacional, e as interações entre elas, sendo representadas pelos números 12, 13, 23 e 123, cujos sinais são os produtos dos sinais constantes nas colunas dos efeitos principais.

Tabela 7. Coeficientes de contraste

1	2	3	12	13	23	123
-	-	-	+	+	+	-
+	-	-	-	-	+	+
-	+	-	-	+	-	+
+	+	-	+	-	-	-
-	-	+	+	-	-	+
+	-	+	-	+	-	-
-	+	+	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+

1 = técnica; 2 = solvente; 3 = temperatura de armazenamento do meio reacional

Para o cálculo dos efeitos referentes às variáveis, denominados efeitos principais, e suas interações, denominados efeitos de interação, os sinais de cada coluna, provenientes da Tabela 9, foram atribuídos aos respectivos resultados, ou seja, a média das triplicatas dos índices de iodo obtidos. Em seguida, foi efetuada uma soma algébrica desses valores obtidos e dividindo-os por quatro, pois assim representa a média dos efeitos dos dois níveis (-) e (+). A média de todos os efeitos juntos foi calculada dividindo-a por oito.

Com os valores obtidos para cada efeito principal e de interação foi calculada a estimativa conjunta da variância (s^2) através da Equação 15, onde v é o grau de liberdade e $s^2{}_1, s^2{}_2, ... s^2{}_m$ as variâncias de cada resultado individual.

$$s^2 = \frac{\nu_1 s_1^2 + \nu_2 s_2^2 + ... + \nu_m s_m^2}{\nu_1 + \nu_2 + ... + \nu_m} \tag{15}$$

Para obter a estimativa da variância de um efeito [$\hat{V}(efeito)$], aplicou-se a Equação 16, onde cada um dos efeitos calculados anteriormente é uma combinação linear de 8 valores com coeficientes (a_i) $\pm$ 1/4. Devido à autenticidade das repetições, esses valores devem ser estatisticamente independentes, além de se admitir que tenham a mesma variância populacional $\sigma^2_{\bar{y}}$, que por sua vez, pôde ser substituída pela estimativa s^2 calculada.

$$\hat{V}(efeito) = \sigma^2_y = \sum_i a_i^2 \, \sigma_i^2 \tag{16}$$

E assim, obteve-se a estimativa do erro padrão $s(efeito)$ de um efeito que é a raiz quadrada desse valor e, através da distribuição de *t-Student,* foi obtido um intervalo de confiança para os valores dos efeitos de acordo com a Equação 17, onde x representa o verdadeiro valor do efeito, ou seja, o valor populacional; $\bar{x}$; a estimativa desse valor obtida a partir da média dos ensaios realizados e t_ν a distribuição t com ν graus de liberdade.

$$\bar{x} - t_v \times s(efeito) < x < \bar{x} + t_v \times s(efeito) \quad (17)$$

A Equação 17 implica que só devem ser considerados estatisticamente significativos os efeitos cujas estimativas obtidas forem superiores, em valor absoluto, ao produto do erro padrão pelo ponto da distribuição de *Student*, pois só assim o intervalo de confiança não inclui o valor zero.

3.4.2 Verificação de agentes redutores nos solventes

Antes da realização dos ensaios foi verificada a ausência de agentes redutores nos solventes, pois os mesmos promoveriam a redução do ICℓ ao se adicionar o reagente Wijs interferindo, quantitativamente, no índice de iodo.

Inicialmente, foi preparada uma solução saturada de dicromato de potássio de coloração alaranjada. Uma alíquota de 1 mL dessa solução e 2 mL de H_2SO_4 concentrado foram adicionados em três béqueres distintos contendo respectivamente 10 mL de ácido acético glacial, 10 mL de tetracloreto de carbono e 10 mL ciclo-hexano. Ficou evidenciada a ausência de agentes redutores devido ao não aparecimento da coloração verde proveniente da redução do dicromato de potássio.

3.4.3 Preparo da solução de amido

Aproximadamente 1 g de amido solúvel foi pesado em béquer de 150 mL, em seguida adicionado 6 mL de água na temperatura ambiente e 100 mL de água em ebulição, sob constante agitação por 3 minutos. Para se obter maior estabilidade da solução, aumentando assim a sua vida útil, foi adicionado cerca de 0,13 g de ácido salicílico.

3.4.4 Solução de iodeto de potássio 10 % (p/v)

Para a preparação da solução foram pesados 100 g de KI e transferidos para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume final completado com água deionizada.

3.4.5 Padronização da solução de tiossulfato de sódio

Devido a quantidade de solução de tiossulfato de sódio requerida nas determinações dos índices de iodo, a etapa de padronização teve que ser repetida quatro vezes, sendo duas utilizando a técnica colorimétrica de determinação do ponto final , e outras duas por potenciometria.

As titulações foram realizadas utilizando solução de tiossulfato de sódio como titulante e solução do padrão primário de dicromato de potássio como titulado.

a) *Preparo da solução de tiossulfato de sódio 0,1 N*

Foi preparada a solução titulante pesando-se aproximadamente 24,9 g de tiossulfato de sódio, o qual foi transferido para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume restante completado com água deionizada.

b) *Preparo da solução de iodo*

Para que se obter uma condição mínima de repetitividade, a solução a ser titulada foi preparada em duplicata, pesando-se aproximadamente 0,19 g de dicromato de potássio, previamente aquecido em estufa a 100 ºC por uma hora, ao qual foram adicionados 25 mL de água deionizada, seguidos de 5 mL de HCℓ concentrado e 20 mL de solução de KI 10%. Após repouso por 5 minutos, foram adicionados 100 mL de água deionizada.

c) *Determinação da concentração de tiossulfato de sódio*

A determinação da concentração de tiossulfato de sódio foi realizada utilizando duas técnicas de determinação do ponto final da titulação, ou seja, com indicador e potenciométrico.

Na técnica de titulação com o uso do indicador de amido, para determinação do ponto final, utilizou-se uma bureta de vidro centesimal de 10 mL na qual foi adicionada a solução de tiossulfato de sódio. A titulação ocorreu com a contínua adição do titulante e constante agitação manual até que fosse notada alteração da coloração de castanha escura para amarela clara, e então foram adicionados 2 mL de solução do indicador de amido, tornando a solução imediatamente azul, e assim

se prosseguiu com a titulação até o ponto final, sendo evidenciado pelo desaparecimento da cor azul e aparecimento da cor verde clara.

Na técnica de titulação potenciométria foi utilizado o titulador automático, onde a adição do incremento de volume do titulante foi realizada automaticamente por meio de bureta automática de 20 mL, sob agitação mecânica com uso de agitador magnético. A determinação do ponto final foi realizada com auxílio do programa Tinet 2.5 instalado em um microcomputador, cujos parâmetros adequados de titulação inseridos no mesmo estão mostrados na Figura 17.

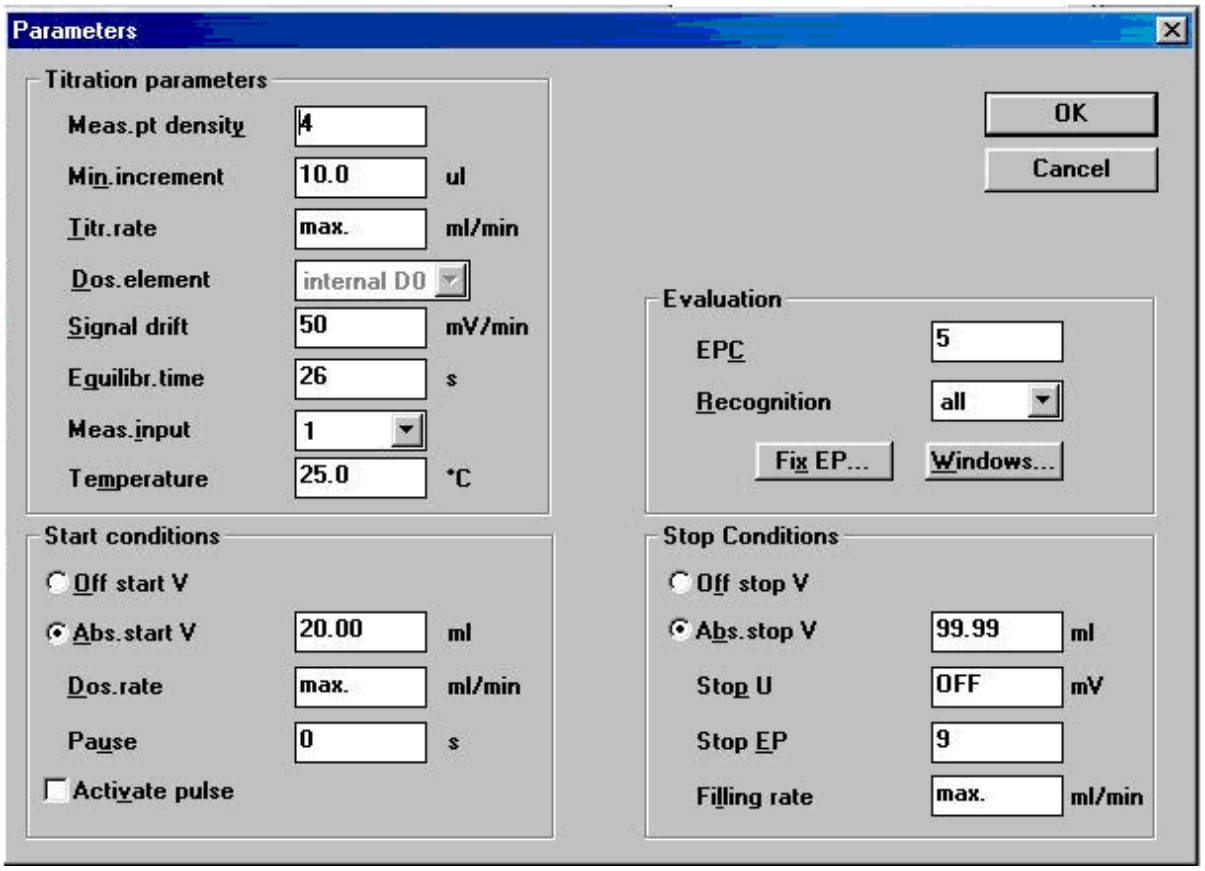


Figura 17. Parâmetros de titulação potenciométrica para a padronização da solução de tiossulfato de sódio 0,1 N.

A concentração, em normalidade, de tiossulfato de sódio foi calculada segundo a Equação 5.

3.4.6 Determinação do índice de iodo

Todo o procedimento descrito a seguir para a determinação do índice de iodo com amostra de biodiesel foi repetido paralelamente com o “branco”, ou seja, ausência da amostra de biodiesel.

a) *Escolha da massa da amostra de biodiesel*

Para a determinação do índice de iodo, a escolha da massa das amostras seguiu orientações da Tabela 8, constante da Norma AOCS Cd 1b-87, que relaciona a quantidade de amostra a ser pesada com o índice de iodo esperado [36], pois a massa da amostra deve seguir essa relação para que se tenha um excesso de solução de Wijs em torno de 50-60% da quantidade adicionada.

Tabela 8. Massa da amostra de biodiesel em relação ao índice de iodo esperado

Massa da amostra (g)	Índice de iodo previsto (g/100g)
10	menor que 3
3,17	10
0,79	40
0,53	60
0,40	80
0,27	120
0,20	160
0,16	200

Para se obter uma estimativa teórica dos valores de índice de iodo esperado para o biodiesel de palma utilizado, e assim, determinar a massa a ser pesada foi realizado um cálculo teórico, como descrito na Tabela 9. A coluna “Fator” foi obtida utilizando a Equação 11 e o resultado final do índice de iodo utilizando a Equação 12, bem como os valores das composições percentuais de cada ácido graxo presente no óleo [44], coluna “Valores de referência”.

Tabela 9. Faixa de índice de iodo obtida pelo cálculo teórico

ÁCIDOS GRAXOS	VALORES DE REFERÊNCIA (%)	FATOR	CONTRIBUIÇÃO
Ácido láurico	< 0,4	0	0
Ácido mirístico	0,5 - 2,0	0	0
Ácido palmítico	35,0 - 47,0	0	0
Ácido palmitoleico	< 0,6	0,95	0,57
Ácido esteárico	3,5 - 6,5	0	0
Ácido oléico	36,0 - 47,0	0,86	30,96 - 42,42
Ácido linoléico	6,5 - 15,0	1,732	11,26 – 25,98
Ácido linolênico	< 0,5	2,616	1,31
Ácido araquídico	< 1,0	0	0
		INDICE DE IODO ($g\ I_2/100\ g$)	**44,1 - 68,3**

O resultado para o índice de iodo calculado ficou em uma faixa que variou de 44,1 a 68,3 g I_2 / 100 g de biodiesel, portanto uma massa compreendida entre 0,50-0,55 g foi definida como sendo a adequada para ser usada neste trabalho.

b) *Adição de solvente*

Dois tipos diferentes de solvente para dissolução da amostra de biodiesel foram avaliados, dessa forma, em metade dos experimentos foram utilizados 20 mL de tetracloreto de carbono ($CC\ell_4$) e na outra metade, 20 mL de uma mistura com as mesmas proporções (1:1) de ácido acético glacial e ciclo-hexano.

c) *Adição do reagente de Wijs*

Em todos os ensaios, foram adicionados 25 mL da solução de Wijs e os frascos tampados com as respectivas tampas umedecidas com solução de KI 10% para evitar a evaporação de halogênio. Depois das soluções dentro dos frascos serem misturadas manualmente, os mesmos foram imediatamente colocados em ambiente isento de iluminação e com a temperatura controlada por uma hora, sendo que metade dos experimentos foi mantida a uma temperatura próxima de 25 ºC e a outra metade, a uma temperatura próxima de 37 ºC. Nessa etapa, ocorre adição de parte do $IC\ell$ nas ligações duplas dos ésteres insaturados presentes nas amostras de biodiesel.

d) *Adição de iodeto de potássio*

Após o tempo de repouso nas respectivas temperaturas acima mencionadas, foram adicionados 20 mL de solução de KI 10% (p/v) em todas as soluções dos frascos, seguida da adição de 150 mL de água deionizada e, com a homogeneização da solução, ocorre a formação de iodo molecular (I_2). Nessa etapa ocorre a reação do iodeto de potássio adicionado com o excesso de ICℓ que não reagiu com o biodiesel.

e) *Titulação do iodo*

A titulação do excesso do iodo formado foi feita gradualmente, sob constante agitação, com o tiossulfato de sódio 0,1 N padronizado.

Na técnica de titulação com o uso do indicador de amido, para determinação do ponto final, utilizou-se uma bureta de vidro centesimal de 10 mL na qual foi adicionada a solução de tiossulfato de sódio. A titulação ocorreu com a contínua adição do titulante e constante agitação manual até que fosse notada alteração da coloração de castanha escura para amarela clara, e então foram adicionados 2 mL de solução do indicador de amido, tornando a solução imediatamente azul, e assim se prosseguiu com a titulação até o ponto final, sendo evidenciado pelo desaparecimento da cor azul tornando-se incolor.

Na técnica de titulação potenciométria foi utilizado o titulador automático, onde a adição do incremento de volume do titulante foi realizada automaticamente por meio de bureta automática de 20 mL, sob agitação mecânica com uso de agitador magnético. A determinação do ponto final foi realizada com auxílio do programa Tinet 2.5 instalado em um microcomputador, cujos parâmetros adequados de titulação inseridos no mesmo estão mostrados na Figura 18.

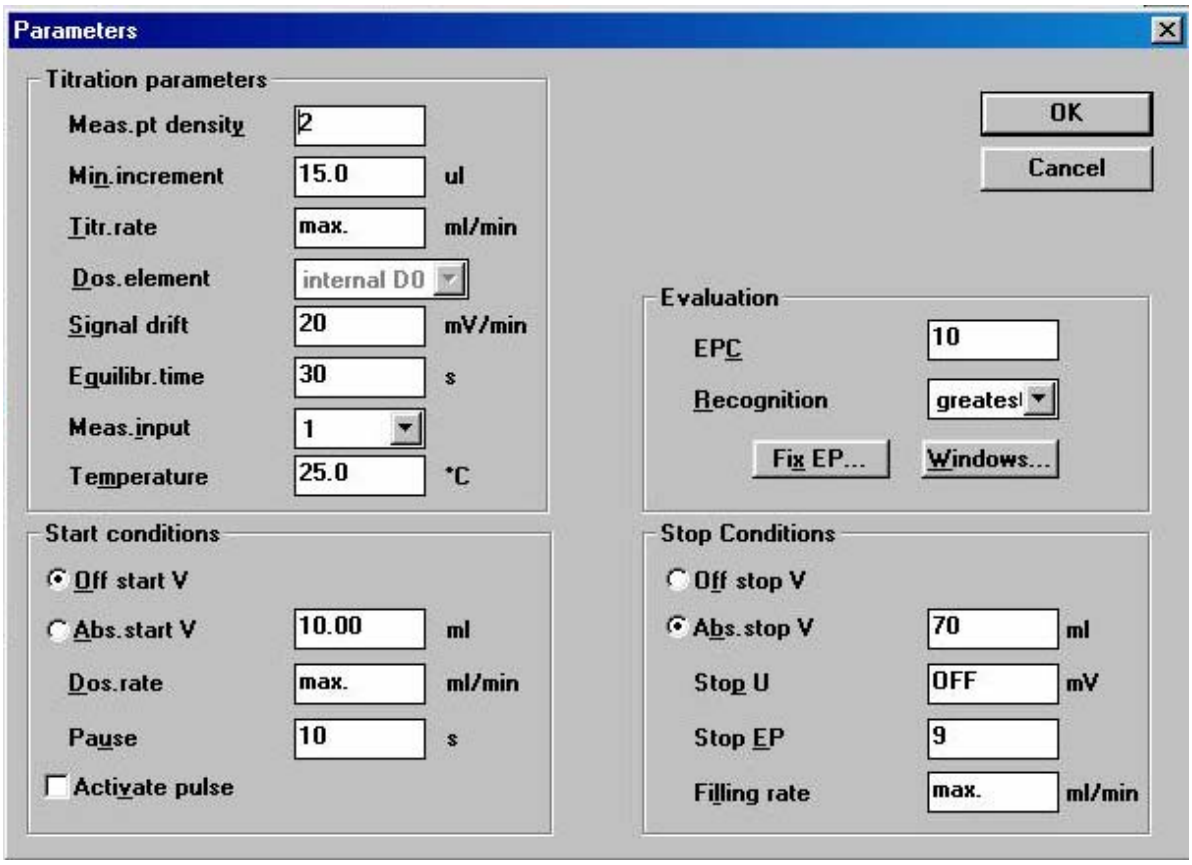


Figura 18. Parâmetros de titulação potenciométrica para a determinação do índice de iodo.

Após a determinação dos volumes necessários para atingir o ponto final da titulação, o índice de iodo foi calculado usando-se a Equação 7.

3.4.7 Estimativa da incerteza das medições

As incertezas das medições foram estimadas primeiramente para os resultados referentes à padronização do tiossulfato de sódio tanto usando-se a titulação com indicador quanto a titulação potenciométrica, pois as incertezas das concentrações resultantes foram consideradas fontes de incerteza de entrada para o mensurando de interesse, o índice de iodo.

A metodologia adotada para a estimativa de incerteza dos resultados de medição foi a descrita no Guia EURACHEM [43]. O procedimento aplicado neste trabalho foi dividido em quatro etapas.

3.4.7.1 *Estimativa da incerteza para padronização do tiossulfato de sódio*

Como forma de auxiliar na identificação das fontes de incerteza, o procedimento descrito para a padronização do tiossulfato de sódio foi condensado na forma de um fluxograma e é mostrado na Figura 19.

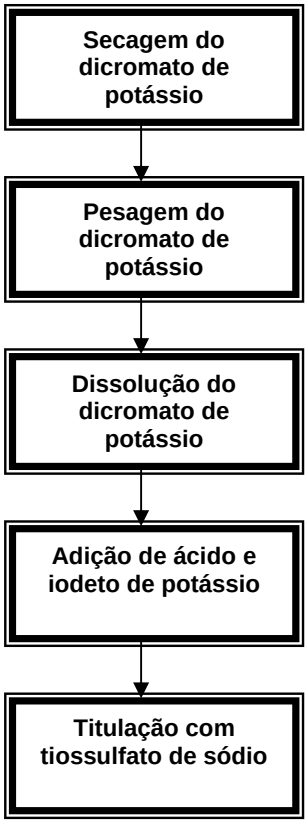


Figura 19. Fluxograma do procedimento de padronização do tiossulfato de sódio.

O cálculo utilizado na determinação da concentração de tiossulfato de sódio, referente à Equação 5, foi modificado para incluir o valor da pureza do reagente, o termo da massa molar e o número de elétrons tranferidos, resultando na Equação 18, onde C_t = concentração da solução de tiossulfato de sódio (N); V_t = volume de solução de tiossulfato de sódio (mL); m_d = massa do dicromato de potássio (g); P_d = pureza do dicromato de potássio; MM_d = massa molar do dicromato de potássio e K = número de elétrons transferidos.

$$C_t = \frac{1000 \times m_d \times P_d \times K}{V_t \times MM_d} \tag{18}$$

a) *Identificação e análise das fontes de incerteza*

Cada variável de entrada para concentração de tiossulfato de sódio foi avaliada separadamente, considerando que as fontes de incerteza associadas à pureza, à massa e à massa molar são as mesmas para os dois métodos utilizados, porém a incerteza do volume varia de modo particular.

- *Pureza*

Para a estimativa da incerteza da pureza foi utilizado o valor da pureza de dicromato de potássio constante no certificado como sendo de 0,9930. Porém como a incerteza desse valor não foi declarada, optou-se por estimar seu valor de acordo com a experiência de utilização desse reagente, considerando assim o valor estimado de ± 0,0005 e assumindo uma distribuição retangular para sua correção.

- *Massa Molar*

As massas atômicas e suas incertezas para os elementos constituintes do $K_2Cr_2O_7$ foram obtidas das tabelas IUPAC de 2007 [30]. As incertezas são tratadas como formadoras dos limites de uma distribuição retangular.

- *Massa*

A pesagem do reagente incluindo a tara da balança em zero, assim, por serem medições independentes (tara e amostra), cada contribuição é contabilizada duas vezes. As fontes de incerteza associadas à massa foram identificadas como:

i) Repetitividade: o valor da repetitividade da grandeza massa foi incluído na contribuição total da grandeza de interesse, que é a concentração de tiossulfato de sódio, determinada experimentalmente.

ii) Certificado de calibração: a incerteza padrão associada à massa de dicromato de potássio foi estimada utilizando os dados do certificado referente à faixa apropriada do valor da massa (tara e amostra). Como foi a incerteza expandida declarada no certificado o valor da incerteza padrão foi obtida dividindo-se a

incerteza expandida pelo valor de *k*, coeficiente de abrangência, para um nível de confiança de 95%.

iii) Resolução: parâmetro relacionado ao número de dígitos e ao valor de uma divisão, portanto à menor diferença entre dois valores medidos que podem ser lidos. A incerteza padrão foi estimada considerando uma distribuição retangular.

- *Volume*

As medições de volume foram realizadas preenchendo mais de uma vez as buretas, portanto cada contribuição foi contabilizada de acordo com o número de enchimentos. As fontes de incerteza associadas a esses volumes foram identificadas como:

i) Repetitividade: o valor da repetitividade da grandeza volume foi incluído na contribuição total da grandeza de interesse, que é a concentração de tiossulfato de sódio, determinada experimentalmente.

ii) Certificado de calibração: a incerteza padrão associada ao volume de titulante foi estimada utilizando os dados do certificado de acordo com o a faixa de volume utilizada e dividindo-se o valor da incerteza expandida pelo coeficiente de abrangência, *k*.

iii) Temperatura: a incerteza padrão resultante da diferença de temperatura do laboratório no momento dos ensaios e a temperatura de calibração das buretas. O cálculo foi realizado a partir da estimativa de variação da temperatura e do coeficiente de expansão do volume do líquido. O coeficiente de expansão do volume de líquido é muito maior do que o do vidro, portanto o mesmo foi desconsiderado.. A distribuição utilizada foi a retangular.

iv) Escala e resolução das buretas

- Para o método indicador, a bureta utilizada possui capacidade de 10,00 mL e o valor da menor divisão de escala de 0,02 mL. A distribuição considerada apropriada foi a triangular.

- Para o método potenciométrico, a bureta utilizada possui capacidade de 20,00 mL o volume é indicado de forma digital com resolução de 0,0001 mL. Foi considerada a distribuição retangular.

v) Detecção do ponto final:

- Através de cálculos, foi verificado o quanto de volume de tiossulfato de sódio seria necessário para atingir o ponto de equivalência teórico e quanto realmente se obteve no ensaio. Aplicou-se uma distribuição retangular.

b) *Diagrama de causa e efeito para padronização do tiossulfato de sódio*

Um diagrama de causa e efeito foi construído para ilustrar as contribuições das fontes de incerteza previamente identificadas, Figura 20, em que C_t = concentração da solução de tiossulfato de sódio; V_t = volume de solução de tiossulfato de sódio; m_d = massa do dicromato de potássio; P_d = pureza do dicromato de potássio; MM = massa molar do dicromato de potássio.

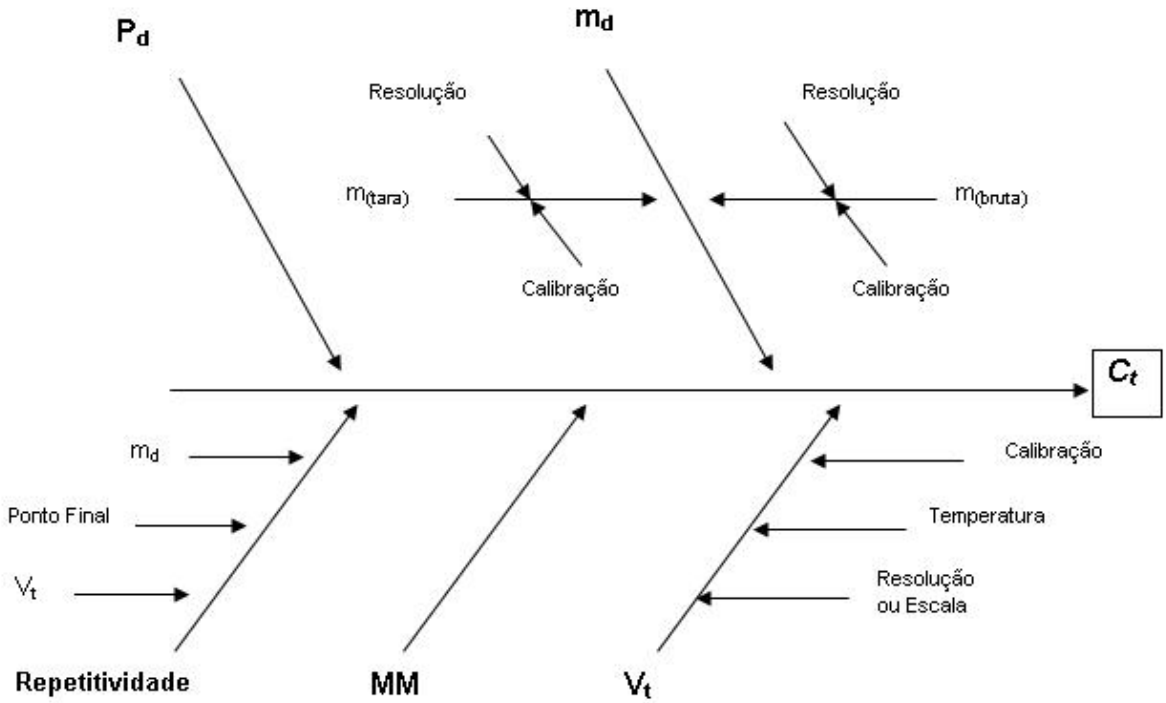


Figura 20. Diagrama causa e efeito para padronização do tiossulfato de sódio

3.4.7.2 Estimativa da incerteza para determinação do índice de iodo no biodiesel

Como forma de auxiliar na identificação das fontes de incerteza, o procedimento descrito para determinação do índice de iodo foi condensado na forma de um fluxograma e é mostrado na Figura 21:

Figura 21. Fluxograma do procedimento de determinação do índice de iodo no biodiesel de palma.

O cálculo utilizado na determinação da concentração do índice de iodo, segundo a Equação 7, foi modificado para incluir o termo da massa molar e o número de elétrons transferidos, resultando na Equação 19, onde *I.I* = Índice de iodo (g I_2 / 100 g amostra); V_t = volume de solução de tiossulfato de sódio necessário para titular a amostra (mL); V_b = volume de solução de tiossulfato de sódio necessário para titular o branco (mL); C_t = concentração da solução de tiossulfato de sódio (N); m_a = massa da amostra (g); MM_I = massa molar do iodo e K = número de elétrons transferidos.

$$I.I = \frac{MM_I \times (V_b - V_t) \times C_t}{k \times m_a} \tag{19}$$

a) *Identificação e análise das fontes de incerteza*

Dentre as variáveis de entrada foram identificadas as seguintes fontes de incerteza: a *concentração de tiossulfato de sódio*, previamente determinada; a *massa da amostra,* pesada com a mesma balança utilizada para padronização do tiossulfato; os *volumes de tiossulfato e branco*, medidos também com as mesmas buretas (manual e automática) usadas na padronização; e *massa molar,* utilizando a tabela IUPAC [30]. As fontes de incerteza e justificativas dessas grandezas seguiram o mesmo raciocínio anterior, adequando somente os respectivos valores ao quantificá-las.

b) *Diagrama de causa e efeito*

O diagrama de causa e efeito foi construído para ilustrar as contribuições de incerteza previamente identificadas, Figura 22, em que I.I = Índice de iodo; V_t = volume de solução de tiossulfato de sódio necessário para titular a amostra; V_b = volume de solução de tiossulfato de sódio necessário para titular o branco; C_t = concentração da solução de tiossulfato de sódio; m_a = massa da amostra de biodiesel; MM_I = massa molar do iodo e K = número de elétrons transferidos.

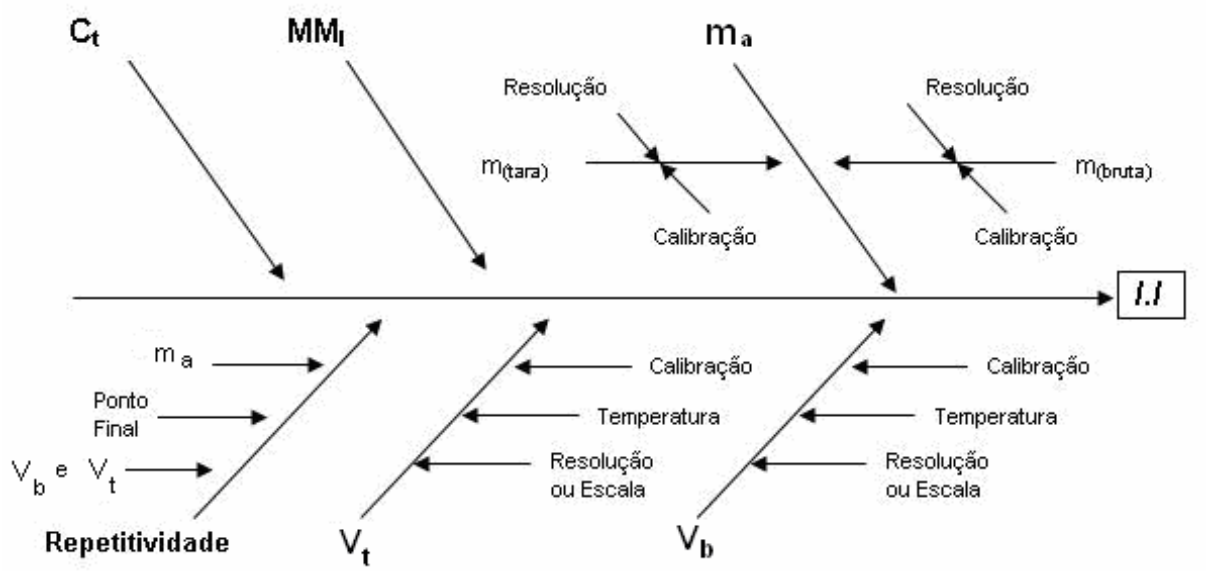


Figura 22. Diagrama de causa e efeito para determinação do índice de iodo em biodiesel de palma.

3.4.7.3 *Quantificação dos componentes de incerteza*

Para a contribuição da incerteza relacionada à repetitividade, incerteza denominada Tipo A, foram utilizados os desvios padrão relativos, ou seja, dividiram-se os desvios padrão experimentais pelas suas respectivas médias.

Para as contribuições da incerteza referentes a outras fontes não provenientes diretamente da repetição dos experimentos, incertezas denominadas Tipo B, de acordo com aplicação, considerou-se a distribuição retangular ou triangular.

3.4.7.4 *Estimativa das incertezas padrão combinada e expandida*

Depois de identificadas as incertezas, foram feitas as padronizações separadamente para cada grandeza de entrada através das distribuições de probabilidade adequadas.

Em seguida, as incertezas padrão foram combinadas através da raiz quadrada do somatório dos quadrados dessas incertezas, dessa forma obtendo-se as incertezas padrão combinadas para cada uma das grandezas.

Os valores obtidos para cada grandeza e suas respectivas incertezas padrão combinadas foram dispostos na planilha de cálculo do Excel e, de acordo com o método *Kragten* [27], foi obtida a estimativa para a obtenção da incerteza combinada do mensurando de interesse.

Para a determinação das incertezas expandidas foram multiplicados os valores de incerteza combinada do mensurando de interesse por um fator de abrangência (k), que é função do grau de liberdade efetivo ($\nu_{efetivo}$) calculado.

Segundo o Guia *Eurachem* [43], quando a incerteza padrão combinada for dominada por uma contribuição com menos de seis graus de liberdade, recomenda-se que k seja igual ao valor bi-caldal de t de *Student*, para o número de graus de liuberdade associados à essa contribuição, conforme resumido na Tabela 10.

Tabela 10. Relação do grau de liberdade com valores de t de *Student* para 95% de confiança

Graus de Liberdade ν	t
1	12,7
2	4,3
3	3,2
4	2,8
5	2,6
6	2,5

Portanto, para as medições do índice de iodo, nas quais foram realizadas em triplicata, ou seja, grau de liberdade igual a dois, as incertezas expandidas foram determinadas com o uso do valor de k = 4,3, para um nível de confiança de 95%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seqüência adotada para discussão dos resultados seguiu a seqüência de execução das atividades, partindo da padronização das soluções titulantes de tiossulfato de sódio que foram utilizadas nas determinações dos índices de iodo das amostras de biodiesel de palma. Por meio dos resultados encontrados avaliou-se o planejamento experimental proposto seguido das estimativas das incertezas das medições de índice de iodo.

4.1 Padronização do tiossulfato de sódio

Verificou-se em todas as normas analisadas que a unidade de concentração utilizada para a padronização do tiossulfato de sódio é a normalidade, que é definida pela razão entre o número de equivalente grama de soluto dissolvido e o volume de solução em litros, contudo essa unidade está em desuso e não é uma unidade adotada pelo *Sistema Internacional de Unidades* (SI) [49].

Segundo o SI, a unidade de quantidade de matéria é o “mol” que é definido como “a quantidade de matéria de um sistema contendo tantas entidades elementares quanto átomos existentes em 0,012 quilogramas (kg) de carbono 12”. Dessa forma a unidade de concentração de acordo com o (SI) seria o mol/kg, ou seja baseada na molalidade, que corresponde ao número de mols de soluto por quilograma de solvente. Outra unidade que também é baseada no mol é a molaridade que corresponde ao numero de moles de soluto por litro de solução.

Portanto, as normas deveriam estar alinhadas ao sistema SI, contudo para o objetivo do presente trabalho, que teve como fundamentos as normas de procedimento em vigor, optou-se por realizar os cálculos utilizando o sistema de equivalentes baseado em normalidade como concentração.

As medições, em duplicata, das quatro determinações da concentração de tiossulfato de sódio estão corrigidas de acordo com os certificados de calibração, e o número de casas decimais, de acordo com os algarismos significativos. As Tabelas 11 e 12 mostram, além das concentrações de tiossulfato de sódio, as medições das

massas de dicromato de potássio e os volumes de tiossulfato de sódio gastos nas titulações até a determinação do ponto final.

Cada medição foi identificada pela técnica utilizada, a letra T, correspondente à medição da concentração do tiossulfato de sódio, seguida da ordem seqüencial de determinação.

No caso das titulações potenciométricas, os resultados das titulações gerados pelo programa Tinet 2.5, acompanhados dos respectivos gráficos, são apresentados no Anexo B.

Tabela 11. Resultados da padronização do tiossulfato de sódio 0,1 N pela técnica colorimétrica

Colorimétrico T-1			
Massa de tiossulfato de sódio (g)	**Massa de dicromato de potássio (g)**	**Volume de tiossulfato de sódio (mL)**	**Concentração da solução de tiossulfato de sódio (N)**
24,9042	0,1971	39,77	0,10
	0,1961	39,47	0,10
Média	**0,1966**	**39,62**	**0,10**
		Desvio padrão relativo (%)	**0,18**

Colorimétrico T-2			
Massa de tiossulfato de sódio (g)	**Massa de dicromato de potássio (g)**	**Volume de tiossulfato de sódio (mL)**	**Concentração da solução de tiossulfato de sódio (N)**
24,9064	0,2033	41,35	0,10
	0,1946	39,63	0,10
Média	**0,1990**	**40,49**	**0,10**
		Desvio padrão relativo (%)	**0,09**

Tabela 12. Resultados da padronização do tiossulfato de sódio 0,1 N pela técnica potenciométrica

Potenciométrico T-1			
Massa de tiossulfato de sódio (g)	Massa de dicromato de potássio (g)	Volume de tiossulfato de sódio (mL)	Concentração da solução de tiossulfato de sódio (N)
24,9000	0,1922	38,825	0,100
	0,1953	39,341	0,101
Média	**0,1938**	**39,083**	**0,100**
		Desvio padrão relativo (%)	**0,200**

Potenciométroco T-2			
Massa de tiossulfato de sódio (g)	Massa de dicromato de potássio (g)	Volume de tiossulfato de sódio (mL)	Concentração da solução de tiossulfato de sódio (N)
24,9056	0,1957	39,686	0,100
	0,1981	39,953	0,101
Média	**0,1969**	**39,819**	**0,100**
		Desvio padrão relativo (%)	**0,390**

4.2 Determinação do índice de iodo

As medições, em triplicata, das oito determinações do índice de iodo estão corrigidas de acordo com os certificados de calibração, e o número de casas decimais, de acordo com os algarismos significativos. Os experimentos foram realizados de acordo com as respectivas variações da técnica de determinação do ponto final da titulação, solvente utilizado e temperatura de armazenamento do meio reacional.

As Tabelas 13 e 14 mostram, além dos índices de iodo, as medições das massas de biodiesel de palma, os volumes de tiossulfato de sódio gastos nas titulações com a amostra e com o branco.

Cada medição foi identificada pelo método seguido pelas letras I.I (índice de iodo), bem como sua ordem seqüencial, as amostras foram identificadas conforme o método, onde a letra “C” representa as medições colorimétricas, “P” as potenciométricas e as medições com branco representadas pela letra “B”.

No caso das determinações potenciométricas, os resultados das titulações gerados pelo programa Tinet 2.5, acompanhados dos respectivos gráficos, são apresentados no Anexo B.

Tabela 13. Resultados das medições do índice de iodo pela técnica colorimétrica

Colorimétrico I.I-1 (Solvente: tetracloreto de carbono, Temperatura: 26 °C)					
Amostra (biodiesel de palma)	**Massa biodiesel de palma (g)**	**Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com biodiesel**	**Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com branco**		**Indice de iodo (g I_2/ 100 g biodiesel)**
C1	0,5474	21,78	B1	48,42	61,60
C2	0,5288	22,42	B2	48,56	62,24
C3	0,5546	21,22	---	---	62,08
Média	**0,5436**	**21,81**		**48,49**	**61,97**
				Desvio padrão relativo (%)	0,54

Colorimétrico I.I-2 (Solvente: tetracloreto de carbono, Temperatura: 37 °C)					
Amostra (biodiesel de palma)	**Massa biodiesel de palma (g)**	**Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com biodiesel**	**Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com branco**		**Indice de iodo (g I_2/ 100 g biodiesel)**
C4	0,5294	21,24	B3	48,13	64,58
C5	0,5222	21,92	B4	47,98	63,81
C6	0,5263	21,94	---	---	63,26
Média	**0,526**	**21,70**		**48,05**	**63,89**
				Desvio padrão relativo (%)	1,03

Colorimétrico I.I-3 (Solvente: ciclohexano / ácido acético, Temperatura: 26 °C)					
Amostra (biodiesel de palma)	**Massa biodiesel de palma (g)**	**Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com biodiesel**	**Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com branco**		**Indice de iodo (g I_2/ 100 g biodiesel)**
C7	0,5473	21,72	B5	48,52	61,73
C8	0,5525	21,60	B6	48,44	61,42
C9	0,5344	22,56	---	---	61,23
Média	**0,5447**	**21,96**		**48,48**	**61,46**
				Desvio padrão relativo (%)	0,41

Colorimétrico I.I-4 (Solvente: ciclohexano / ácido acético, Temperatura: 37 °C)					
Amostra (biodiesel de palma)	Massa biodiesel de palma (g)	Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com biodiesel	Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com branco		Indice de iodo (g I_2/ 100 g biodiesel)
C10	0,5417	21,16	B7	48,20	63,41
C11	0,5254	22,00	B8	48,00	63,34
C12	0,5496	20,90	---	---	63,10
Média	**0,5389**	**21,36**		**48,10**	**63,28**
				Desvio padrão relativo (%)	0,25

Tabela 14. Resultados das medições do índice de iodo pela técnica potenciométrica

Potenciométrico I.I-1 (Solvente: tetracloreto de carbono, Temperatura: 26 °C)					
Amostra (biodiesel de palma)	Massa biodiesel de palma (g)	Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com biodiesel	Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com branco		Indice de iodo (g I_2/ 100 g biodiesel)
P1	0,5047	23,514	B9	48,505	63,169
P2	0,5454	21,477	B10	48,572	63,213
P3	0,5360	21,940	---	---	63,220
Média	**0,5287**	**22,310**		**48,539**	**63,201**
				Desvio padrão relativo (%)	0,044

Potenciométrico I.I-2 (Solvente: tetracloreto de carbono, Temperatura: 37 °C)					
Amostra (biodiesel de palma)	Massa biodiesel de palma (g)	Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com biodiesel	Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com branco		Indice de iodo (g I_2/ 100 g biodiesel)
P4	0,5220	22,504	B11	48,194	62,931
P5	0,5701	20,298	B12	48,384	62,552
P6	0,5315	22,063	---	---	62,862
Média	**0,5412**	**21,622**		**48,289**	**62,782**
				Desvio padrão relativo (%)	0,322

Potenciométrico I.I-3 (Solvente: ciclohexano / ácido acético, Temperatura: 26 °C)					
Amostra (biodiesel de palma)	Massa biodiesel de palma (g)	Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com biodiesel	Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com branco		Indice de iodo (g I_2/ 100 g biodiesel)
P7	0,5434	21,952	B13	48,217	61,799
P8	0,5313	22,531	B14	48,407	61,818
P9	0,5492	21,798	---	---	61,504
Média	**0,5413**	**22,094**		**48,312**	**61,707**
				Desvio padrão relativo (%)	0,285

Potenciométrico I.I-4 (Solvente: ciclohexano / ácido acético, Temperatura: 37 °C)					
Amostra (biodiesel de palma)	**Massa biodiesel de palma (g)**	**Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com biodiesel**	**Volume de tiossulfato de sódio (mL) gasto com branco**		**Indice de iodo (g I_2/ 100 g biodiesel)**
P10	0,5429	21,603	B15	48,488	63,354
P11	0,5628	20,747	B16	48,713	63,052
P12	0,5355	22,056	---	---	63,152
Média	**0,5471**	**21,468**		**48,601**	**63,186**
				Desvio padrão relativo (%)	0,244

4.3 Interpretação do planejamento experimental

Para a interpretação do planejamento experimental foi construída a Tabela 15, denominada matriz de coeficiente de contraste, que associa as médias, das três medições dos índices de iodo, com os respectivos sinais de cada coluna das variáveis, representadas pelos números 1, 2 e 3, bem como suas interações, representadas pelos números 12, 13 e 123. O numero de casas decimais encontra-se de acordo com a exatidão do método utilizado.

Tabela 15. Matriz coeficiente de contraste para o índice de iodo

Ensaios	Efeitos principais			Efeitos de interação				Média do Índice de iodo (g I_2 / 100 g biodiesel)
	1	2	3	12	13	23	123	
1	-	-	-	+	+	+	-	61,97
2	+	-	-	-	-	+	+	63,201
3	-	+	-	-	+	-	+	61,46
4	+	+	-	+	-	-	-	61,707
5	-	-	+	+	-	-	+	63,89
6	+	-	+	-	+	-	-	62,782
7	-	+	+	-	-	+	-	63,28
8	+	+	+	+	+	+	+	63,186
1 = técnica; 2 = solvente; 3 = temperatura de armazanamento do meio reacional								

Com os valores calculados para todos os efeitos e seus erros experimentais, constantes do Anexo C, foi construída a Tabela 16, para que fossem avaliadas quais variáveis teriam influência no resultado do índice de iodo.

Tabela 16. Efeitos principais e de interação entre as variáveis e seus erros experimentais

Média	63 ± 0,07
Efeitos Principais	
1: Método	0,07 ± 0,14
2: Solvente	-0,55 ± 0,14
3: Temperatura	1,20 ± 0,14
Interações de dois fatores	
12	0,01 ± 0,14
13	-0,67 ± 0,14
23	0,45 ± 0,14
Interações de três fatores	
123	0,50 ± 0,14

Pela distribuição *t-Student* foi calculado um intervalo de confiança para os valores dos efeitos de acordo com a Equação 17. Dessa forma, somente foram considerados estatisticamente significativos os efeitos cujas estimativas foram superiores, em valor absoluto, ao produto do erro padrão $s(efeito)$ pelo valor de t_8 da distribuição *t-Student*, com oito graus de liberdade.

$$t_8 \times s(efeito) = 2{,}306 \times 0{,}14 = 0{,}33$$

Conforme observado na Tabela 16, dois efeitos principais, “solvente” e “temperatura”, bem como os efeitos de interação entre o “método e a temperatura” (interação 13), “solvente e a temperatura” (interação 23) e “método, solvente e temperatura” (interação 123) foram considerados significativos.

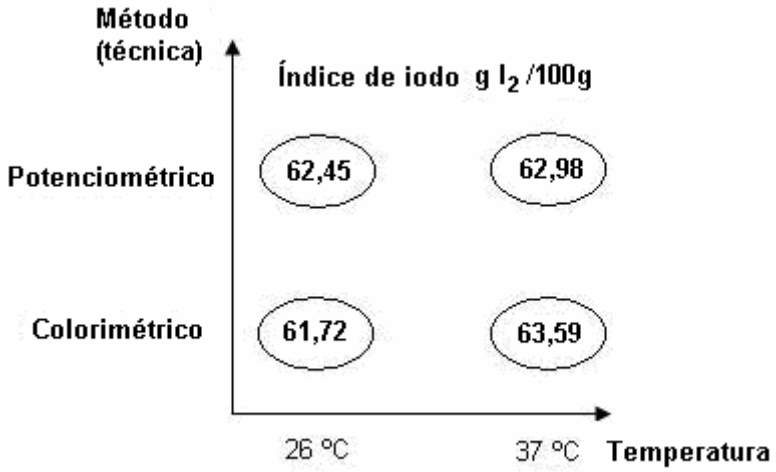
Com a finalidade de se avaliar as tendências dos efetios principais considerados estatisticamente significativos, foram calculadas as médias dos resultados encontrados para cada solvente e temperatura resultando na Tabela 17.

Tabela 17. Médias dos índices de iodo obtidas com diferentes solventes e temperaturas

SOLVENTE	
Tetracloreto de carbono	Ciclohexano / Ac. Acético
62,96 g I_2 /100g	62,41 g I_2 /100g

TEMPERATURA	
26 °C	37 °C
62,08 g I_2 /100g	63,28 g I_2 /100g

Um Procedimento análogo, por meio de cálculo das médias obtidas, foi aplicado aos efeitos de interação, resultando na construção da Figura 23.



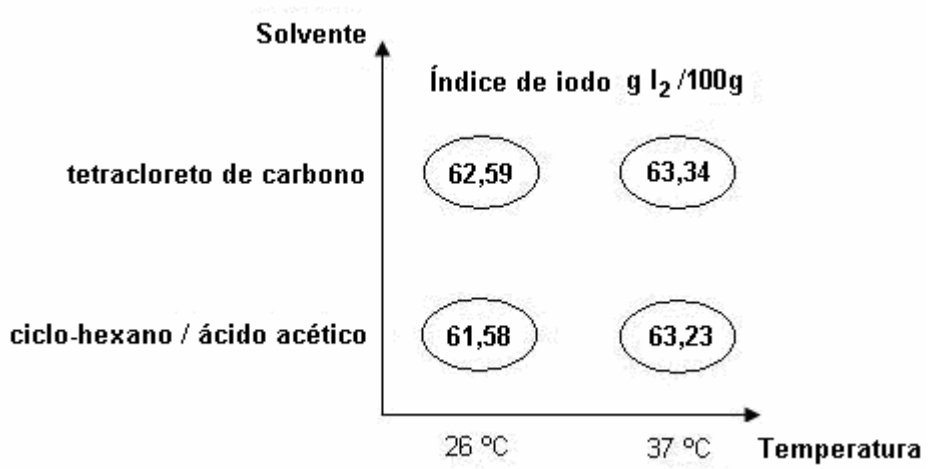


Figura 23. Variação dos índices de iodo para os efeitos de interação.

Em relação aos solventes analisados, estudos mais completos, incluindo comparações interlaboratoriais [21] e realizados com os mesmos solventes utilizados, mostraram diferenças de índice de iodo de até uma unidade e, mesmo assim, foi considerado satisfatório..

O efeito da temperatura, tanto na avaliação do efeito principal quanto dos efeitos de interação método / temperatura e solvente /temperatura indicou uma tendência de aumento dos valores de índice de iodo, portanto estudos relativos a essa variável, incluindo outros níveis de temperatura e aumentando o numero de repetições, devem se realizados objetivando a otimização do experimento.

Com relação à variação do método, não houve diferença estatisticamente significativa, portanto foi confirmado como um indicativo da viabilidade do uso da técnica potenciométrica como método alternativo aos descritos nas normas avaliadas que utilizam a titulação colorimétrica com uso de indicador para a determinação do ponto final.

4.4 Estimativas de incerteza dos resultados das medições

Para a estimativa das incertezas foram avaliados os resultados das medições provenientes dos dois métodos de determinação do índice de iodo realizados nas suas respectivas variações de solvente e temperatura. Os cálculos estão reportados no Anexo D.

Primeiramente foram estimadas as incertezas referentes ao processo de padronização do tiossulfato de sódio e assim obtidas as incertezas da grandeza concentração, cujos valores foram utilizados para a estimativa das incertezas relacionadas as medições das grandezas de interesse de, o índice de iodo. Foi utilizada a metodologia de *Kragten* constante do Eurachem [43].

Para a obtenção das incertezas padrão combinadas para o tiossulfato de sódio, teve-se que associar as incertezas padrão de cada grandeza que influencia diretamente no resultado: pureza do reagente padrão primário de dicromato de potássio, massa do dicromato de potássio, massa molar do dicromato de potássio, volume do tiossulfato de sódio utilizado na titulação e a repetitividade determinada pelo desvio padrão.

As incertezas padrão combinadas de cada uma das determinações realizadas foram calculadas e mostradas nas Tabelas 18 a 21. Nesse caso não foi calculada a incerteza padrão expandida, pois como a concentração é uma das contribuições de incerteza para as medições do índice de iodo, devendo ser utilizada da forma combinada somente.

Tabela 18. Planilha da estimativa de incerteza combinada para a determinação da concentração de tiossulfato de sódio - Colorimétrico T-1

		Rep	m(dic)	V(tios)	P(dic)	MM(dic)
	VALOR	1	0,1966	39,62	0,9930	294,2041
	INCERTEZA	0,0018	0,0002	0,2337	0,0003	0,0008
Rep	1	1,0018	1	1	1	1
m(dic)	0,1966	0,1966	0,1968	0,1966	0,1966	0,1966
V(tios)	39,618	39,618	39,618	39,853746160	39,618	39,618
P(dic)	0,9930	0,9930	0,9930	0,9930	0,9933	0,9930
MM(dic)	294,2041	294,2041	294,2041	294,2041	294,2041	294,204900000
C(tios)	0,100494604	0,100675494	0,100596837	0,09990015	0,100524965	0,100494331
u(y,x_i)		0,000180890	0,000102233	-0,000594454	0,000030361	-0,000000273
u(y)^2, u(y,x_i)^2	3,9747E-07	3,27213E-08	1,04515E-08	3,53376E-07	9,21785E-10	7,46734E-14
u(C(tios))	**0,0006**					

Rep = repetitividade; m(dic) = massa de dicromato de potássio (g); V(tios) = volume de tiossulfato de sódio (mL); P(dic) = pureza de dicromato de potássio; MM(dic) = massa molar do dicromato de potássio (g/mol).

u(y , x_i) = diferença dos valores de y calculados utilizando as incertezas da variável em análise (mantendo os outros valores inalterados) e o valor de y calculado sem qualquer contribuição de incerteza; u(y) = incerteza padrão em y; u(C(tios)) = incerteza combinada da concentração de tiossulfato de sídio.

Tabela 19. Planilha da estimativa de incerteza combinada para a determinação da concentração de tiossulfato de sódio - Colorimétrico T-2

		Rep	m(dic)	V(tios)	P(dic)	MM(dic)
	VALOR	1	0,1990	40,49	0,9930	294,2041
	INCERTEZA	0,0009	0,0002	0,1107	0,0003	0,0008
Rep	1	1,0009	1	1	1	1
m(dic)	0,1990	0,1990	0,1992	0,1990	0,1990	0,1990
V(tios)	40,488	40,488	40,488	40,600700000	40,488	40,488
P(dic)	0,9930	0,9930	0,9930	0,9930	0,9933	0,9930
MM(dic)	294,2041	294,2041	294,2041	294,2041	294,2041	294,204900000
C(tios)	0,099535621	0,099625203	0,099635657	0,099259329	0,099565692	0,099535350
u(y,x_i)		0,000089582	0,000100036	-0,000276292	0,000030071	-0,000000271
u(y)^2, u(y,x_i)^2	9,52739E-08	8,02495E-09	1,00072E-08	7,63375E-08	9,04276E-10	7,3255E-14
u(C(tios))	**0,0003**					

Rep = repetitividade; m(dic) = massa de dicromato de potássio (g); V(tios) = volume de tiossulfato de sódio (mL); P(dic) = pureza de dicromato de potássio; MM(dic) = massa molar do dicromato de potássio (g/mol).

u(y , x_i) = diferença dos valores de y calculados utilizando as incertezas da variável em análise (mantendo os outros valores inalterados) e o valor de y calculado sem qualquer contribuição de incerteza; u(y) = incerteza padrão em y; u(C(tios)) = incerteza combinada da concentração de tiossulfato de sídio.

Tabela 20. Planilha da estimativa de incerteza combinada para a determinação da concentração de tiossulfato de sódio - Potenciométrico T-1

		Rep	m(dic)	V(tios)	P(dic)	MM(dic)
	VALOR	1	0,1938	39,083	0,9930	294,2041
	INCERTEZA	0,0020	0,0002	0,1821	0,00029	0,0008
Rep	1	1,002	1	1	1	1
m(dic)	0,1938	0,1938	0,194	0,1938	0,1938	0,1938
V(tios)	39,0829	39,0829	39,0829	39,265100000	39,0829	39,0829
P(dic)	0,9930	0,9930	0,9930	0,9930	0,9933	0,9930
MM(dic)	294,2041	294,2041	294,2041	294,2041	294,2041	294,204900000
C(tios)	0,100419665	0,100620505	0,100523298	0,099953693	0,100448992	0,100419392
$u(y,x_i)$		0,000200839	0,000103632	-0,000465973	0,000029327	-0,000000273
$u(y)^2$, $u(y,x_i)^2$	2,69067E-07	4,03364E-08	1,07396E-08	2,17131E-07	8,60072E-10	7,4562E-14
u(C(tios))	**0,0005**					

Rep = repetitividade; m(dic) = massa de dicromato de potássio (g); V(tios) = volume de tiossulfato de sódio (mL); P(dic) = pureza de dicromato de potássio; MM(dic) = massa molar do dicromato de potássio (g/mol).

$u(y, x_i)$ = diferença dos valores de y calculados utilizando as incertezas da variável em análise (mantendo os outros valores inalterados) e o valor de y calculado sem qualquer contribuição de incerteza; u(y) = incerteza padrão em y; u(C(tios)) = incerteza combinada da concentração de tiossulfato de sídio.

Tabela 21. Planilha da estimativa de incerteza combinada para a determinação da concentração de tiossulfato de sódio - Potenciométrico T-2

		Rep	m(dic)	V(tios)	P(dic)	MM(dic)
	VALOR	1	0,1969	39,819	0,9930	294,2041
	INCERTEZA	0,0039	0,0002	0,1178	0,0003	0,0008
Rep	1	1,0039	1	1	1	1
m(dic)	0,1969	0,1969	0,1971	0,1969	0,1969	0,1969
V(tios)	39,8193	39,8193	39,8193	39,936800000	39,8193	39,8193
P(dic)	0,9930	0,9930	0,9930	0,9930	0,9933	0,9930
MM(dic)	294,2041	294,2041	294,2041	294,2041	294,2041	294,204900000
C(tios)	0,100139144	0,100529686	0,100240859	0,099844519	0,100169397	0,100138871
$u(y,x_i)$		0,000390543	0,000101716	-0,000294624	0,000030254	-0,000000272
$u(y)^2$, $u(y,x_i)^2$	2,50588E-07	1,52524E-07	1,03461E-08	8,68034E-08	9,15275E-10	7,4146E-14
u(C(tios))	**0,0005**					

Rep = repetitividade; m(dic) = massa de dicromato de potássio (g); V(tios) = volume de tiossulfato de sódio (mL); P(dic) = pureza de dicromato de potássio; MM(dic) = massa molar do dicromato de potássio (g/mol).

$u(y, x_i)$ = diferença dos valores de y calculados utilizando as incertezas da variável em análise (mantendo os outros valores inalterados) e o valor de y calculado sem qualquer contribuição de incerteza; u(y) = incerteza padrão em y; u(C(tios)) = incerteza combinada da concentração de tiossulfato de sídio.

Com a análise de cada contribuição de incerteza, observado por meio dos valores de $u(y,x_i)$, verificou-se que, em todas as determinações da concentração de tiossulfato de sódio, os maiores valores encontrados foram provenientes da grandeza volume. O fato da contribuição do volume ter sido mais significativo está relacionado com a combinação de quatro diferentes fontes de incerteza padrão associados à essa grandeza.

Os resultados de incerteza padrão combinada representados por $u(C_{(tioss)})$ foram próximos para as técnicas colorimétrica e potenciométrica utilizadas, portanto, considerando o número de repetições em duplicata, essas técnicas apresentaram resultados considerados equivalentes em termos de incerteza de medição para a padronização do tiossulfato de sódio.

Para a obtenção das incertezas padrão, combinadas e expandidas, referente ao índice de iodo, teve-se que associar as incertezas padrão de cada grandeza que influencia diretamente no resultado: massa da amostra de biodiesel, massa molar do iodo molecular, volume do tiossulfato de sódio utilizado na titulação com biodiesel, volume do tiossulfato de sódio utilizado na titulação com branco, a concentração da solução de tiossulfato de sódio e a repetitividade determinada através do desvio padrão relativo.

As incertezas padrão combinadas de cada uma das determinações realizadas, bem como as incertezas expandidas foram calculadas e descritas nas Tabelas 22 a 29. Para o cálculo da incerteza expandida foi considerando *k* = 4,3 de acordo com a Tabela 10, para 95 % de confiança.

Tabela 22. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Colorimétrico I.I -1

		Rep	m(a)	V(a)	V(b)	MM(I_2)	C(tios)
	VALOR	1	0,5436	21,81	48,49	253,8089	0,10
	INCERTEZA	0,0054	0,0002	0,0412	0,2061	0,0003	0,0003
Rep	1	1,0054	1	1	1	1	1
m(a)	0,5436	0,5436	0,543800	0,5436	0,5436	0,5436	0,5436
V(tios)	21,810	21,810	21,810	21,8512000	21,810	21,810	21,810
V(b)	48,487	48,487	48,487	48,487	48,69610	48,487	48,487
MM(I_2)	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80920	253,80894
C(tios)	0,09953	0,09953	0,09953	0,09953	0,09953	0,09953	0,1003
I.I	61,985265	62,319986	61,962468	61,889535	62,471119	61,985329	62,464806
u(y,x_i)		0,334720	-0,022797082	-0,095730139	0,485853693	6,34972E-05	0,479540383
u(y)^2, u(y,x_i)^2	0,587734529	0,112037768	0,000519707	0,00916426	0,236053811	4,0319E-09	0,229958979
u(I.I)	**0,7666**						
U(I.I)	**3,30**						

I.I = (61,97 ± 3,30) g I_2 / 100g biodiesel

Rep = repetitividade; m(a) = massa da amostra de biodiesel de palma (g); V(a) = volume de tiossulfato de sódio gasto com a amostra (mL); V(b) = volume de tiossulfato de sódio gasto com o branco (mL); MM (I_2) = massa molar do iodo (g/mol); C(tios) = concentração de tiossulfato de sódio (N).

u (y , x_i) = diferença dos valores de y calculados utilizando as incertezas da variável em análise (mantendo os outros valores inalterados) e o valor de y calculado sem qualquer contribuição de incerteza; u (y) = incerteza padrão em y; u (I.I) = incerteza combinada do índice de iodo; U (I.I) = incerteza expandida do índice de iodo.

Tabela 23. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Colorimétrico I.I -2

		Rep	m(a)	V(a)	V(b)	MM(I_2)	C(tios)
	VALOR	1	0,5260	21,70	48,05	253,8089	0,10
	INCERTEZA	0,0103	0,0002	0,0299	0,1362	0,0003	0,0006
Rep	1	1,0103	1	1	1	1	1
m(a)	0,5260	0,5260	0,526200	0,5260	0,5260	0,5260	0,5260
V(tios)	21,703	21,703	21,703	21,7299000	21,703	21,703	21,703
V(b)	48,052	48,052	48,052	48,052	48,18620	48,052	48,052
MM(I_2)	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80920	253,80894
C(tios)	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,1006
I.I	63,881949	64,539933	63,857669	63,816731	64,207311	63,882015	63,951877
u(y,x_i)		0,657984077	-0,024280482	-0,065217824	0,325361782	0,000065440	0,069927499
u(y)^2, u(y,x_i)^2	0,5485361	0,432943046	0,000589542	0,004253365	0,105860289	4,28242E-09	0,004889855
u(I.I)	**0,7406**						
U(I.I)	**3,18**						

I.I = (63,88 ± 3,18) g I_2 / 100g biodiesel

Rep = repetitividade; m(a) = massa da amostra de biodiesel de palma (g); V(a) = volume de tiossulfato de sódio gasto com a amostra (mL); V(b) = volume de tiossulfato de sódio gasto com o branco (mL); MM (I_2) = massa molar do iodo (g/mol); C(tios) = concentração de tiossulfato de sódio (N).

u (y , x_i) = diferença dos valores de y calculados utilizando as incertezas da variável em análise (mantendo os outros valores inalterados) e o valor de y calculado sem qualquer contribuição de incerteza; u (y) = incerteza padrão em y; u (I.I) = incerteza combinada do índice de iodo; U (I.I) = incerteza expandida do índice de iodo.

Tabela 24. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Colorimétrico I.I -3

		Rep	m(a)	V(a)	V(b)	MM(I_2)	C(tios)
	VALOR	1	0,5447	21,96	48,48	253,8089	0,10
	INCERTEZA	0,0041	0,0002	0,0412	0,2061	0,0003	0,0003
Rep	1	1,0041	1	1	1	1	1
m(a)	0,5447	0,5447	0,544900	0,5447	0,5447	0,5447	0,5447
V(tios)	21,963	21,963	21,963	22,0012000	21,963	21,963	21,963
V(b)	48,477	48,477	48,477	48,477	48,68610	48,477	48,477
MM(I_2)	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80920	253,80894
C(tios)	0,09953	0,09953	0,09953	0,09953	0,09953	0,09953	0,1003
I.I	61,482115	61,734192	61,459549	61,393535	61,966988	61,482178	61,957763
u(y,x_i)		0,252076672	-0,022566385	-0,088580252	0,484872531	0,000062982	0,475647832
u(y)^2, u(y,x_i)^2	0,533240587	0,063542649	0,000509242	0,007846461	0,235101371	3,96671E-09	0,22624086
u(I.I)	**0,7302**						
U(I.I)	**3,14**						

I.I = (61,48 ± 3,14) g I_2 / 100g biodiesel

Rep = repetitividade; m(a) = massa da amostra de biodiesel de palma (g); V(a) = volume de tiossulfato de sódio gasto com a amostra (mL); V(b) = volume de tiossulfato de sódio gasto com o branco (mL); MM (I_2) = massa molar do iodo (g/mol); C(tios) = concentração de tiossulfato de sódio (N).

u (y , x_i) = diferença dos valores de y calculados utilizando as incertezas da variável em análise (mantendo os outros valores inalterados) e o valor de y calculado sem qualquer contribuição de incerteza; u (y) = incerteza padrão em y; u (I.I) = incerteza combinada do índice de iodo; U (I.I) = incerteza expandida do índice de iodo.

Tabela 25. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Colorimétrico I.I -4

		Rep	m(a)	V(a)	V(b)	MM(I_2)	C(tios)
	VALOR	1	0,5489	21,36	48,10	253,8089	0,10
	INCERTEZA	0,0025	0,0002	0,0299	0,1362	0,0003	0,0006
Rep	1	1,0025	1	1	1	1	1
m(a)	0,5489	0,5489	0,549100	0,5489	0,5489	0,5489	0,5489
V(tios)	21,356	21,356	21,356	21,3899000	21,356	21,356	21,356
V(b)	48,097	48,097	48,097	48,097	48,23620	48,097	48,097
MM(I_2)	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80920	253,80894
C(tios)	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,1006
I.I	62,127543	62,282862	62,104914	62,048783	62,450947	62,127607	62,195550
u(y,x_i)		0,155318858	-0,022628863	-0,078760095	0,323404285	0,000063643	0,068007063
u(y)^2, u(y,x_i)^2	0,140054462	0,024123948	0,000512065	0,006203153	0,104590332	4,05043E-09	0,004624961
u(I.I)	**0,3742**						
U(I.I)	**1,61**						

I.I = (62,127 ± 1,61) g I_2 / 100g biodiesel

Rep = repetitividade; m(a) = massa da amostra de biodiesel de palma (g); V(a) = volume de tiossulfato de sódio gasto com a amostra (mL); V(b) = volume de tiossulfato de sódio gasto com o branco (mL); MM (I_2) = massa molar do iodo (g/mol); C(tios) = concentração de tiossulfato de sódio (N).

u (y , x_i) = diferença dos valores de y calculados utilizando as incertezas da variável em análise (mantendo os outros valores inalterados) e o valor de y calculado sem qualquer contribuição de incerteza; u (y) = incerteza padrão em y; u (I.I) = incerteza combinada do índice de iodo; U (I.I) = incerteza expandida do índice de iodo.

Tabela 26. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Potenciométrico I.I -1

		Rep	m(a)	V(a)	V(b)	MM(I_2)	C(tios)
	VALOR	1	0,5287	22,310	48,539	253,8089	0,100
	INCERTEZA	0,0004	0,0002	0,0180	0,0541	0,0003	0,0005
Rep	1	1,0004	1	1	1	1	1
m(a)	0,5287	0,5287	0,528900	0,5287	0,5287	0,5287	0,5287
V(tios)	22,3103	22,3103	22,3103	22,3280000	22,3103	22,3103	22,3103
V(b)	48,5387	48,5387	48,5387	48,5387	48,59310	48,5387	48,5387
MM(I_2)	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80920	253,80894
C(tios)	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,1005
I.I	63,264817	63,290123	63,240893	63,222123	63,396033	63,264881	63,271112
u(y,x_i)		0,025305927	-0,023923168	-0,042693693	0,131216774	0,000064808	0,006295633
u(y)^2, u(y,x_i)^2	0,02029294	0,00064039	0,000572318	0,001822751	0,017217842	4,20008E-09	3,9635E-05
u(I.I)	**0,1425**						
U(I.I)	**0,613**						

I.I = (63,264 ± 0,613) g I_2 / 100g biodiesel

Rep = repetitividade; m(a) = massa da amostra de biodiesel de palma (g); V(a) = volume de tiossulfato de sódio gasto com a amostra (mL); V(b) = volume de tiossulfato de sódio gasto com o branco (mL); MM (I_2) = massa molar do iodo (g/mol); C(tios) = concentração de tiossulfato de sódio (N).

u (y , x_i) = diferença dos valores de y calculados utilizando as incertezas da variável em análise (mantendo os outros valores inalterados) e o valor de y calculado sem qualquer contribuição de incerteza; u (y) = incerteza padrão em y; u (I.I) = incerteza combinada do índice de iodo; U (I.I) = incerteza expandida do índice de iodo.

Tabela 27. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Potenciométrico I.I -2

		Rep	m(a)	V(a)	V(b)	MM(I_2)	C(tios)
	VALOR	1	0,5412	21,622	48,289	253,8089	0,100
	INCERTEZA	0,0032	0,0002	0,0173	0,1079	0,0003	0,0005
Rep	1	1,0032	1	1	1	1	1
m(a)	0,5412	0,5412	0,541400	0,5412	0,5412	0,5412	0,5412
V(tios)	21,6217	21,6217	21,6217	21,6393000	21,6217	21,6217	21,6217
V(b)	48,2892	48,2892	48,2892	48,2892	48,39690	48,2892	48,2892
MM(I_2)	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80920	253,80894
C(tios)	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,1005
I.I	62,838279	63,039361	62,815066	62,796807	63,092059	62,838343	62,844532
u(y,x_i)		0,201082493	-0,023213254	-0,041471968	0,253780168	0,000064371	0,006253187
u(y)^2, u(y,x_i)^2	0,107136429	0,040434169	0,000538855	0,001719924	0,064404374	4,14363E-09	3,91024E-05
u(I.I)	**0,3273**						
U(I.I)	**1,407**						

I.I = (62,838 ± 1,407) g I_2 / 100g biodiesel

Rep = repetitividade; m(a) = massa da amostra de biodiesel de palma (g); V(a) = volume de tiossulfato de sódio gasto com a amostra (mL); V(b) = volume de tiossulfato de sódio gasto com o branco (mL); MM (I_2) = massa molar do iodo (g/mol); C(tios) = concentração de tiossulfato de sódio (N).

u (y , x_i) = diferença dos valores de y calculados utilizando as incertezas da variável em análise (mantendo os outros valores inalterados) e o valor de y calculado sem qualquer contribuição de incerteza; u (y) = incerteza padrão em y; u (I.I) = incerteza combinada do índice de iodo; U (I.I) = incerteza expandida do índice de iodo.

Tabela 28. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Potenciométrico I.I -3

		Rep	m(a)	V(a)	V(b)	MM(I_2)	C(tios)
	VALOR	1	0,5413	22,094	48,312	253,8089	0,100
	INCERTEZA	0,0028	0,0002	0,0185	0,1165	0,0003	0,0005
Rep	1	1,0028	1	1	1	1	1
m(a)	0,5413	0,5413	0,541500	0,5413	0,5413	0,5413	0,5413
V(tios)	22,0939	22,0939	22,0939	22,1125000	22,0939	22,0939	22,0939
V(b)	48,3122	48,3122	48,3122	48,3122	48,42850	48,3122	48,3122
MM(I_2)	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80920	253,80894
C(tios)	0,10039	0,10039	0,10039	0,10039	0,10039	0,10039	0,1005
I.I	61,706921	61,879700	61,684130	61,663144	61,980642	61,706984	61,774535
u(y,x_i)		0,172779378	-0,022791106	-0,043776626	0,273721595	0,000063212	0,067613919
u(y)^2, u(y,x_i)^2	0,111783698	0,029852714	0,000519435	0,001916393	0,074923511	3,99577E-09	0,004571642
u(I.I)	**0,3343**						
U(I.I)	**1,438**						

I.I = (61,706 ± 1,438) g I_2 / 100g biodiesel

Rep = repetitividade; m(a) = massa da amostra de biodiesel de palma (g); V(a) = volume de tiossulfato de sódio gasto com a amostra (mL); V(b) = volume de tiossulfato de sódio gasto com o branco (mL); MM (I_2) = massa molar do iodo (g/mol); C(tios) = concentração de tiossulfato de sódio (N).

u (y , x_i) = diferença dos valores de y calculados utilizando as incertezas da variável em análise (mantendo os outros valores inalterados) e o valor de y calculado sem qualquer contribuição de incerteza; u (y) = incerteza padrão em y; u (I.I) = incerteza combinada do índice de iodo; U (I.I) = incerteza expandida do índice de iodo.

Tabela 29. Planilha da estimativa de incerteza expandida para a determinação do índice de iodo - Potenciométrico I.I -4

		Rep	m(a)	V(a)	V(b)	MM(I_2)	C(tios)
VALOR		1	0,5471	21,468	48,601	253,8089	0,100
INCERTEZA		0,0025	0,0002	0,0173	0,1079	0,0003	0,0005
Rep	1	1,0025	1	1	1	1	1
m(a)	0,5471	0,5471	0,547300	0,5471	0,5471	0,5471	0,5471
V(tios)	21,4683	21,4683	21,4683	21,4853000	21,4683	21,4683	21,4683
V(b)	48,6006	48,6006	48,6006	48,6006	48,70890	48,6006	48,6006
MM(I_2)	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80894	253,80920	253,80894
C(tios)	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,10049	0,1005
I.I	63,244048	63,402158	63,220937	63,204422	63,496490	63,244113	63,250342
u(y,x_i)		0,158110121	-0,023111291	-0,039626159	0,252441939	0,000064787	0,006293566
u(y)^2, u(y,x_i)^2	0,09086972	0,02499881	0,000534132	0,001570232	0,063726933	4,19732E-09	3,9609E-05
u(I.I)	**0,3014**						
U(I.I)	**1,296**						

I.I = (63,244 ± 1,296) g I_2 / 100g biodiesel

Rep = repetitividade; m(a) = massa da amostra de biodiesel de palma (g); V(a) = volume de tiossulfato de sódio gasto com a amostra (mL); V(b) = volume de tiossulfato de sódio gasto com o branco (mL); MM (I_2) = massa molar do iodo (g/mol); C(tios) = concentração de tiossulfato de sódio (N).

u (y , x_i) = diferença dos valores de y calculados utilizando as incertezas da variável em análise (mantendo os outros valores inalterados) e o valor de y calculado sem qualquer contribuição de incerteza; u (y) = incerteza padrão em y; u (I.I) = incerteza combinada do índice de iodo; U (I.I) = incerteza expandida do índice de iodo.

Para melhor avaliação dos resultados, foi construída a Tabela 30, que resume os resultados dos índices de iodo e suas incertezas expandidas de acordo com as técnicas de determinação do ponto final da titulação utilizadas e as variações das condições de ensaio.

Tabela 30. Resultados dos índices de iodo e suas incertezas expandidas

Variação do solvente e da temperatura de armazenamento do meio reacional	**Técnica de determinação do ponto final**	
	Colorimétrica	*Potenciométrica*
	g I_2 / 100 g biodiesel	
Tetracloreto, 26ºC	**61,97 ± 3,30**	**63,264 ± 0,613**
Tetracloreto, 37ºC	**63,88 ± 3,18**	**62,838 ± 1,407**
Ciclohexano / Ácido acético, 26ºC	**61,48 ± 3,14**	**61,706 ± 1,438**
Ciclohexano / Ácido acético, 37ºC	**62,12 ± 1,61**	**63,244 ± 1,296**

A técnica potenciométrica mostrou ser a mais exata, visto que os resultados são apresentados com maior número de algarismos significativos. Essa diferença se deve a utilização da bureta automática, que fornece resultados com maiores números de casas decimais.

Considerando todos os resultados obtidos, nota-se que todas as incertezas referentes às medições potenciométricas apresentaram valores menores em relação às medições colorimétricas. De maneira análoga, pôde ser observado comparando as medições realizadas nas mesmas condições de solvente e temperatura de armazenamento do meio reacional, por exemplo, quando utilizado o solvente tetracloreto de carbono e temperatura de 37 ºC, o valor da incerteza foi de 3,30 para a técnica colorimétrica e 0,613 para potenciométrica.

O índice de iodo é uma especificação do biodiesel que, até a presente data, não possui um valor máximo estipulado pela legislação brasileira, contudo, na Europa esse valor é de 120 g I_2 / 100 g de biodiesel. Para poder exemplificar o que a qualidade da medição pode significar na prática, pode se supor que o limite máximo estabelecido seja de 65,00 g I_2 / 100 g, e a avaliação do biodiesel foi realizada nas condições de solvente tetracloreto de carbono e temperatura de 37 ºC. De acordo com a tabela 31X, teríamos aprovação nas duas situações, ou seja, 63,88 e 62,838 g I_2 / 100 g para a técnica colorimétrica e potenciométrica respectivamente. Porém, conhecendo-se as incertezas, os valores verdadeiros estão compreendidos entre 60,70 - 67,06 g I_2 / 100 g, para a técnica colorimétrica e 61,431 - 64,245 g I_2 / 100 g a técnica potenciométrica. Dessa forma, podería ser aprovando um biodiesel com até 2,06 g I_2 / 100 g acima do limite especificado ao ser utilizanda a técnica colorimétrica, o que não ocorreria para a medição realizada pela técnica potenciométrica.

Portanto, pôde-se atribuir uma maior qualidade das medições do índice de iodo obtida pela técnica potenciométrica por apresentarem maior exatidão e as menores incertezas em todas as condições de variáveis avaliadas e descritas nas normas consultadas podendo, dessa maneira, ser considerada não somente como uma técnica alternativa à técnica colorimétrica, como também uma técnica oficial.

Para se avaliar a significância de cada contribuição de incerteza padrão e saber o quanto efetivamente cada uma influencia na incerteza padrão combinada usou-se nesse trabalho uma forma gráfica de visualização, denominada histograma, conforme apresentadas nas Figuras 24 e 25, para cada medição realizada, cujos valores foram retirados do termo *u(y,xi)* presentes nas Tabelas 24 a 31.

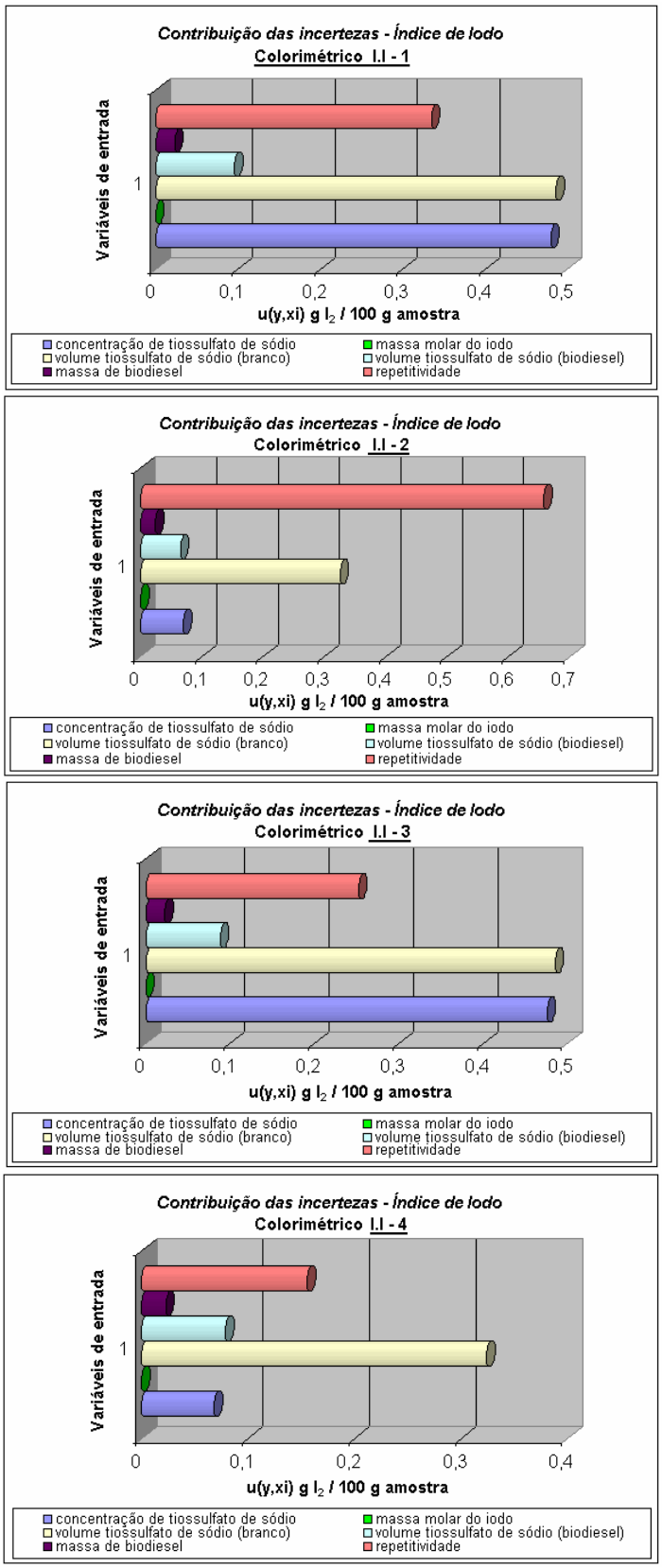


Figura 24. Histogramas para identificação das contribuições das incertezas para a determinação do índice de iodo referente ao método colorimétrico.

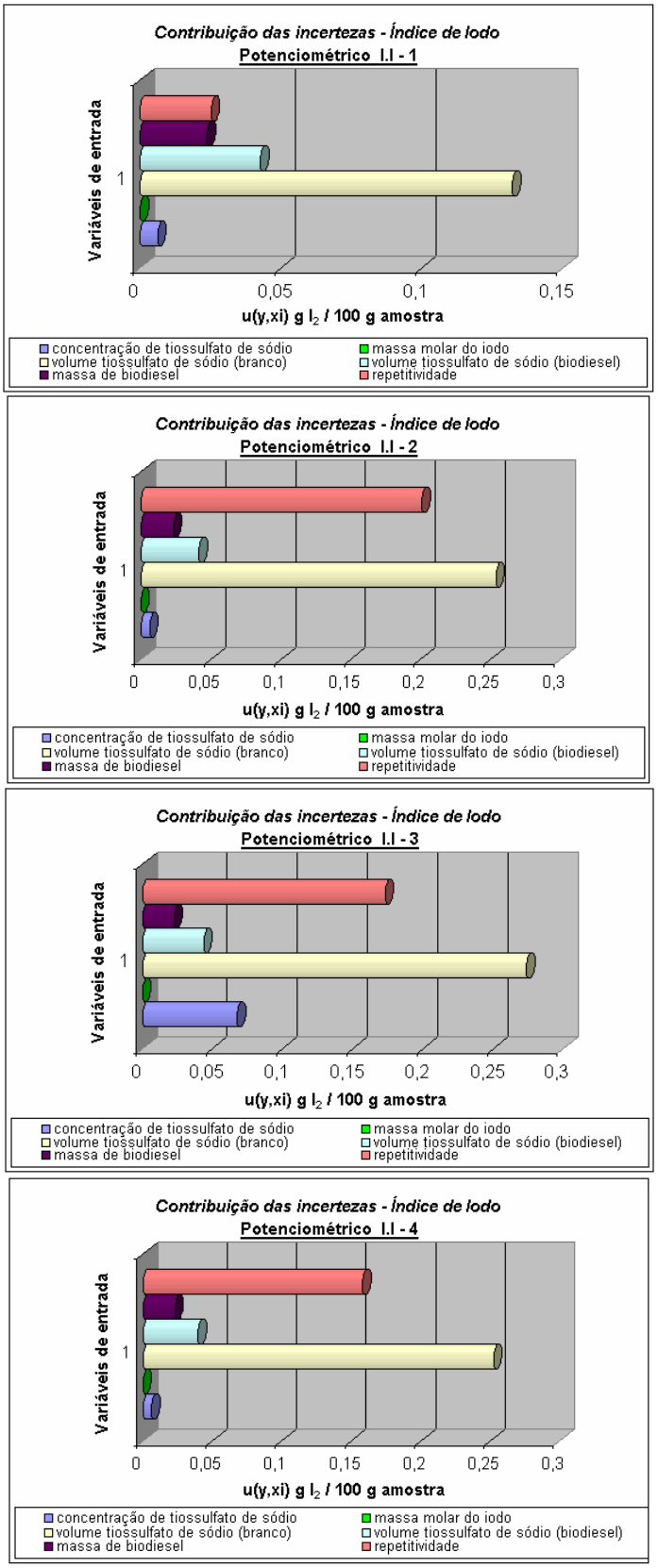


Figura 25. Histogramas para identificação das contribuições das incertezas para a determinação do índice de iodo referente ao método potenciométrico.

De forma geral, todos os gráficos mostram que as contribuições das massas molares do iodo foram muito menores que todas as outras fontes de incerteza. A contribuição da massa permaneceu relativamente próxima em todos os casos estudados.

Comparando as duas figuras, verificou-se que as contribuições de repetitividade, de uma forma geral, foram menores para a técnica potenciométrica. Os menores valores de repetitividade estão associados aos menores valores de desvios padrão calculados, portanto conferindo à técnica potenciométrica uma maior precisão quanto as medições do índice de iodo.

A contribuição da concentração de tiossulfato de sódio foi bem mais representativa nas medições obtidas pelo método colorimétrico, o que demonstra a importância do processo de padronização quanto a técnica escolhida para a determinação do ponto final da titulação, bem como a necessidade do uso de material padrão de elevada pureza.

Pela observação dos gráficos referentes à técnica colorimétrica, constantes na Figura 27X, observou-se que as contribuições de incerteza mais significativas se alternaram entre a repetitividade, o volume do branco, e a concentração de tiossulfato de sódio. Para as medições potenciométricas, constantes na Figura 28X, as contribuições de maior significância foram o volume do branco seguido da repetitividade.

A contribuição do volume do branco foi a que se mostrou mais significativa na maioria dos gráficos. Essa maior significância pôde ser atribuída ao fato dos volumes de solução de tiossulfato de sódio, necessários para a titulação dos brancos, terem sido maiores que a capacidade volumétrica das buretas utilizadas.Dessa maneira houve a necessidade de sucessivos enchimentos das buretas, por exemplo, para um volume necessário de 40 mL de titulante, pela técnica colorimétrica houve a necessidade de quatro enchimentos consecutivos (uso da bureta de 10 mL) e para a técnica potencimetrica, dois enchimentos (bureta de 20 mL), consequentemente cada incerteza padrão associada ao volume foi multiplicada por quatro e por dois respectivamente.

A grandeza volume foi a que apresentou mais incertezas associadas, porém que podem ser minimizadas com algumas medidas de controle, tais como: a temperatura de medição sendo a mais próxima possível da calibração da bureta, o volume da bureta ser coerente com o volume gasto de titulante e a técnica de detecção do ponto final ser a mais exato e precisa possível.

5 CONCLUSÃO

A medição do índice de iodo em matriz de biodiesel B100 foi avaliada em duas técnicas de determinação do ponto final da titulação, a colorimétrica e potenciométrica, variando o solvente utilizado para dissolução do biodiesel e a temperatura de armazenamento do meio reacional. Por meio de um planejamento experimental, foi verificado a significância das referidas variáveis analisadas e pela estimativa das incertezas das medições, foi verificado a qualidade dos resultados obtidos.

Conforme avaliação das normas de procedimento de determinação do índice de iodo [32-39] utilizadas como referência para a realização dos ensaios, foi observada a utilização da normalidade como unidade de concentração da solução de tiossulfato de sódio. A normalidade, além de ser uma unidade não contemplada no Sistema Internacional de Unidades (SI), não vem sendo mais utilizada para expressar a concentração das soluções. Dessa forma, a unidade apropriada para concentração das soluções deve ser derivada da quantidade de matéria, o mol, ou seja, a molalidade, que corresponde ao número de mols de soluto por quilograma de solvente ou a molaridade que corresponde ao número de moles de soluto por litro de solução.

Conforme resultado do planejamento experimental, as técnicas, colorimétrica e potenciométrica, de determinação do ponto final da titulação não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre elas, portanto os resultados gerados pela potenciometria estariam em concordância com os resultados gerados pelos métodos oficiais descritos nas normas [32-39] que utilizam a técnica colorimétrica. Tanto a avaliação dos solventes utilizados na dissolução do biodiesel, tetracloreto de carbono e ciclo-hexano / ácido acético (1:1), quanto das temperaturas de armazenamento do meio reacional, 26 ºC e 37 ºC, apresentaram diferenças estatisticamente significativas, portanto apresentando indícios da influência dessas variáveis nas determinações do índice de iodo. Quanto à influência da temperatura observou-se ainda uma tendência de aumento dos valores do índice de iodo nas determinações em 37 ºC, portanto se faz necessário um estudo com maior variação de temperatura para se avaliar sua influência

A técnica potenciométrica apresentou maior exatidão dos resultados, ou seja, maior número de algarismos significativos, portanto índice de iodo com três casas decimais (ex: 63,264), enquanto que pela técnica colorimétrica, com duas casas decimais (ex: 61,97). Melhor precisão também foi atribuída à técnica potenciométrica, o que pôde ser verificado por meio do cálculo dos desvios padrão, com repetições em triplicata, encontrando um intervalo de 0,04% a 0,32%, enquanto os obtidos pela técnica colorimétrica, de 0,25 % à 1,03 %.

A análise das incertezas das medições do índice de iodo mostrou que a técnica potenciométrica apresentou melhor qualidade de seus resultados, visto que obtiveram as menores incertezas (entre 0,613 g I_2 / 100 g e 1,438 g I_2 / 100 g), em comparação com os resultados obtidos pela técnica colorimétrica (entre 1,61 g I_2 / 100 g e 3,30 g I_2 / 100 g). Dentre as fontes de incertezas estimadas, as que foram mais representativas para esses resultados foram: a concentração de tiossulfato de sódio, cuja incerteza foi estimada utilizando variáveis provenientes do processo de padronização, a repetitividade, determinada experimentalmente por meio dos desvios padrão e o volume de tiossulfato de sódio utilizado na titulação, principalmente com a determinação do branco, que necessitou de maior volume para detecção do ponto final.

A técnica colorimétrica mostrou algumas desvantagens, limitações e dificuldades frente a técnica potenciométrica, tais como: o indicador de amido está sempre sujeito a degradação devido a fatores ambientais como a temperatura, portanto possui curta validade, a determinação do ponto final através da mudança de cor ficou sujeita a eventuais erros de detecção devido à intensa coloração proveniente do iodo em solução e, a bureta de vidro com escala centesimal se apresentou muito frágil além de pouca praticidade. Em contrapartida, o método potenciométrico mostrou ser mais prático devido à adição do titulante, bem como a detecção do ponto final, terem sido realizadas de forma automática, apresentou ainda uma maior otimização do tempo gasto com os ensaios, pois a inserção dos corretos parâmetros de titulação resultou em análises bem mais rápidas.

Pode-se concluir que é conveniente utilizar o método potenciométrico para as medições do índice de iodo em matriz de biodiesel, incluindo-o nas normas de procedimento como método principal e dessa forma ser aplicado no

desenvolvimento de materiais de referência certificados em biodiesel, e de forma geral, na indústria, em laboratórios de ensaios e institutos de pesquisas.

Como sugestão para desenvolvimentos futuros, apontam-se:

- Validação da técnica potenciométrica para determinação do índice de iodo em biodiesel, através de comparações intra e interlaboratoriais.

- Realização de estudo das medições do índice de iodo, pelo método de titulação potenciométrica, com mais níveis de variação da temperatura do meio reacional.

- Realização de estudo das medições do índice de iodo, pelo método de titulação potenciométrica, com mais níveis de variação dos solventes utilizados para dissolução do biodiesel.

- Estudo comparativo com outra metodologia de estimativa da incerteza de medição.

- Realização de estudo com utilização das unidades do Sistema Internacional de Unidade na determinação do índice de iodo.

6 REFERÊNCIAS

[1] PINTO, A. C. *et al*. **Biodiesel: an overview**. Journal of the Brazilian Chemical Society, São Paulo, v. 16, p.1313-1330, 2005.

[2] **Lei nº 11.097**, Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis n. 9.478, de 6 de agosto de 1997, n. 9.847, de 26 de outubro de 1999 e n. 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF.

[3] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP. Resolução n. 42, de 24 de novembro de 2004. **Estabelece a especificação de biodiesel**. Diário Oficial da União, Brasília, Ed. 236, 2004.

[4] TEIXEIRA, C. M.; MORALES, M. E. **Microalga como matéria-prima para a produção de biodiesel.** In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel: artigos técnicos científicos, 1., Brasília, 2006, Brasília, DF: MCT/ABIPTI, v.1, pp.91, 2006.

[5] ENCINAR, J.M. *et al*. **Preparation and Properties of Biodiesel from Cynara cardunculus L.** Oil Industry and Engineering Chemistry Resource, v. 38, p.2927-2931, 1999.

[6] LIMA, P.C.R. **Biodiesel: Um Novo Combustível Para o Brasil.** Brasília: Consultoria Legislativa, 2005.

[7] HAAS, M. J. *et al*., **Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock.** Energy & Fuels, v.15, pp.1207-1212, 2001.

[8] PETERSON, C. L. *et al.* **Continuous flow biodiesel production**. Applied Engineering in Agriculture, v.18, p.5-11, 2002.

[9] BAGLEY, S. T. *et al*. **Effects of an Oxidation Catalytic Converter and a Biodiesel Fuel on the Chemical, Mutagenic, and Particle Size Characteristics of Emissions from a Diesel Engine.** Environmental Science & Technology, v.32, p.1183-1191,1998.

[10] FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. **Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters.** Sci. agric**.**, v.62, n.3, pp. 291-295, 2005.

[11] VIANNI, R.; BRAZ-FILHO, R. **Ácidos Graxos Naturais: Importância e ocorrência em alimentos.** Química Nova, v.19, n.4, 1996.

[12] DANTAS, H.J. *et al*. **Caracterização Físico-Química e Estudo Térmico de Biodiesel Etílico de Algodão.** In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Anais... Brasília: MCT/ABIPTI, v.1, p.231.

[13] CHRISTIE, W.W. **Acids polyunsaturated with other than methylene-interrupted.** The lipid library. Disponível em: < www.lipidlibrary.co.uk>
Acesso em: 29 set. 2007, 11:15:00

[14] MEHER, L.C.; SAGAR V.D.; NAIK, S.N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterication - a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.10, n.3, p.248–268, 2006.

[15] SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. **Triglycerides-based diesel fuels.** Renewable & Sustainable Energy Reviews, Kidlington, v.4, p.111-133, 2000.

[16] SUAREZ, Z.P.; MENEGHETTI, P.S. **70º ANIVERSÁRIO DO BIODIESEL EM 2007: EVOLUÇÃO HISTÓRICA E SITUAÇÃO ATUAL NO BRASIL** Química Nova, v. 30, n.. 8, p. 2068-2071, 2007.

[17] ENCINER J. M.; GONZALEZ, J. J.; TAJEDOR, A. **Biodiesel fuel from vegetable oils: transesterification of Cynara cardunculus L. oils with ethanol.** Energy Fuels, Washington, v.16, p. 443-500, 2002.

[18] ENCINAR J.M.; GONZALEZ J. F.; REINARES A.R. **Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.44, p.5491-5499, 2005.

[19] KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J. **Manual de biodiesel.** Editora Blucher, Tradução de: Luiz Pereira Ramos, São Paulo, p.340, 2006.

[20] McCUTCHEON, J.W.; HOBOKEN, N.J. **Wijs Iodine Method**. Analytical Edition, Toronto, p.465, 1940.

[21] POCKLINGTON, W.D. **Determination of the iodine value of oils and fats: results of a collaborative study.** International union of pure and applied chemistry, Great Britain, v.62, n.12, p.2339-2343,1990.

[22] PAIS DA SILVA, M.I.; NERY, M.P.; TELLEZ, C.A. **Castor oil catalytic hydrogenation reaction monitored by Raman spectroscopy.** Materials Letters, v.45, p.197-202, 2000.

[23] KNOTHE, G. **Structure Indices in FA Chemistry. How Relevant Is the Iodine Value?** Journal of the American Oil Chemists' Society, v.79, n.9, p.847-854, 2002.

[24] HATCHER, J.A.; LYNCH, J.A.; LANE, E.T. **Thermometric titrations of free fatty acids with iodine monochloride.** Microchemical Journal, v.47, p.127-133, 1993.

[25] **Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (***Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement - ISO GUM)* **-** terceira edição brasileira, Inmetro, Rio de Janeiro, p.120, 2003.

[26] **Vocabulário internacional de termos fundamentais e gerais de metrologia (VIM).** Inmetro. Ed.4, Rio de Janeiro, p.75, 2005.

[27] Kragten, J. **Calculating Standard Deviations and Confidence Intervals with a Universally Applicable Spreadsheet Technique.** The Analyst**,** v.119, p.2149-2260, 1994.

[28] NETO, de B.B.; SCARMINIO, S.I.; BRUNS, E.R. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento da indústria e na ciência**. Ed.2 Campinas,SP: Editora Unicamp, p.105-112, 2002.

[29] BILICH, F.; Da SILVA, R. **Análise da produção de biodiesel utilizando multicritério.** In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel: artigos técnicos científicos, 1., Brasília, 2006, Brasília, DF: MCT/ABIPTI, v.1, p.18, 2006.

[30] **Atomic Weights Of The Elements 2007.** Disponível em: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/> Acesso em: 15 out. 2007, 15:45:00

[31] EUROPEAN STANDARD. **EN 14214:** European Biodiesel Standard, 2005.

[32] EUROPEAN STANDARD. **EN 14111:** Fatty acid methyl esters (FAME): determination of iodine value, 2003. 7p.

[33] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **MB 77**: Determinação do índice de iodo em óleos e gorduras vegetais, 1975. 3p.

[34] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6751-03a**: Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels, 2003.

[35] AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOCS Tg 1a-64**: Iodine value of fatty acids, Wijs Method, 2003. 3p.

[36] AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOCS Cd 1b-87**: Iodine value of fats and oils, cyclohexane method, 1997. 3p.

[37] INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. **ISO 3961:** Animal and vegetable fats and oils – Determination of iodine value, 1996. 6p.

[38] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5554-95 (06)**: Standard test method for determination of iodine value of fat and oils, 2006. 3p.

[39] DEUTSCHE NORM. **DIN 53241-1**: Determination of iodine value by methods using Wijs solution, 1981. 5p.

[40] VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**, Ed.5, LTC Livros técnicos e Científicos Editora S.A. Tradução de: Horácio Macedo, Rio de Janeiro, p.445-504,1992.

[41] TEITELBAUM, R.C.; RUBY, S.L.; MARKS, T.J. **"A ressonance Raman / Iodine Mossbauer investigation of the strach-iodine structure. Aqueous solution and iodide vapor preparations",** Journal of the American Chemical Society, v.102, p.3322 - 3328,1980.

[42] HAIDER, C. **Electrodes in potentiometry.** Metrohm Ltd., Herisau, 24p., 2004.

[43] **GUIA EURACHEM / CITAC:** Determinando a incerteza da medição analítica. QUAM: 2002, Versão Brasileira, 168p.

[44] **Grupo Agropalma.** Disponível em: <http://www.agropalma.com.br/> Acesso em: 11 jun. 2007, 19:30:00

[45]] CHOWDHURY, R.B.; MUKHERJEE, S. Determination of True Iodine Number of Oils with Conjugate Unsaturation by Use of Hypochlorous Acid Reagent. Journal of the American Oil Chemists Society, v.32, p.484-487, 1955.

[46] FERREIRA, J.R.; CRISTO, C.M.P. **O futuro da indústria: biodiesel:** il: Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior: coletânea de artigos, 14., Brasília, DF: MDIC-STI/IEL, 145p., 2006.

[47] VAN de VOOT, F. R. *et al.* **Rapid and direct Iodine value and saponification number determination of fats and oils by attenuated total reflectance/fourier transform infrared spectroscopy.** Journal of the American Chemical Society, v.69, p.1118-1123,1992.

[48] HURST, W.J.; SHEELEY, R.M. Determination of iodine number in base stock lubricants by NMR. Lubrication Engineering, v.40, p.714, 1984.

[49] **Sistema Internacional de Unidades.** Inmetro. Ed.6, Brasília: SENAI/DN, 114p, 2000.

[50] CLERY, P. **Green fuels Challenge-Submission for Biodiesel and Bioethanol.** British Association of Bio Fuels and Oils. United Kingdon, pp. 2-12, 2001.

ANEXO A

TABELA DE CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL B100 – ANP nº 42 [3]

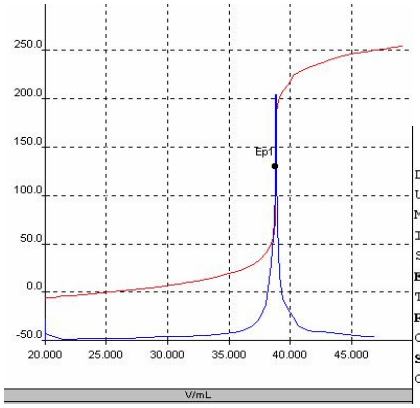
CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20ºC	kg/m3	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C,	mm2/s	Anotar (3)	10441	445	3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,05	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	14598	93	3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	14103
Destilação;90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,1	-	4530, 189	10370
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	9842	874	3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	-	4294, 5453	14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	-	-	14108, 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C,	-	1	14359	130	2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,8	14448	664	14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584 (8) (9)	14105, 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584 (8) (9)	14105 (8) (9)
Monoglicerídeos (6) .	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	14105 (8) (9)
Diglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	14105 (8) (9)
Triglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584	14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	14110 (8)
Índice de Iodo (6)		Anotar	-	-	14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	14112 (8)

Nota:
(1) LII – Límpido e isento de impurezas. **(2)** A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20 (°C) constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo. **(3)** A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo. **(4)** O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade. **(5)** Temperatu equivalente na pressão atmosférica. **(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 pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas. **(7)** A mistura óleo diesel/bioc para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo. **(8)** Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica. **(9)** Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás - CENPES para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.

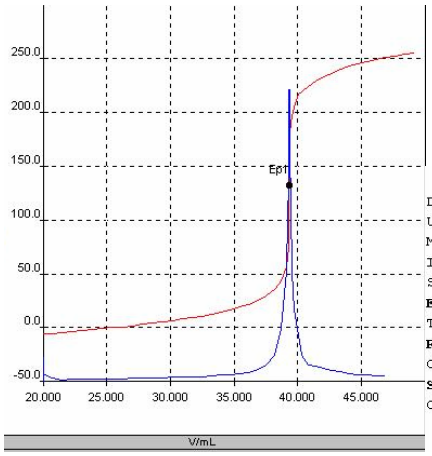
ANEXO B

GRÁFICOS E RESULTADOS GERADOS PELO SOFTWARE TINET 2.5

- **Padronização Tiossulfato de Sódio - 0,1 N: Potenciométrico T-1**

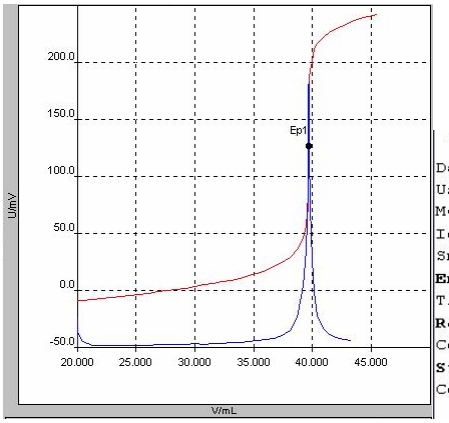



```
'fr
Date  18.10.2007  Time 16:23:34                          No.    1
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Tiossulfato
Id1       Amostra 11
SmplSize  0.1922 g
Endpoints:
Tiossulfato de sodio.EP1        38.8109 ml          129.8 mV
Results:
Conc Tioss                                0 N
Statistics:                    Mean      +/-s              s/%  n
Conc Tioss                        0       --- N             ---  1
          ==========================
```

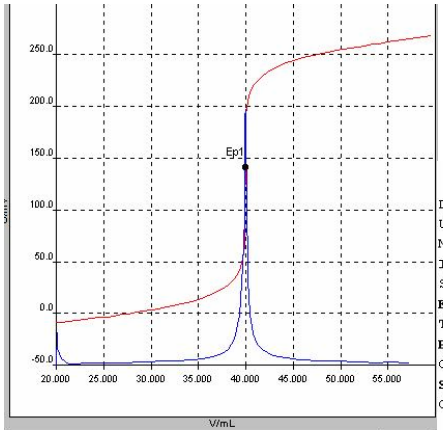



```
'fr
Date  18.10.2007  Time 16:37:38                          No.    2
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Tiossulfato
Id1       Amostra 2
SmplSize  0.1953 g
Endpoints:
Tiossulfato de sodio.EP1        39.3268 ml          131.7 mV
Results:
Conc Tioss                                0 N
Statistics:                    Mean      +/-s              s/%  n
Conc Tioss                        0       0.0 N            0.20  2
          ==========================
```

- **Padronização Tiossulfato de Sódio - 0,1 N: Potenciométrico T-2**

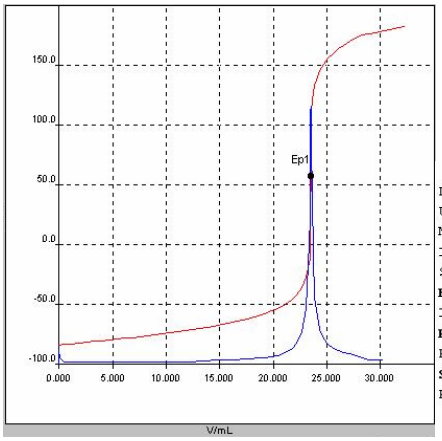



```
'fr
Date  22.10.2007  Time 14:11:04                          No.   11
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Tiossulfato
Id1       T 11
SmplSize  0.1957 g
Endpoints:
Tiossulfato de sodio.EP1        39.6718 ml          126.2 mV
Results:
Conc Tioss                                0 N
Statistics:                    Mean      +/-s              s/%  n
Conc Tioss                        0       --- N             ---  1
          ==========================
```

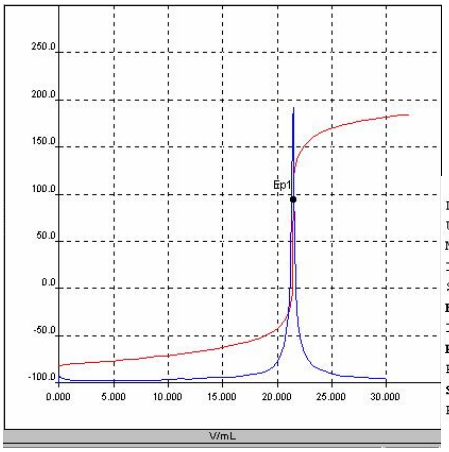



```
'fr
Date  22.10.2007  Time 14:20:54                          No.   12
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Tiossulfato
Id1       T 12
SmplSize  0.1991 g
Endpoints:
Tiossulfato de sodio.EP1        39.9387 ml          140.7 mV
Results:
Conc Tioss                              0 N
Statistics:                     Mean      +/-s              s/%  n
Conc Tioss                         0       0.0 N           0.74  2
          ==========================
```

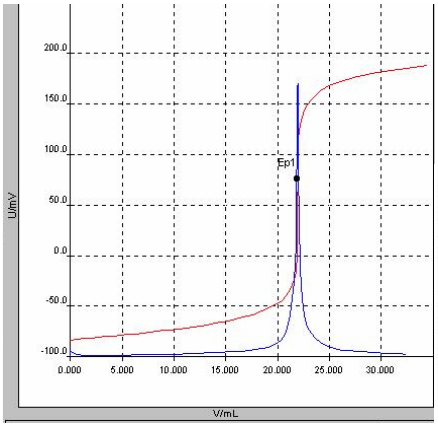
- **Índice de Iodo – Potenciométrico I.I – 1 (Amostras)**




```
'fr
Date  22.10.2007  Time 10:49:18                          No.    1
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Índice de iodo
Id1       P1 01
SmplSize  0.5045 g
Endpoints:
Índice de iodo.EP1              23.4988 ml           56.9 mV
Results:
Resultado                       64.1761 g/100g
Statistics:                    Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                   64.1761       --- g/100g       ---  1
          ==========================
```

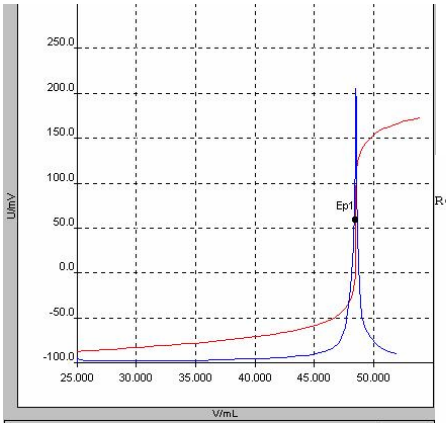



```
'fr
Date  22.10.2007  Time 11:02:17                          No.    2
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Índice de iodo
Id1       P2 02
SmplSize  0.5452 g
Endpoints:
Índice de iodo.EP1              21.4638 ml           93.5 mV
Results:
Resultado                       64.1825 g/100g
Statistics:                    Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                   64.1793   0.00455 g/100g      0.01  2
          ==========================
```

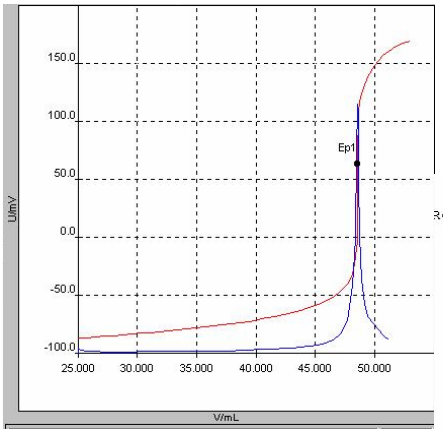



```
'fr
Date  22.10.2007  Time 11:14:19                                  No.    3
User      Rodrigo                                              TiNet 2.50
Method    Índice de iodo
Id1       P3 03
SmplSize  0.5358 g
Endpoints:
Índice de iodo.EP1              21.9252 ml            76.0 mV
Results:
Resultado                       64.2017 g/100g
Statistics:                   Mean      +/-s                 s/%  n
Resultado                   64.1867   0.01335 g/100g        0.02  3
          ==========================
```

- **Índice de Iodo – Potenciométrico I.I – 1 (Brancos)**

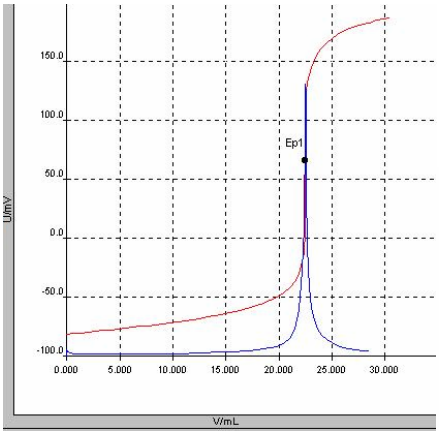



```
'fr
Date  22.10.2007  Time 11:27:33                                  No.    4
Relatório de Análise
User      Rodrigo                                              TiNet 2.50
Method    Branco-Índice de iodo
Id1       B11 (04)
Endpoints:
Branco - índice de iodo.EP1     48.4822 ml            58.5 mV
Common variables:
Branco                          48.4822 mL
Statistics:                   Mean      +/-s                 s/%  n
Resultado                   48.4822       --- mL            ---   1
          ==========================
```

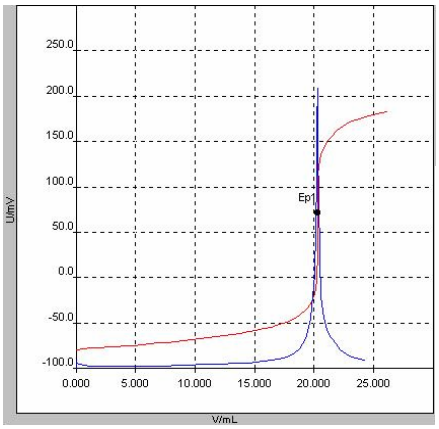



```
'fr
Date  22.10.2007  Time 11:38:19                                  No.    5
Relatório de Análise
User      Rodrigo                                              TiNet 2.50
Method    Branco-Índice de iodo
Id1       B12 (05)
Endpoints:
Branco - índice de iodo.EP1     48.5491 ml            63.0 mV
Common variables:
Branco                          48.5491 mL
Statistics:                   Mean      +/-s                 s/%  n
Resultado                   48.5157   0.04731 mL            0.10  2
          ==========================
```

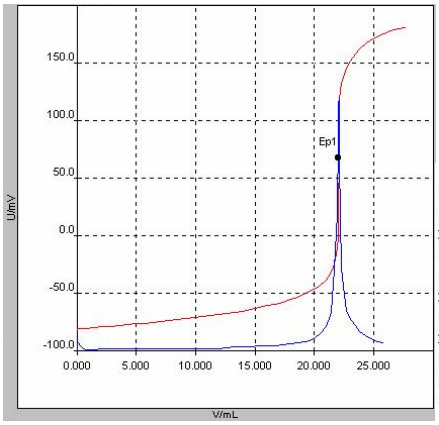
- **Índice de Iodo – Potenciométrico I.I – 2 (Amostras)**




```
'fr
Date  19.10.2007  Time 10:29:12                          No.    3
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Índice de iodo
Id1       P4 01
SmplSize  0.5218 g
Endpoints:
Índice de iodo.EP1              22.4889 ml          66.0 mV
Results:
Resultado                       63.7259 g/100g
Statistics:                   Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                  63.7259       --- g/100g       ---  1
          ==========================
```

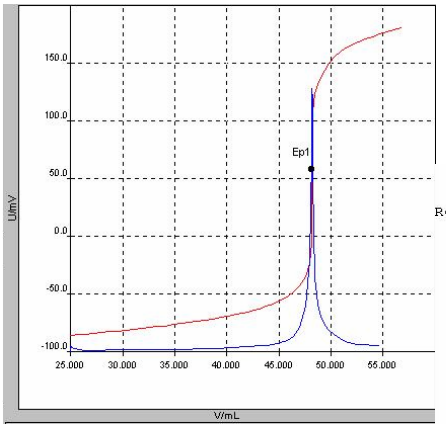



```
'fr
Date  19.10.2007  Time 10:43:18                          No.    4
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Índice de iodo
Id1       P5 02
SmplSize  0.5699 g
Endpoints:
Índice de iodo.EP1              20.2847 ml          71.8 mV
Results:
Resultado                       63.3184 g/100g
Statistics:                   Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                  63.5221   0.28821 g/100g      0.45  2
          ==========================
```

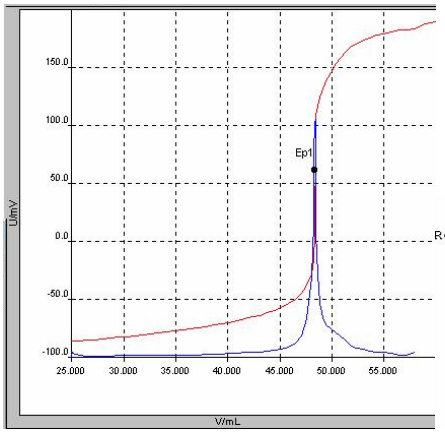



```
'fr
Date  19.10.2007  Time 10:56:30                          No.    5
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Índice de iodo
Id1       P6 03
SmplSize  0.5313 g
Endpoints:
Índice de iodo.EP1              22.0484 ml          67.6 mV
Results:
Resultado                       63.6521 g/100g
Statistics:                   Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                  63.5655   0.21716 g/100g      0.34  3
          ___________________________
```

- **Índice de Iodo – Potenciométrico I.I – 2 (Brancos)**

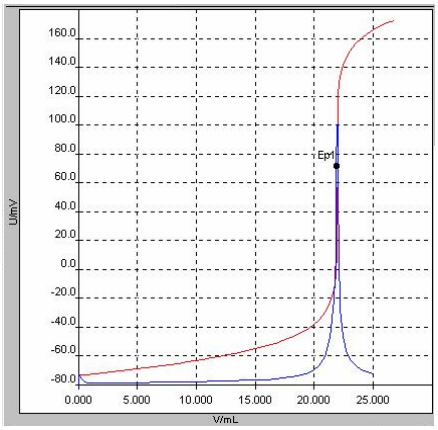



```
'fr
Date  19.10.2007  Time 10:00:39                          No.    1
Relatório de Análise
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Branco-Índice de iodo
Id1       B21 04
Endpoints:
Branco - índice de iodo.EP1     48.1711 ml          58.2 mV
Common variables:
Branco                          48.1711 mL
Statistics:                   Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                  48.1711       --- mL           ---  1
          ==========================
```

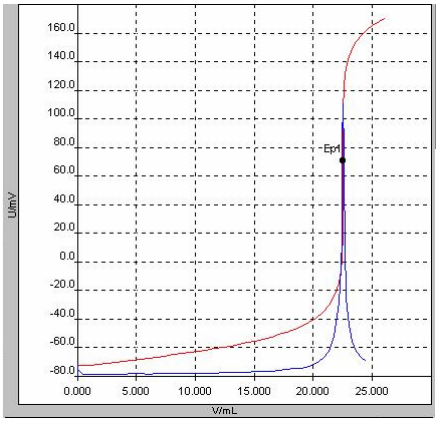



```
'fr
Date  19.10.2007  Time 10:14:22                          No.    2
Relatório de Análise
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Branco-Índice de iodo
Id1       B22 05
Endpoints:
Branco - índice de iodo.EP1     48.3612 ml          61.8 mV
Common variables:
Branco                          48.3612 mL
Statistics:                   Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                  48.2661   0.13442 mL          0.28  2
          ==========================
```

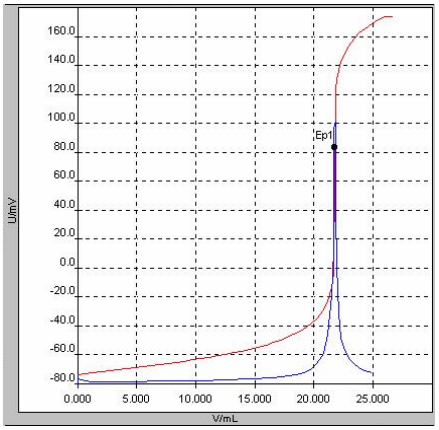
- **Índice de Iodo – Potenciométrico I.I – 3 (Amostras)**




```
'fr
Date  23.10.2007  Time 10:45:40                          No.    1
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Índice de iodo
Id1       P7 01
SmplSize  0.5432 g
Endpoints:
Índice de iodo.EP1              21.9374 ml          71.1 mV
Results:
Resultado                       66.3850 g/100g
Statistics:                   Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                  66.3850       --- g/100g       ---  1
          ==========================
```

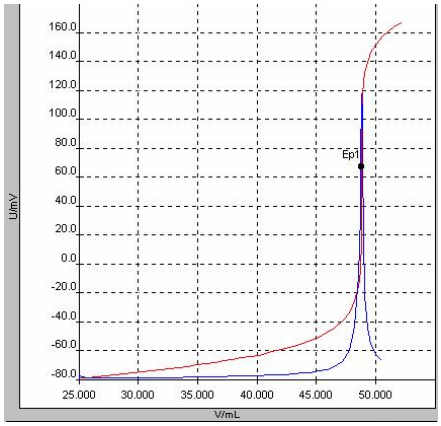



```
 'fr
Date  23.10.2007  Time 10:57:25                          No.    2
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Índice de iodo
Id1       P8 02
SmplSize  0.5311 g
Endpoints:
Índice de iodo.EP1              22.5164 ml            70.7 mV
Results:
Resultado                       66.4963 g/100g
Statistics:                   Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                  66.4406   0.07869 g/100g      0.12  2
          ==========================
```

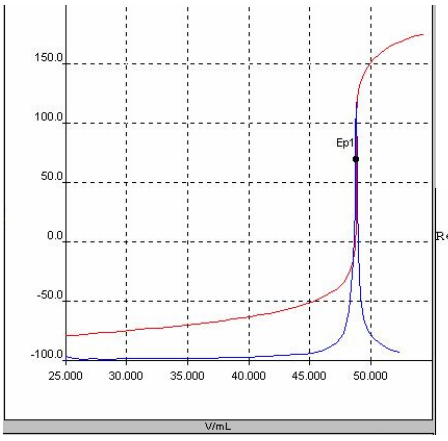



```
 'fr
Date  23.10.2007  Time 11:08:45                          No.    3
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Índice de iodo
Id1       P9 03
SmplSize  0.5490 g
Endpoints:
Índice de iodo.EP1              21.7830 ml            83.4 mV
Results:
Resultado                       66.0451 g/100g
Statistics:                   Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                  66.3088   0.23503 g/100g      0.35  3
          ==========================
```

- **Índice de Iodo – Potenciométrico I.I – 3 (Brancos)**

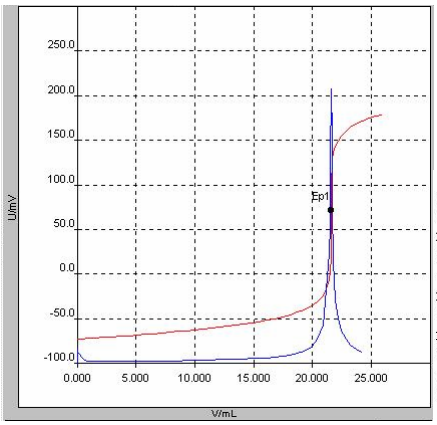



```
 'fr
Date  23.10.2007  Time 11:20:25                          No.    4
Relatório de Análise
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Branco-Índice de iodo
Id1       B31 04
Endpoints:
Branco - índice de iodo.EP1     48.8140 ml            67.4 mV
Common variables:
Branco                          48.8140 mL
Statistics:                   Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                  48.8140      --- mL            ---  1
          ==========================
```

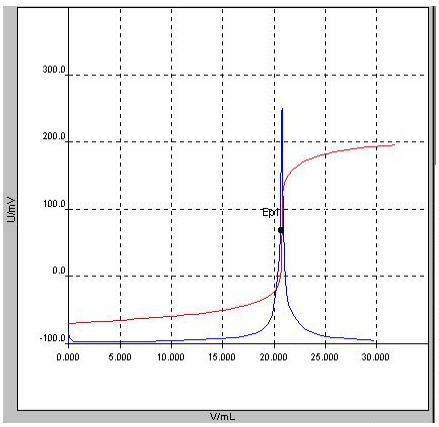



```
'fr
Date  23.10.2007  Time 11:31:53                                  No.    5
Relatório de Análise
User      Rodrigo                                              TiNet 2.50
Method    Branco-Índice de iodo
Id1       B32 05
Endpoints:
Branco - índice de iodo.EP1      48.7913 ml          69.2 mV
Common variables:
Branco                           48.7913 mL
Statistics:                    Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                   48.8027   0.01605 mL          0.03  2
          ==========================
```

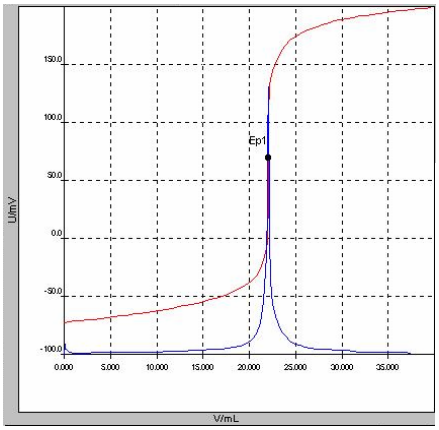
- **Índice de Iodo – Potenciométrico I.I – 4 (Amostras)**




```
'fr
Date  19.10.2007  Time 11:41:55                                  No.    3
User      Rodrigo                                              TiNet 2.50
Method    Índice de iodo
Id1       P10 06
SmplSize  0.5427 g
Endpoints:
Índice de iodo.EP1               21.5877 ml          71.3 mV
Results:
Resultado                        64.1847 g/100g
Statistics:                    Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                   64.1847       --- g/100g       ---  1
          ==========================
```

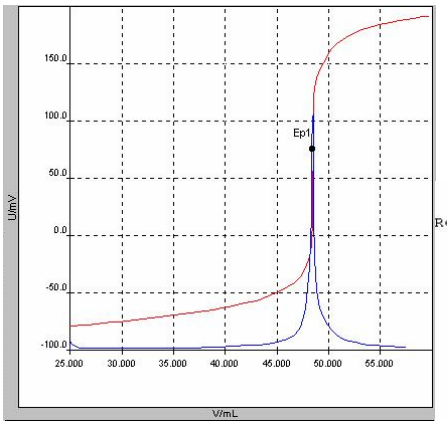



```
'fr
Date  19.10.2007  Time 11:56:06                                  No.    4
User      Rodrigo                                              TiNet 2.50
Method    Índice de iodo
Id1       P11 07
SmplSize  0.5626 g
Endpoints:
Índice de iodo.EP1               20.7337 ml          67.5 mV
Results:
Resultado                        63.8653 g/100g
Statistics:                    Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                   64.0250   0.22583 g/100g      0.35  2
          ==========================
```

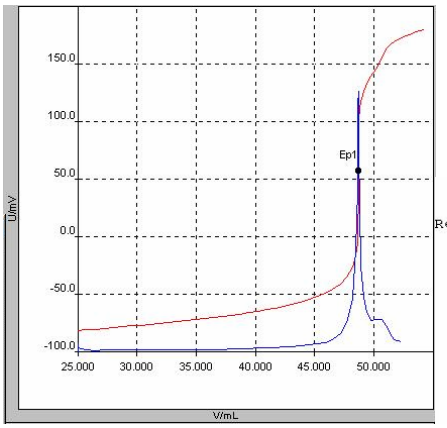



```
'fr
Date  19.10.2007  Time 12:08:00                          No.    5
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Índice de iodo
Id1       P12 08
SmplSize  0.5353 g
Endpoints:
Índice de iodo.EP1              22.0406 ml            69.7 mV
Results:
Resultado                       63.9846 g/100g
Statistics:                   Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                   64.0116   0.16138 g/100g      0.25  3
          ========================
```

- **Índice de Iodo – Potenciométrico I.I – 4 (Brancos)**




```
'fr
Date  19.10.2007  Time 11:12:34                          No.    1
Relatório de Análise
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Branco-Índice de iodo
Id1       B41 09
Endpoints:
Branco - índice de iodo.EP1     48.4652 ml            75.2 mV
Common variables:
Branco                          48.4652 mL
Statistics:                   Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                   48.4652     --- mL           ---   1
          ========================
```




```
'fr
Date  19.10.2007  Time 11:27:14                          No.    2
Relatório de Análise
User      Rodrigo                                      TiNet 2.50
Method    Branco-Índice de iodo
Id1       B42 10
Endpoints:
Branco - índice de iodo.EP1     48.6900 ml            56.8 mV
Common variables:
Branco                          48.6900 mL
Statistics:                   Mean      +/-s              s/%  n
Resultado                   48.5776   0.15896 mL         0.33  2
          ========================
```

ANEXO C

CÁLCULOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A) Cálculos dos efeitos

Em cada média dos resultados, referentes às variáveis, técnica de determinação do ponto final da titulação, solvente para o biodiesel e a temperetura do meio reacional, foram atrubuídos seus respectivos sinais e calculados os efeitos:

- Coluna 1 – Técnica

$$M = \left(\frac{-61{,}97 + 63{,}201 - 61{,}46 + 61{,}707 - 63{,}89 + 62{,}782 - 63{,}28 + 63{,}186}{4} \right) = +0{,}07$$

- Coluna 2 – Solvente

$$S = \left(\frac{-61{,}97 - 63{,}201 + 61{,}46 + 61{,}707 - 63{,}89 - 62{,}782 + 63{,}28 + 63{,}186}{4} \right) = -0{,}55$$

- Coluna 3 – Temperatura

$$T = \left(\frac{-61{,}97 - 63{,}201 - 61{,}46 - 61{,}707 + 63{,}89 + 62{,}782 + 63{,}28 + 63{,}186}{4} \right) = +1{,}20$$

- Coluna 12 – Interação Técnica / Solvente

$$MS = \left(\frac{+61{,}97 - 63{,}201 - 61{,}46 + 61{,}707 + 63{,}89 - 62{,}782 - 63{,}28 + 63{,}186}{4} \right) = +0{,}01$$

- Coluna 13 – Interação Técnica / Temperatura

$$MT = \left(\frac{+61{,}97 - 63{,}201 + 61{,}46 - 61{,}707 - 63{,}89 + 62{,}782 - 63{,}28 + 63{,}186}{4} \right) = -0{,}67$$

- Coluna 23 – Interação Solvente / Temperatura

$$ST = \left(\frac{+61{,}97 + 63{,}201 - 61{,}46 - 61{,}707 - 63{,}89 - 62{,}782 + 63{,}28 + 63{,}186}{4} \right) = +0{,}45$$

- Coluna 123 – Interação Técnica / Solvente / Temperatura

$$MST = \left(\frac{-61{,}97 + 63{,}201 + 61{,}46 - 61{,}707 + 63{,}89 - 62{,}782 - 63{,}28 + 63{,}186}{4} \right) = +0{,}50$$

B) Estimativa do erro experimental

Considerando o grau de liberdade $v = n - 1$, e então $v = 2$, pois cada ensaio foi realizado em triplicata (*n* = 3), os valores de variância provenientes dessas repetições e a Equação 77, foi calculado a variância combinada:

$$s^2 = \frac{2 \cdot 0{,}1100 + 2 \cdot 0{,}4370 + 2 \cdot 0{,}0624 + \ldots + 2 \cdot 0{,}0237}{2 + 2 + 2 + 2 + 2 + 2 + 2 + 2} = 0{,}0915$$

Em um planejamento experimental fatorial 2^3, cada um dos efeitos é uma combinação linear de 8 valores ($\bar{y}_i$) com coeficientes a_i = $\pm$1/4. Dessa maneira, a estimativa da variância de um efeito $\hat{V}(efeito)$ foi obtida considerando a_i^2 = 1/16 para i = 1,2,...,8. Cada um dos oito valores da combinação, por sua vez, é a média de 3 valores, pois foram realizados em triplicata.

Considerando a variância média de três observações, então $\sigma_{\bar{y}}^2$ = σ_i^2 / 3 e substituindo $\sigma_{\bar{y}}^2$ por s^2, obteve-se a variância de cada efeito:

$$\hat{V}(efeito) = \left(\frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16}\right) \cdot \frac{0{,}0915}{3} = 0{,}02$$

Extraindo a raiz quadrada de $\hat{V}(efeito)$, obteve-se a estimativa do erro padrão de um efeito:

$$s(efeito) = 0{,}14$$

E a estimativa do erro padrão do índice de iodo médio global é a metade do valor de $s(efeito)$, ou seja, 0,07, pois os coeficientes da combinação linear nesse caso são todos iguais a 1/8.

ANEXO D

CÁLCULO DOS COMPONENTES DA INCERTEZA

- ***Concentração do tiossulfato de sódio***

a) Pureza

O valor da pureza do dicromato de potássio utilizado como pureza: P_d = 0,9930, dessa forma, obteve-se a incerteza padrão referente à pureza:

$$u(P) = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} = 0,0003$$

b) Massa Molar

Os valores das massas atômicas e suas incertezas para cada elemento químico que compõe a molécula do dicromato de potássio foram retirados da tabela IUPAC [30] e reportados na Tabela 32:

Tabela 32. Massas atômicas e incertezas - dicromato de potássio

Elemento	Peso atômico	Incerteza expressa	Incerteza Padrão (Inc.exp / $\sqrt{3}$)
K	39,0983	± 0,0001	0,0000577
Cr	51,9961	± 0,0006	0,0003460
O	15,9994	± 0,0003	0,0001730

Utilizando os valores da tabela, obteve-se a massa molar: MM $K_2Cr_2O_7$ = 2 x 39,098 + 2 x 51,996 + 7 x 15,999 = 294,181 g/mol, obteve-se:

$$u(MM) = \sqrt{(2 \times 0,0000577)^2 + (2 \times 0,000346)^2 + (7 \times 0,000173)^2)} = 0,0008 g/mol$$

c) Massa

- Valores das massas determinadas através da balança analítica

Colorimétrico T-1 → $\overline{m} = 0,1966g$ Potenciométrico T-2 → $\overline{m} = 0,1969g$

Colorimétrico T-2 → $\overline{m} = 0,1990g$ Potenciométrico T-1 → $\overline{m} = 0,1938g$

- Cálculo das incertezas padrão

i) Certificado de calibração: para as massas de aproximadamente 0,200 g e 0,000 g (tara), com um nível de confiança de 95 % (*K*=2) e considerando uma distribuição normal, a incerteza é de 0,2 mg, portanto:

$$u_1(m) = \frac{0{,}0002}{K} = \frac{0{,}0002}{2} = 0{,}0001g$$

ii) Resolução: o dispositivo indicador apresenta valor de uma divisão de 0,0001 g, portanto considerou-se que há um possível erro de arredondamento de ± 0,00005 g e uma distribuição retangular:

$$u_2(m) = \frac{0{,}00005}{\sqrt{3}} = 0{,}000029g$$

- Combinando as incertezas padrão, obteve-se a incerteza padrão combinada para a grandeza massa, considerando duas vezes o valor da contribuição da resolução, referentes a tara e peso da amostra:

$$u(m) = \sqrt{\left(2 \times 0{,}0001\right)^2 + \left(2 \times 0{,}000029\right)^2)} = 0{,}0002g$$

d) <u>Volume</u>

Devido à diferença entre os técnicas utilizadas, os cálculos das incertezas relativas ao volume foram separados em duas partes:

- Técnica colorimétrica

- Valores de volume gastos na titulação

. Colorimétrico T-1 → $\overline{V} = 39{,}62ml$. Colorimétrico T-2 → $\overline{V} = 40{,}49ml$

- Calculando as incertezas padrão

i) Certificado de calibração: para o volume da bureta de 10 mL, com um nível de confiança de 95 % e *K*=2,248, a incerteza padronizada:

$$u_1(V) = \frac{0{,}019}{K} = \frac{0{,}019}{2{,}248} = 0{,}00845195mL$$

ii) Escala da bureta: o valor da menor divisão da escala é de 0,02 mL, portanto considerando distribuição triangular:

$$u_2(V) = \frac{0{,}01}{\sqrt{6}} = 0{,}004082483mL$$

iii) Temperatura: de acordo com o certificado de calibração, a bureta foi calibrada a 20 ºC. Como a temperatura média do laboratório, para uma das duas medições, durante análise foi 26,2 ºC e a outra 5,2 ºC, considerando o coeficiente de expansão do volume para a água de 2,1x10^{-4} ºC e o volume utilizado de aproximadamente 40 mL, então:

. Colorimétrico T-1

$$u_3(V) = \frac{40 \times 6{,}2 \times 2{,}1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0{,}03007mL$$

. Colorimétrico T-2

$$u_3(V) = \frac{40 \times 5{,}2 \times 2{,}1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0{,}025219mL$$

iv) Ponto final: em cada padronização foi calculado o volume da solução de tiossulfato de sódio teórico necessário para se atingir o ponto de equivalência. Considerando a distribuição retangular.

- Volumes gastos na titulação ($\overline{V}$) e Volumes teóricos calculados ($\overline{V}^*$)

. Colorimétrico T-1 → $\overline{V} = 39{,}618ml$ $\overline{V}^* = 39{,}959ml$

$$u_4(V) = \frac{0{,}341}{\sqrt{3}} = 0{,}196876mL$$

. Colorimétrico T-2 → $\overline{V} = 40{,}488ml$ $\overline{V}^* = 40{,}443ml$

$$u_4(V) = \frac{0{,}045}{\sqrt{3}} = 0{,}025981mL$$

- Combinando as incertezas padrão obteve-se a incerteza padrão combinada para a grandeza volume, considerando 4 vezes as contribuições devido ao número de vezes de enchimentos da bureta:

. Colorimétrico T-1

$$u(V) = \sqrt{(4 \times 0{,}00845195)^2 + (4 \times 0{,}03007)^2 + (4 \times 0{,}004082483)^2 + (0{,}196876)^2)} = 0{,}2337mL$$

. Colorimétrico T-2

$$u(V) = \sqrt{(4 \times 0{,}00845195)^2 + (4 \times 0{,}025219)^2 + (4 \times 0{,}004082483)^2 + (0{,}025981)^2)} = 0{,}1107mL$$

- Técnica potenciométrica

- Valores de volume gastos na titulação

. Potenciométrico T-1 → $\overline{V} = 39{,}083ml$. Potenciométrico T-2 → $\overline{V} = 39{,}819ml$

- Calculando as incertezas padrão

i) Certificado de calibração: para o volume da bureta de 20 mL, com um nível de confiança de 95 % (*K*=2,076) e considerando uma distribuição normal , a incerteza é de 0,012 mL, portanto:

$$u_1(V) = \frac{0{,}012}{K} = \frac{0{,}012}{2{,}076} = 0{,}005780mL$$

ii) Resolução da bureta: o valor do menor incremento de volume é de 0,0001 mL

$$u_2(V) = \frac{0{,}00005}{\sqrt{3}} = 0{,}000028867mL$$

iii) Temperatura: de acordo com o certificado de calibração, a bureta foi calibrada a 20 ºC. A temperatura média do laboratório, para uma das duas medições, durante a análise foi de 24,1 ºC e a outra de 25,6 ºC, e considerando o coeficiente de expansão do volume para a água de 2,1x10^{-4} ºC e o volume utilizado de aproximadamente 40 mL, então:

. Potenciométrico T-1

$$u_3(V) = \frac{40 \times 4{,}1 \times 2{,}1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0{,}01988mL$$

. Potenciométrico T-2

$$u_3(V) = \frac{40 \times 5{,}6 \times 2{,}1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0{,}02716mL$$

iv) Ponto final: em cada padronização foi calculado o volume da solução de tiossulfato de sódio teórico necessário para se atingir o ponto de equivalência. Considerando a distribuição retangular.

- Volumes gastos na titulação ($\overline{V}$) e Volumes teóricos calculados ($\overline{V}^*$)

Potenciométrico T-1 → $\overline{V} = 39{,}0829ml$ $\qquad$ $\overline{V}^* = 39{,}3962ml$

$$u_4(V) = \frac{0{,}3133}{\sqrt{3}} = 0{,}18088mL$$

Potenciométrico T-2 → $\overline{V} = 39{,}8193ml$ $\qquad$ $\overline{V}^* = 40{,}0175ml$

$$u_4(V) = \frac{0{,}1982}{\sqrt{3}} = 0{,}114430mL$$

- Combinando as incertezas padrão, obtendo a incerteza padrão combinada para a grandeza volume:

. Potenciométrico T-1

$$u(V) = \sqrt{(0{,}005780)^2 + (0{,}000028867)^2 + (0{,}01988)^2 + (0{,}18088)^2)} = 0{,}1821mL$$

. Potenciométrico T-2

$$u(V) = \sqrt{(0{,}005780)^2 + (0{,}000028867)^2 + (0{,}02716)^2 + (0{,}114430)^2)} = 0{,}1178mL$$

e) Repetitividade

Os valores de repetitividade encontrados através dos desvios padrão das medições da concentração de tiossulfato de sódio, considerando *n* = 2, foram:

. Colorimétrico T1 → $s = 0{,}0001766N$

$$u(\mathrm{Re}\,p) = \frac{0{,}0001766}{0{,}1004951} = 0{,}0018$$

. Colorimétrico T2 → $s = 0{,}0000895N$

$$u(\mathrm{Re}\,p) = \frac{0{,}0000895}{0{,}0995105} = 0{,}0009$$

. Potenciométrico T1 → $s = 0{,}0001988N$

$$u(\mathrm{Re}\,p) = \frac{0{,}0001988}{0{,}1003929} = 0{,}0020$$

. Potenciométrico T2 → $s = 0{,}0003885N$

$$u(\mathrm{Re}\,p) = \frac{0{,}0003885}{0{,}1001383} = 0{,}0039$$

- ***Índice de iodo***

a) Massa Molar

O valor da massa molar e sua incerteza do elemento químico iodo foi retirado da tabela IUPAC [30] e reportado na Tabela 34:

Tabela 32. Massa atômica e incerteza do elemento iodo

Elemento	Peso atômico	Incerteza expressa	Incerteza Padrão (Inc.exp / $\sqrt{3}$)
I	126,90447	± 0,00003	0,00001732

Utilizando os valores da Tabela 33, obteve-se a incerteza padrão da massa molar do iodo molecular

$$u(MM) = \sqrt{\left(2 \times 0{,}00001732\right)^2)} = 0{,}00003 g / mol$$

b) *Massa*

- Valores encontrados após pesagens das amostras de biodiesel

Colorimétrico I.I - 1 → $\overline{m} = 0{,}5436g$ Colorimétrico I.I - 2 → $\overline{m} = 0{,}5260g$

Colorimétrico I.I - 3→ $\overline{m} = 0{,}5447g$ Colorimétrico I.I - 4 → $\overline{m} = 0{,}5389g$

Potenciométrico I.I - 1 → $\overline{m} = 0{,}5287g$ Potenciométrico I.I - 2 → $\overline{m} = 0{,}5412g$

Potenciométrico I.I - 3 → $\overline{m} = 0{,}5413g$ Potenciométrico I.I - 4 → $\overline{m} = 0{,}5471g$

- Cálculo das incertezas padrão

i) Certificado de calibração: para a massa de aproximadamente 0,500 g e 0,000 g (tara), com um nível de confiança de 95 % (*K*=2) e considerando uma distribuição normal, a incerteza é de 0,2 mg, portanto:

$$u_1(m) = \frac{0{,}0002}{K} = \frac{0{,}0002}{2} = 0{,}0001g$$

ii) Resolução: o dispositivo indicador apresenta valor de uma divisão de 0,0001 g, portanto considerou-se que há um possível erro de arredondamento de ± 0,00005 g e uma distribuição retangular:

$$u_2(m) = \frac{0{,}00005}{\sqrt{3}} = 0{,}000029g$$

- Combinando as incertezas padrão, obteve-se a incerteza padrão combinada para a grandeza massa, considerando duas vezes o valor da contribuição da resolução, referentes à tara e massa da amostra:

$$u(m) = \sqrt{\left(2 \times 0{,}0001\right)^2 + \left(2 \times 0{,}000029\right)^2)} = 0{,}0002g$$

c) Volume

Devido à diferença entre os técnicas utilizados foram separados os cálculos das incertezas padrão referentes ao volume, tanto para a determinação com a amostra como para o branco:

- Técnica colorimétrica

- Valores medidos para as amostras e seus respectivos brancos após titulação.

Colorimétrico I.I -1 → $\overline{V} = 21{,}81ml$ $\overline{V_b} = 48{,}49ml$
Colorimétrico I.I -2 → $\overline{V} = 21{,}70ml$ $\overline{V_b} = 48{,}05ml$
Colorimétrico I.I -3 → $\overline{V} = 21{,}96ml$ $\overline{V_b} = 48{,}48ml$
Colorimétrico I.I -4 → $\overline{V} = 21{,}36ml$ $\overline{V_b} = 48{,}10ml$

- Calculando as incertezas padrão

i) Certificado de calibração: para o volume da bureta de 10 mL, com um nível de confiança de 95 % e *K*=2,248, a incerteza padrão:

$$u_1(V_t) = u_1(V_b) = \frac{0{,}019}{K} = \frac{0{,}019}{2{,}248} = 0{,}008319mL$$

ii) Escala da bureta: o valor da menor divisão da escala é de 0,02 mL. Considerando uma distribuição triangular:

$$u_2(V_t) = u_2(V_b) = \frac{0{,}01}{\sqrt{6}} = 0{,}004082483mL$$

iii) Temperatura: de acordo com o certificado de calibração, a bureta foi calibrada a 20 ºC. Como a temperatura média do laboratório durante as análises foi 26,9 ºC (para Colorimétrico I.I -1 e Colorimétrico I.I -3) e 24,4 ºC (para Colorimétrico I.I -2 e Colorimétrico I.I -4), considerando o coeficiente de expansão do volume para a água de 2,1x10^{-4} ºC e o volume utilizado de aproximadamente 22 mL para amostra e 48 mL para o branco, então:

. Colorimétrico I.I -1 e Colorimétrico I.I -3

$$u_3(V_t) = \frac{22 \times 6{,}9 \times 2{,}1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0{,}018405mL$$

$$u_3(V_b) = \frac{48 \times 6{,}9 \times 2{,}1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0{,}040156mL$$

. Colorimétrico I.I -2 e Colorimétrico I.I -4

$$u_3(V_t) = \frac{22 \times 4{,}4 \times 2{,}1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0{,}011736mL$$

$$u_3(V_b) = \frac{48 \times 4{,}4 \times 2{,}1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0{,}025607mL$$

- Combinando as incertezas padrão, obteve-se a incerteza padrão combinada para a grandeza volume, considerando 2 vezes (amostra) e 5 vezes (branco) os valores de enchimentos da bureta:

. Colorimétrico I.I -1 e Colorimétrico I.I -3

$$u(V_t) = \sqrt{(2 \times 0{,}008319)^2 + (2 \times 0{,}004082483)^2 + (2 \times 0{,}018405)^2)} = 0{,}0412mL$$

$$u(V_b) = \sqrt{(5 \times 0{,}008319)^2 + (5 \times 0{,}004082483)^2 + (5 \times 0{,}040156)^2)} = 0{,}2061mL$$

. Colorimétrico I.I -2 e Colorimétrico I.I -4

$$u(V_t) = \sqrt{(2 \times 0{,}008319)^2 + (2 \times 0{,}004082483)^2 + (2 \times 0{,}011736)^2)} = 0{,}0299mL$$

$$u(V_b) = \sqrt{(5 \times 0{,}008319)^2 + (5 \times 0{,}004082483)^2 + (5 \times 0{,}025607)^2)} = 0{,}1362mL$$

- Técnica potenciométrica

- Valores medidos para amostras e respectivos brancos

Potenciométrico I.I -1 → $\overline{V} = 22{,}310ml$ $\overline{V_b} = 48{,}539ml$
Potenciométrico I.I -2 → $\overline{V} = 21{,}622ml$ $\overline{V_b} = 48{,}289ml$
Potenciométrico I.I -3 → $\overline{V} = 22{,}094ml$ $\overline{V_b} = 48{,}312ml$
Potenciométrico I.I -4 → $\overline{V} = 21{,}484ml$ $\overline{V_b} = 48{,}601ml$

- Calculando as incertezas padrão

i) Certificado de calibração: para o volume da bureta de 20 mL, com um nível de confiança de 95 % e *K*=2,076, a incerteza padrão:

$$u_1(V_t) = u_1(V_b) = \frac{0{,}012}{K} = \frac{0{,}012}{2{,}076} = 0{,}005780mL$$

ii) Resolução da bureta automática: o valor da menor divisão da escala é de 0,0001 mL, portanto considerando uma distribuição triangular:

$$u_2(V_t) = u_2(V_b) = \frac{0{,}0001}{\sqrt{6}} = 0{,}00004082mL$$

iii) Temperatura: de acordo com o certificado de calibração, a bureta foi calibrada a 20 ºC. Como a temperatura média do laboratório durante as análises foi 26,4 ºC (para Potenciométrico I.I -1), 26,1 ºC (para Potenciométrico I.I – 2 e I.I – 4) e 26,6 ºC (para Potenciométrico I.I -3), considerando o coeficiente de expansão do volume para a água de 2,1x10^{-4} ºC e o volume utilizado de aproximadamente 22 mL para amostra e 48 mL para o branco, então:

. Potenciométrico I.I -1

$$u_3(V_t) = \frac{22 \times 6{,}4 \times 2{,}1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0{,}017071mL$$

$$u_3(V_b) = \frac{48 \times 6{,}4 \times 2{,}1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0{,}037246mL$$

. Potenciométrico I.I -2 e Potenciométrico I.I -4

$$u_3(V_t) = \frac{22 \times 6{,}1 \times 2{,}1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0{,}016270mL$$

$$u_3(V_b) = \frac{48 \times 6{,}1 \times 2{,}1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0{,}035500mL$$

. Potenciométrico I.I -3

$$u_3(V_t) = \frac{22 \times 6{,}6 \times 2{,}1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0{,}017604mL$$

$$u_3(V_b) = \frac{48 \times 6{,}6 \times 2{,}1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0{,}038410mL$$

- Combinando as incertezas padrão, obteve-se a incerteza padrão combinada para a grandeza volume, considerando 1 vez (amostra) e 3 vezes (branco) os valores de enchimento da bureta:

. Potenciométrico I.I -1

$$u(V_t) = \sqrt{(0{,}005780)^2 + (0{,}00004082)^2 + (0{,}017071)^2)} = 0{,}0180mL$$

$$u(V_b) = \sqrt{(3 \times 0{,}005780)^2 + (3 \times 0{,}00004082)^2 + (3 \times 0{,}037246)^2)} = 0{,}0541mL$$

. Potenciométrico I.I -2 e Potenciométrico I.I -4

$$u(V_t) = \sqrt{(0{,}005780)^2 + (0{,}00004082)^2 + (0{,}016270)^2)} = 0{,}0173mL$$

$$u(V_b) = \sqrt{(3 \times 0{,}005780)^2 + (3 \times 0{,}00004082)^2 + (3 \times 0{,}035500)^2)} = 0{,}1079mL$$

. Potenciométrico I.I -3

$$u(V_t) = \sqrt{(0{,}005780)^2 + (0{,}00004082)^2 + (0{,}017604)^2)} = 0{,}0185mL$$

$$u(V_b) = \sqrt{(3 \times 0{,}005780)^2 + (3 \times 0{,}00004082)^2 + (3 \times 0{,}038410)^2)} = 0{,}1165mL$$

d) <u>Concentração</u>

As quatro soluções de tiossulfato padronizadas tiveram suas contribuições de incerteza calculadas anteriormente e foram utilizadas em diferentes ensaios de determinação do índice de iodo, portanto:

. Para o Colorimétrico I.I – 1 e Colorimétrico I.I – 3, onde foi utilizado a solução de tiossulfato de sódio com a identificação “Colorimétrico T – 2”:

$$u(C_t) = 0{,}0003$$

. Para o Colorimétrico I.I – 2 e Colorimétrico I.I – 4, onde foi utilizado a solução de tiossulfato de sódio com a identificação “Colorimétrico T – 1”:

$$u(C_t) = 0{,}0006$$

. Para o Potenciométrico I.I – 1, Potenciométrico I.I – 2 e Potenciométrico I.I – 4, onde foi utilizado a solução de tiossulfato de sódio com a identificação "Potenciométrico T – 1":

$$u(C_t) = 0{,}0005$$

. Para o Potenciométrico I.I – 3, onde foi utilizado a solução de tiossulfato de sódio com a identificação "Potenciométrico T – 2":

$$u(C_t) = 0{,}0005$$

e) <u>Repetitividade</u>

Os valores de repetitividade encontrados através dos desvios padrão referente às medições do índice de iodo, foram:

. Colorimétrico I.I – 1 → $s = 0{,}33171916N$

$$u(\mathrm{Re}\,p) = \frac{0{,}33171916}{61{,}97428242} = 0{,}0054$$

. Colorimétrico I.I – 2 → $s = 0{,}66108105N$

$$u(\mathrm{Re}\,p) = \frac{0{,}66108105}{63{,}88539757} = 0{,}0103$$

. Colorimétrico I.I – 3 → $s = 0{,}24976606N$

$$u(\mathrm{Re}\,p) = \frac{0{,}24976606}{61{,}46245369} = 0{,}0041$$

. Colorimétrico I.I – 4 → $s = 0{,}16124188N$

$$u(\mathrm{Re}\,p) = \frac{0{,}16124188}{63{,}28200471} = 0{,}0025$$

. Potenciométrico I.I – 1 → $s = 0{,}02785021N$

$$u(\mathrm{Re}\,p) = \frac{0{,}02785021}{63{,}20073685} = 0{,}0004$$

. Potenciométrico I.I – 2 → $s = 0{,}20212493N$

$$u(\mathrm{Re}\,p) = \frac{0{,}20212493}{62{,}78167172} = 0{,}0032$$

. Potenciométrico I.I – 3 → $s = 0{,}17579045N$

$$u(\mathrm{Re}\,p) = \frac{0{,}17579045}{61{,}70718463} = 0{,}0028$$

. Potenciométrico I.I – 4 → $s = 0{,}1558000N$

$$u(\mathrm{Re}\,p) = \frac{0{,}1558000}{63{,}18597987} = 0{,}0025$$