



André Filipe Gouveia Lopes

Propriedades termofísicas do biodiesel:
Medição da velocidade ultrassonora e
respetiva correlação com o número de
cetano

Coimbra, 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Universidade de Coimbra

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Mestrado Integrado em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores

**Propriedades Termofísicas do biodiesel: Medição da
velocidade ultrassônica e respetiva correlação com o
número de cetano**

André Filipe Gouveia Lopes

Júri:

Presidente: Professor Doutor Henrique José Almeida da Silva

Orientador: Professor Doutor Jaime Baptista dos Santos

Orientador: Professor Doutor Abel Gomes Martins Ferreira

Vogal: Professor Doutor Tony Richard de Oliveira de Almeida

Coimbra, Janeiro de 2013

Agradecimentos

A realização desta dissertação marca o fim de uma importante etapa da minha vida e é o culminar de um longo caminho percorrido, envolvido em processos de aprendizagem e crescimento pessoal que não seria possível sem a ajuda de todos aqueles com quem me cruzei ao longo deste percurso. Eles apoiaram-me nos bons e maus momentos, fizeram-me amadurecer e refletir sobre uma infinidade de aspetos que, sem eles, não seria hoje quem sou. Por tudo isto, gostaria de expressar o meu agradecimento.

Ao Professor Doutor Jaime Santos, Professor Doutor Abel Ferreira e Professor Doutor Mário Santos pelo excelente acompanhamento e orientação, pela formação académica que me ofereceram e pelo apoio incondicional, simpatia e disponibilidade, ao longo deste período da dissertação.

À Enga. Nieves Maria del Carmen Talavera Prieto por todo o auxílio prestado na realização dos estudos experimentais, pela sua disponibilidade e simpatia.

Ao Sr. José Santos das oficinas do Departamento de Engenharia Química por todo o trabalho prestado no que diz respeito às montagens experimentais.

Ao Departamento de Engenharia Eletrotécnica e de Computadores da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, particularmente, a todos os professores que me concederam formação académica ao longo destes anos.

Aos meus pais, Luís e Isabel, que sempre primaram na minha educação, pelo apoio interminável, pelo carinho, pelo amor constante, pela preocupação e dedicação que sempre me ofereceram, e por sempre acreditarem em mim, nas minhas competências e na minha formação.

À minha irmã, Mariana, por todo o amor, carinho e apoio que me ofereceu ao longo destes anos, quer a nível pessoal quer a nível académico.

A toda a minha família por todo o apoio e todos os bons momentos que me proporcionaram ao longo destes anos.

À minha namorada, Carolina, pelo apoio incansável, pelo carinho, atenção e por toda a motivação.

Um obrigado muito especial ao meu primo Alberto Gonçalves pois sem os conselhos dele não teria sido este o meu percurso académico.

A todos os amigos, especialmente ao Hugo Santos, Filipe Cruz, Luís Figueiredo, Rafael Fernandes, Bruno Galvão, Tiago Marques e Pedro Costa que sempre me acompanharam ao longo da minha vida académica estando presentes nos momentos de alegria e de tristeza.

Ao meu colega de dissertação, Eduardo Figueiredo, por toda a ajuda prestada ao longo de todo este tempo.

Aos meus amigos da terra natal, pois também sem o contributo deles não seria a pessoa que sou hoje.

A Coimbra, cidade que me acolheu e me viu formar, por todos os bons momentos que me proporcionou, pelo desenvolvimento pessoal e académico e pelas saudades que vai deixar.

“A gratidão é o único tesouro dos humildes.”

William Shakespeare

Resumo

O biodiesel, definido geralmente como os ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME, do inglês Fatty acid methyl esters), de óleos vegetais ou gorduras animais, é uma alternativa ao diesel convencional, proveniente do petróleo e está a ser aceite por um número cada vez maior de países. As propriedades dos ácidos gordos que compõem o biodiesel determinam as propriedades do combustível. Assim sendo, o estudo da relação entre as propriedades do biodiesel e a sua composição em termos de ésteres metílicos é muito importante.

A velocidade ultrassonora é um parâmetro acústico importante que pode ser relacionado com o número de cetano, as emissões de NO_x (óxidos de nitrogénio) provenientes da combustão e a composição dos ésteres metílicos presentes no biodiesel. Assim, o principal objetivo deste trabalho é efetuar medidas de velocidade ultrassonora nos ésteres metílicos puros e em algumas amostras de biodiesel sintético.

No método experimental foi usada uma célula acústica cilíndrica. A célula é previamente cheia com a amostra do líquido que se pretende estudar e de seguida, através do uso de dois transdutores acústicos (um usado como emissor da onda e outro como recetor) os ultrassons vão percorrer o líquido. Os sinais são encaminhados para um osciloscópio digital que permite transferir os dados obtidos para um computador onde são processados por forma a determinar a velocidade ultrassonora. De seguida foi realizada uma calibração da célula usando três líquidos padrão, água Mili-Q, tolueno (pureza de 99%) e 1,4 – butanediol (pureza de 99%). A calibração foi obtida com desvio padrão, σ_u , de 1.285 m.s^{-1} , e um desvio médio absoluto, AAD%, de 0.070. De seguida foram realizadas medidas de velocidade ultrassonora em seis ésteres metílicos e cinco amostras de biodiesel numa gama de temperaturas de 288.15K a 253.15K. Os resultados evidenciaram uma diminuição da velocidade relacionada com um aumento da temperatura.

Foram de seguida estabelecidas correlações entre o número de cetano e a velocidade ultrassonora com um desvio padrão, σ_{CN} , na ordem da unidade e com um coeficiente de correlação múltipla, R, tipicamente de 0.999.

Palavras-chave: Biodiesel, renovável, velocidade ultrassonora, ésteres metílicos, número de cetano.

Abstract

Biodiesel, also known as the mono-alkyl esters of vegetable oils or animal fats, is an “alternative” to conventional petroleum diesel fuel (petro diesel) and is becoming accepted in a growing number of countries. The properties of fatty esters composing biodiesel determine the overall properties of the fuel. Thus the knowledge of the relationship between the biodiesel properties and its composition in fatty acid methyl esters (FAME) is of great importance.

Speed of sound is an important acoustical parameter that can be related to the cetane number, the NO_x emissions in diesel engines or to the composition of fatty acid methyl esters in the biodiesel. Therefore, the primary goal with this work aimed to measure the ultrasound propagation speed for FAME and for some synthetic biodiesels.

A cylindrical cell was used for the experimental testing. The cell was previously filled with the liquid samples, and then an ultrasound signal was propagated over them, using two ultrasonic transducers. One of them working as emitter and the other one as receiver. The collected signals were displayed in a digital oscilloscope and transferred to a computer for processing. The calibration of the cell was performed by using three reference fluids, Milli-Q water, toluene (99% of purity) and 1,4 – butanediol (99% of purity). The standard deviation, σ_u , obtained was 1.285 m.s^{-1} and the average absolute deviation, AAD%, was 0.070. Then the measurement of speed of sound for six pure FAME and five biodiesel fuels at atmospheric pressure and temperatures from 288.15K to 253.15K was done. The results evinced that the speed of sound decreases with an increment of the temperature.

Correlations were established between the cetane number and speed of sound, typically with a standard deviation, σ_{CN} , of 1, and a multiple correlation coefficient, R , typically 0.999.

Keywords: Biodiesel, renewable, speed of sound, methyl esters, cetane number.

Índice

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
ÍNDICE	VII
LISTA DE TABELAS	XI
1 – INTRODUÇÃO	1
2 - ENQUADRAMENTO	2
2.1 – HISTÓRIA DO BIODIESEL	2
2.2 - OBJETIVOS	2
2.2.1 – <i>Objetivos Gerais</i>	2
2.2.2 – <i>Objetivos Específicos</i>	2
3 – PRODUÇÃO E PROPRIEDADES DO BIODIESEL	3
3.1 – O BIODIESEL COMO COMBUSTÍVEL.....	3
3.2 – O PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	5
3.3 – COMPOSIÇÃO DO BIODIESEL	6
3.4 – NORMAS PARA A QUALIDADE DO BIODIESEL.....	9
3.5 – PROPRIEDADES DO BIODIESEL.....	10
3.5.1 - <i>Viscosidade Cinemática</i>	10
3.5.2 – <i>Densidade</i>	10
3.5.3 - <i>Estabilidade oxidativa</i>	11
3.5.4 – <i>Ponto de fusão</i>	11
3.5.5 – <i>Ponto de inflamação</i>	12
3.5.6 – <i>Calor de combustão</i>	12
3.5.7 - <i>Velocidade ultrassonora</i>	12
4 – POLUIÇÃO E SUA CARATERIZAÇÃO	14
4.1 – EMISSÕES DE GASES.....	14
4.2 – NÚMERO DE CETANO	15
5 – MATERIAIS E MÉTODO.....	19
5.1 – MATERIAIS	19
5.1.1 – <i>Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME)</i>	19
5.1.2 – <i>Amostras de biodiesel sintético</i>	20
5.2 – INSTRUMENTAÇÃO E MONTAGEM EXPERIMENTAL	21
5.2.1 – <i>Instrumentação</i>	21

5.2.2 – <i>Montagem Experimental</i>	23
5.2.2.1 -Célula acústica	24
5.2.3 – <i>Preparação do sistema de medida</i>	25
5.2.4 - <i>Medição do tempo de propagação (Δt)</i>	26
5.3 - CALIBRAÇÃO DA CÉLULA ACÚSTICA.....	28
6 – RESULTADOS / DISCUSSÃO.....	30
6.1 – VELOCIDADE ULTRASSONORA NOS ÉSTERES METÁLICOS	30
6.2 – VELOCIDADE ULTRASSONORA EM BIODIESEL SINTÉTICO	39
6.2.1 – <i>Medidas de velocidade ultrassonora</i>	39
6.3 – CORRELAÇÃO DO NÚMERO DE CETANO COM A VELOCIDADE ULTRASSONORA	43
7– CONCLUSÃO	46
8 – TRABALHO FUTURO	48
9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49
ANEXOS.....	52

Lista de figuras

Figura 1 - Evolução da produção mundial de biodiesel [11].	4
Figura 2 - Reação global de transesterificação.	5
Figura 3 - Composição de várias amostras de biodiesel com matérias-primas diferentes [10].	8
Figura 4 - a) variação das emissões de NO_x com a percentagem de insaturação. B) - variação das emissões de CO com a percentagem de insaturação. C) - variação das emissões de HC com a percentagem de insaturação. [39].	18
Figura 5 - Esquema da instrumentação responsável pela emissão e leitura do sinal estudado.	21
Figura 6 - Osciloscópio digital.	22
Figura 7 - Gerador de impulsos.	22
Figura 8 - Amplificador de sinal.	22
Figura 9 - Transdutor acústico.	22
Figura 10 - Termómetro digital.	23
Figura 11 - Termóstato e banho térmico.	23
Figura 12 - Diagrama esquemático das instalações utilizadas.	23
Figura 13 - Estrutura que permite acoplar os elementos que constituem o sistema. 1 – válvula de entrada do sistema, 2 – válvula de saída do sistema.	24
Figura 14 - Esquema em corte longitudinal da célula acústica utilizada.	24
Figura 15 - Célula acústica.	25
Figura 16 - Balão volumétrico.	25
Figura 17 - Sinal visualizado no osciloscópio.	26
Figura 18 - Representação dos sinais visualizados no osciloscópio.	27
Figura 19 - a) representação gráfica da equação de calibração. b) representação gráfica da velocidade ultrassonora dos líquidos usados na calibração em função da temperatura.	29
Figura 20 - Velocidade ultrassonora no laurato de metilo em função da temperatura e desvios percentuais dos dados experimentais em relação à literatura.	31
Figura 21 - Velocidade ultrassonora no miristato de metilo em função da temperatura e desvios percentuais dos dados experimentais em relação à literatura.	32
Figura 22 - Velocidade ultrassonora no palmitato de metilo em função da temperatura e desvios percentuais dos dados experimentais em relação à literatura.	33
Figura 23 - Velocidade ultrassonora no estearato de metilo em função da temperatura e desvios percentuais dos dados experimentais em relação à literatura.	34
Figura 24 - Velocidade ultrassonora no oleato de metilo em função da temperatura e desvios percentuais dos dados experimentais em relação à literatura.	35

Figura 25 - Velocidade ultrassonora no linoleato de metilo em função da temperatura e desvios percentuais dos dados experimentais em relação à literatura.....	36
Figura 26 - Representação da velocidade ultrassonora dos líquidos de calibração e dos ésteres metílicos em função da temperatura.	38
Figura 27 - Velocidade ultrassonora em função da temperatura na amostra de biodiesel CO.	40
Figura 28 - Velocidade ultrassonora em função da temperatura na amostra de biodiesel BT..	40
Figura 29 - Velocidade ultrassonora em função da temperatura na amostra de biodiesel PF...	41
Figura 30 - Velocidade ultrassonora em função da temperatura na amostra de biodiesel YGI.	41
Figura 31 - Velocidade ultrassonora em função da temperatura na amostra de biodiesel YGII.	41
Figura 32 - Velocidade ultrassonora em função da temperatura na amostra para todas as amostras de biodiesel estudadas neste trabalho..	42
Figura 33 - Representação da velocidade ultrassonora em função da temperatura para as amostras CO, PF, YGI e YGII	43
Figura 34 - Representação do número de cetano em função da velocidade ultrassonora. A) para 313.15k e b) para 348.15k.	44

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Produção mundial de biodiesel [11]	4
Tabela 2 - Propriedades de amostras de biodiesel proveniente de matérias-primas diferentes e do diesel proveniente do petróleo [12].	4
Tabela 3 - Estrutura química e nomenclatura de alguns fame constituintes do biodiesel [21]...	7
Tabela 4 - Composição de várias amostras de biodiesel.....	8
Tabela 5 - Norma EN 14214 para os padrões de qualidade do biodiesel [25].	9
Tabela 6 - Norma astm D6751 para os padrões de qualidade do biodiesel [26].....	9
Tabela 7 - Densidade e estrutura química de alguns fame [29].	10
Tabela 8 - Pontos de fusão e estrutura química de alguns fame [30].....	11
Tabela 9 - Calor de combustão e estrutura química de alguns fame [30].	12
Tabela 10 - Estudos sobre a velocidade ultrassonora nos ésteres metílicos retirados da literatura	13
Tabela 11 - Estrutura química, número de cetano de fame puros [19,30,36].....	16
Tabela 12 - Valores experimentais das emissões produzidas pelo motor estudado e número de cetano respetivo, várias amostras de biodiesel provenientes de matérias-primas diferentes	17
Tabela 13 - Ésteres metílicos estudados e o seu grau de pureza e estrutura química.	19
Tabela 14 - Composição das amostras de biodiesel estudadas.....	20
Tabela 15 - Parâmetros da equação de calibração da célula acústica.	29
Tabela 16 - Valores experimentais da velocidade ultrassonora (u) para os ésteres metílicos à pressão atmosférica.....	30
Tabela 17 - Dados relativos aos ajustes efetuados para cada éster de metílico.	37
Tabela 18 - Valores experimentais da velocidade ultrassonora (u) para cada éster metílico à pressão atmosférica.....	39
Tabela 19 - Dados relativos aos ajustes efetuados para cada amostra de biodiesel.	39

1 – Introdução

Os motores a diesel são cada vez mais utilizados em indústrias, transportes urbanos e atividades agrícolas devido à sua alta eficiência e fiabilidade. No entanto, a sua extensa utilização, tem originado grandes emissões de diferentes tipos de poluentes [1,2]. Essas emissões resultaram numa intensa poluição do ar, que constituiu uma das razões para mudanças climáticas que por sua vez se refletem em frequentes chuvas fortes, furacões e inundações que ameaçam vidas e propriedades [3]. Surge então a necessidade de reduzir as emissões de gases perigosos para a atmosfera, de modo a reduzir a poluição atmosférica.

Aliado a este facto, verifica-se também uma rápida diminuição das reservas de petróleo, com grande impacto ao nível dos preços [1,4]. Consequentemente, a procura de energias alternativas, a partir de materiais que não sejam produtos petrolíferos, tem sofrido um forte incremento [5,6,7]. O biodiesel é uma dessas alternativas. A comunidade científica de todo o mundo está focada no desenvolvimento do processo de produção do biodiesel e na sua otimização, bem como nas normas e especificações necessárias para a comercialização do combustível [7].

O biodiesel é um combustível alternativo, é biodegradável, não tóxico, é produzido a partir de fontes de energia renováveis e é menos prejudicial ao ambiente do que os combustíveis provenientes do petróleo [8,9]. Este combustível é produzido a partir de óleos vegetais (p.e: óleo de soja, óleo de semente de algodão), óleos e gorduras de cozinha reciclados ou gorduras animais (sebo bovino, banha de porco).

2 - Enquadramento

2.1 – História do biodiesel

O primeiro modelo de um motor a diesel foi desenvolvido por Rudolph Diesel (engenheiro mecânico alemão) e funcionou pela primeira vez em Augsburg, Alemanha, a 10 de Agosto de 1893. Rudolph Diesel projetou o motor a diesel original para funcionar com óleo vegetal. Mais tarde, em 1900, Rudolph Diesel realizou uma demonstração do seu motor, na Exposição Mundial de Paris, onde foi premiado. Nessa ocasião, Diesel utilizou óleo de amendoim como combustível para o motor. Devido às altas temperaturas criadas, o motor era capaz de utilizar como combustível uma variedade de óleos, incluindo óleo de cânhamo e óleo de amendoim. Na Exposição Mundial de Paris em 1911, o Dr. R. Diesel usou óleo de amendoim como combustível para o seu motor. [11,12].

O uso dos óleos vegetais como combustível, sem processamento prévio, é problemático para os motores. Isto deve-se à sua alta viscosidade (cerca de 11-17 vezes mais alta que o diesel) e à má volatilidade. Os óleos não são completamente queimados e formam depósitos no injetor de combustível do motor. Devido a estes fatores, na mesma época da invenção do motor a diesel, alguns cientistas como E. Duffy e J. Patrick iniciaram experiências de transesterificação de óleos vegetais [12].

Durante a década de 1920 os fabricantes de motores a diesel alteraram os seus motores para utilizarem o combustível fóssil proveniente do petróleo, com uma viscosidade mais baixa que a dos óleos vegetais. As indústrias petrolíferas tiveram acesso ao mercado de combustíveis, com um combustível mais barato do que as alternativas provenientes das fontes biológicas. O resultado foi a quase eliminação das infraestruturas de produção de combustíveis por via biológica. Apenas recentemente, as preocupações ambientais e a grande subida do preço dos combustíveis fósseis tornaram o biodiesel uma excelente alternativa [11].

2.2 - Objetivos

2.2.1 – Objetivos Gerais

- Medição da velocidade ultrassonora nos Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) puros e no biodiesel.

2.2.2 – Objetivos Específicos

- Comparação e registo de valores da velocidade ultrassonora existentes na literatura.
- Correlação da velocidade ultrassonora com o número de cetano no biodiesel.

3 – Produção e propriedades do biodiesel

3.1 – O biodiesel como combustível

O biodiesel é frequentemente utilizado numa composição que envolve a mistura com diesel de origem petrolífera. Em concentrações até 5 vol % (designação B5) com diesel convencional, a mistura terá de seguir as especificações da norma ASTM D975 e pode ser usada em qualquer aplicação como se se tratasse de diesel de origem petrolífera puro. Em concentrações de 6% a 20%, as misturas de biodiesel podem ser usadas em muitas aplicações que utilizam diesel convencional com pequenas ou mesmo nenhuma modificação nos motores. Estas misturas são reguladas pelas especificações da norma ASTM D7467. O biodiesel pode até ser usado como combustível na sua forma pura (B100) se forem tomadas as devidas precauções [10].

Nos Estados Unidos a mistura B20 é a mais utilizada pelo facto de proporcionar um bom equilíbrio entre o funcionamento a baixas temperaturas, o desempenho energético e os benefícios nas emissões e nos custos. Misturas com uma quantidade de biodiesel mais elevada, requerem um manuseamento especial e podem requerer também modificações nos equipamentos. Devido ao facto de ser necessário um cuidado especial, o NREL (National Renewable Energy Laboratory) e o U.S Department of Energy (DOE) não recomendam o uso destas misturas com níveis elevados de biodiesel [10].

Na tabela 1 e na figura 1 [11] encontra-se representada a evolução da produção Mundial de biodiesel de 2000 a 2011. Observando a tabela 1 e a figura 1 conclui-se que ao longo dos últimos 10 anos tem havido um grande crescimento na produção de biodiesel a nível mundial. Comparando a produção do ano de 2011 com o ano de 2012 verifica-se um aumento de 18.5 para 21.4 biliões de litros, o que corresponde a um aumento de quase 16%.

Em 2011 os maiores produtores de biodiesel a nível mundial foram os Estados unidos e a Alemanha com uma produção de cerca 3.2 biliões de litros, seguidos pela Argentina com cerca 2.8 biliões de litros, Brasil com 2.7 biliões litros e França com uma produção de 1.6 biliões de litros.

Tabela 1 – Produção Mundial de biodiesel [11]

Ano	Produção (bilhões de litros)
2000	0,8
2001	1,0
2002	1,4
2003	1,9
2004	2,4
2005	3,8
2006	6,5
2007	10,5
2008	15,6
2009	17,8
2010	18,5
2011	21,4

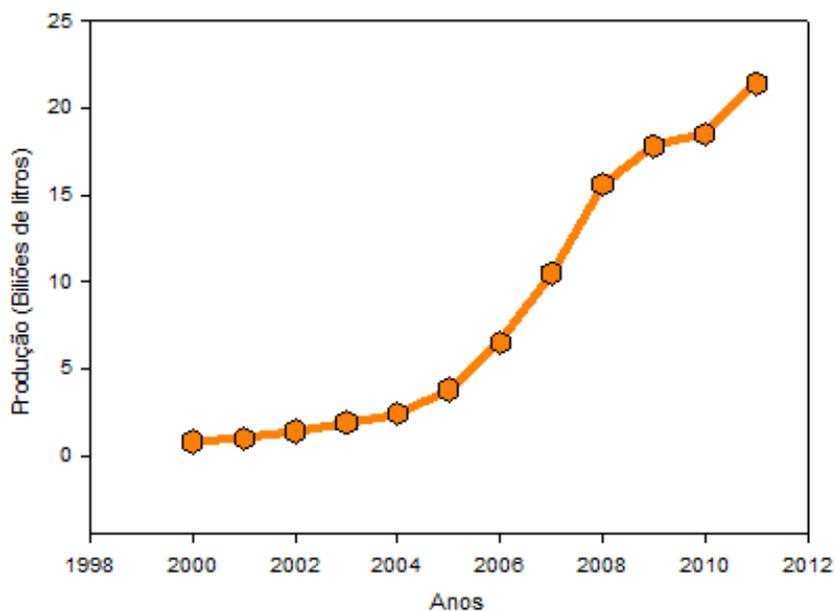


Figura 1 – Evolução da produção Mundial de biodiesel [11].

O biodiesel é semelhante ao diesel proveniente do petróleo em muitas propriedades químicas e físicas. Na tabela 2, apresentam-se as propriedades do biodiesel obtidas para óleos vegetais e as especificações standard do diesel [12].

Tabela 2 – Propriedades de amostras de biodiesel proveniente de matérias-primas diferentes e do diesel proveniente do petróleo [12].

Matéria-prima	Viscosidade a 38°C (mm ² /s)	Número de cetano
Óleo de soja	4,5	45
Óleo de girassol	3,6	63
Óleo de palma	5,7	63
Diesel	3,06	50

3.2 – O processo de Transesterificação

A transesterificação é uma reação química entre triglicerídeos e um álcool, na presença de um catalisador para produzir ésteres. Existem basicamente dois tipos de transesterificação, a que usa uma base como catalisador e a que usa um ácido. A transesterificação que usa como catalisador um hidróxido (substância básica) é mais eficiente, quando comparada com a transesterificação catalisada por um ácido [14,15,16].

No processo de transesterificação, as moléculas de triglicéridos, constituídas por uma cadeia longa e ramificada são transformadas em ésteres e glicerol. Neste processo ocorre numa sequência de três reações, a conversão de triglicéridos em diglicerídeos seguida da conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos transformados de seguida em ésteres e glicerol. A reação global da transesterificação está representada na figura 2.

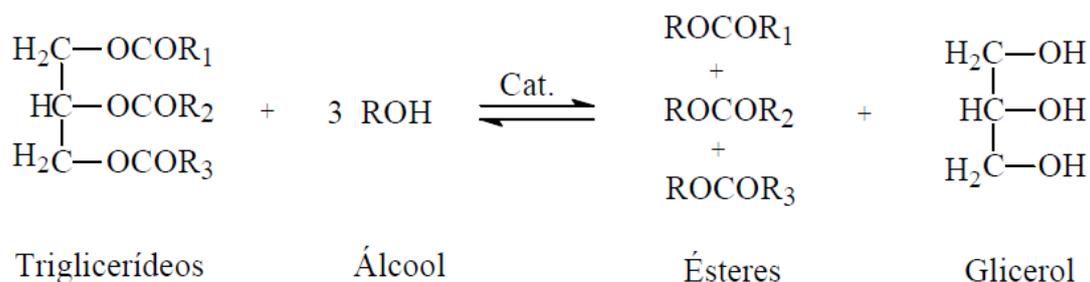


Figura 2 – Reação global de Transesterificação.

São necessárias três moles de álcool para cada mole de triglicerídeos mas, na prática, é utilizada uma relação molar mais elevada, de forma a deslocar o equilíbrio da reação, a fim de obter maior produção de éster. Embora os ésteres sejam os produtos desejados da transesterificação, a recuperação do glicerol é também muito importante, devido às suas diversas aplicações em diferentes processos industriais. Normalmente são usados álcoois de cadeias curtas, como o metanol, propanol, etanol e butanol. O rendimento da reação é independente do tipo de álcool usado. No entanto a seleção do álcool, é baseada na performance e no custo do mesmo. O metanol é comercialmente usado devido ao seu baixo preço [14,15,16].

O grau de pureza das substâncias usadas na reação é muito importante. Impurezas no óleo afetam consideravelmente o nível da conversão. Os estudos existentes referem que há uma conversão em ésteres de cerca de 65 – 84% usando óleos vegetais brutos na

transesterificação. Utilizando um óleo refinado tem-se uma percentagem de conversão em ésteres de 94 – 97 % [17].

Os catalisadores mais usados na transesterificação são o hidróxido de sódio [NaOH] e o hidróxido de potássio [KOH] e mais moderadamente usam-se líquidos iônicos e enzimas. Apesar de o catalisador poder ser ácido ou base, nos processos industriais são preferidas as bases pois têm uma menor ação corrosiva nos equipamentos [10,15,18]

3.3 – Composição do biodiesel

Tal como para os combustíveis provenientes do petróleo, as normas que especificam as propriedades do biodiesel permitem que seja usada uma grande variedade de matérias-primas e processos na produção do biodiesel. Este pode ser comercialmente produzido através de uma variedade de óleos e gorduras, tais como, (1) gorduras animais alimentares, não alimentares e todas as outras variedades como banha de porco, sebo e óleos de peixes; (2) óleos de plantas, englobando soja, milho, girassol e algodão; (3) gorduras recicláveis, caso dos óleos alimentares. As propriedades do biodiesel dependem na sua maioria da matéria-prima utilizada [10].

A composição química do diesel, contendo centenas de compostos, é comparável à composição das diferentes gorduras e óleos usados para produzir biodiesel. Cada molécula de óleo ou gordura é composta por uma cadeia principal de três átomos de carbono e a cada carbono está ligado um ácido gordo de cadeia longa que reage com o metanol, no processo de transesterificação, para produzir o éster metílico ou biodiesel. As gorduras e os óleos contêm cerca de 10 tipos comuns de ácidos gordos. Alguns destes ácidos gordos são saturados, outros insaturados e outros polinsaturados, dependendo o grau de saturação do número de ligações duplas. Os diferentes níveis de saturação podem alterar algumas propriedades do biodiesel, sempre dentro do especificado pelas normas [10].

Muitos investigadores têm tentado determinar a melhor composição de biodiesel para poder melhorar o seu processo de combustão. Tem sido observado que as propriedades do biodiesel desempenham um papel significativo nesse processo de combustão. Uma dessas propriedades é o número de Cetano. O número de Cetano é um indicador comum para determinar a qualidade do combustível, especialmente a qualidade da ignição. A qualidade de ignição é determinada pela estrutura dos ésteres que compõem o biodiesel [3,19,20].

Devido a todos estes factos, torna-se muito importante conhecer a constituição de cada tipo de biodiesel, ou seja, conhecer os ésteres que o constituem.

Na tabela 3 apresentam-se os principais ésteres que constituem o biodiesel. A nomenclatura ($C_{X:Y}$) é usada para descrever a estrutura básica de cada éster e contém informação acerca do número de átomos de carbono (X) e o número de ligações duplas da molécula (Y). Existem ainda outros tipos de nomenclatura mais complexos, que representam mais parâmetros estruturais dos FAME.

Tabela 3 - Estrutura química e nomenclatura de alguns FAME constituintes do biodiesel [21].

FAME	Estrutura	Fórmula
Laurato de metilo	$C_{12:0}$	$C_{12}H_{24}O_2$
Miristato de metilo	$C_{14:0}$	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitato de metilo	$C_{16:0}$	$C_{16}H_{32}O_2$
Palmitoleato de metilo	$C_{16:1}$	$C_{16}H_{30}O_2$
Estearato de metilo	$C_{18:0}$	$C_{18}H_{36}O_2$
Oleato de metilo	$C_{18:1}$	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleato de metilo	$C_{18:2}$	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolenato de metilo	$C_{18:3}$	$C_{18}H_{30}O_2$
Araquidato de metilo	$C_{20:0}$	$C_{20}H_{40}O_2$
Eicosanóico de metilo	$C_{20:1}$	$C_{20}H_{38}O_2$
Behenato de metilo	$C_{22:0}$	$C_{22}H_{44}O_2$
Erocatato de metilo	$C_{22:1}$	$C_{22}H_{42}O_2$

Na tabela 4, é apresentada a composição de várias amostras de biodiesel produzidos a partir de diferentes matérias-primas. É representada a percentagem de todos os FAME que constituem as respetivas amostras. Na figura 3 é representada também a composição de várias amostras de biodiesel produzidas a partir de diferentes matérias-primas mas essa representação é feita em função da quantidade de ésteres saturados, mono insaturados e poli insaturados.

Tabela 4 – Composição de várias amostras de biodiesel.

FAME	CO ^a	SI ^b	SII ^c	SF ^d	P ^e	R ^f	CL ^g
C _{10:0}	-	-	-	-	0,03 %	-	-
C _{12:0}	-	-	-	0,02 %	0,24 %	-	-
C _{14:0}	0,8 %	-	0,07 %	0,07 %	0,57 %	0,10 %	-
C _{16:0}	24,7 %	14,10 %	10,76 %	6,40 %	42,45 %	5,20 %	4,80 %
C _{16:1}	0,40 %	0,70 %	0,07 %	0,09 %	0,13 %	0,20 %	-
C _{18:0}	2,70 %	5,20 %	3,94 %	4,22 %	4,02 %	2,50 %	1,60 %
C _{18:1}	18,50 %	25,30 %	22,96 %	23,90 %	41,92 %	58,10 %	33,0 %
C _{18:2}	53,00 %	48,70 %	53,53 %	64,16 %	9,80 %	28,10 %	20,40 %
C _{18:3}	-	6,10 %	7,02 %	0,12 %	0,09 %	0,40 %	7,90 %
C _{20:0}	-	-	0,38 %	0,03 %	0,36 %	-	-
C _{20:1}	-	-	0,23 %	0,15 %	0,15 %	1,60 %	9,30 %
C _{22:0}	-	-	0,80 %	0,76 %	0,09 %	-	-
C _{22:1}	-	-	0,24 %	0,08 %	-	0,4 %	23,0 %
C _{24:0}	-	-	-	-	0,15 %	-	-

^a - a matéria prima é óleo de semente de algodão (em inglês cottonseed) [22]. ^b - a matéria prima é óleo de soja (em inglês soybean) [22]. ^c - a matéria prima é óleo de soja (em inglês soybean) [23]. ^d - a matéria prima é óleo de girassol (em inglês sunflower) [23]. ^e - a matéria prima é óleo de palma (em inglês palm) [23]. ^f - a matéria prima é canola (em inglês rapeseed) [21]. ^g - a matéria prima é colza [21].

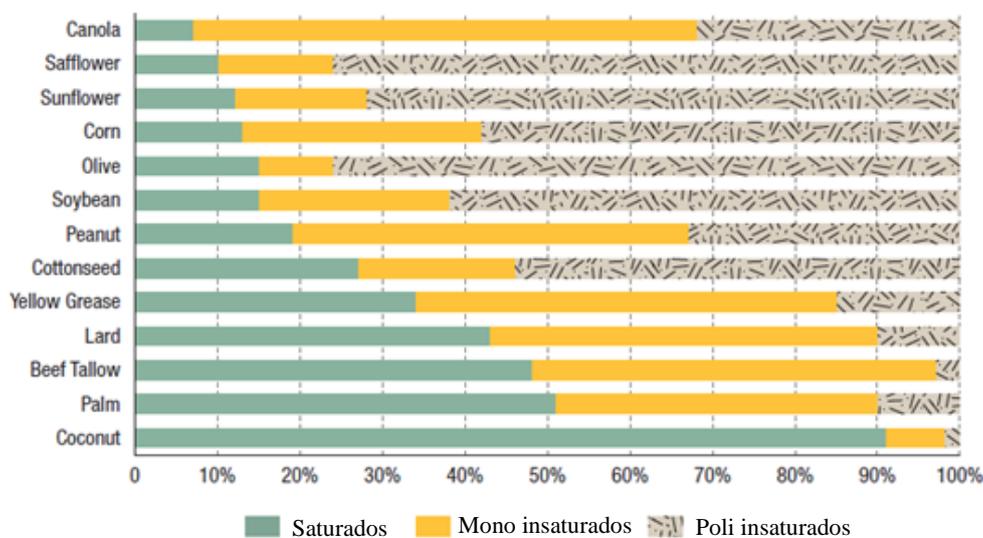


Figura 3 – Composição de várias amostras de biodiesel com matérias-primas diferentes [10].

3.4 – Normas para a qualidade do biodiesel

O biodiesel pode ser obtido a partir de uma grande variedade de matérias-primas e como consequência desse facto surge a necessidade de implementar critérios para a normalização da qualidade do combustível [24]. A norma Europeia, EN 14214, e a norma ASTM (American Society of Testing and Materials) D6751. Estas normas são necessárias para definir o biodiesel, para este pode ser usado como combustível alternativo nos motores a diesel. Nas tabelas 5 e 6, estão ilustradas algumas das propriedades mais importantes do biodiesel e para as duas normas é mencionado o método de teste utilizado bem como valores limite exigido [25,26].

Tabela 5 - Norma EN 14214 para os padrões de qualidade do biodiesel [25].

Propriedade	Unidade	Limites		Método de teste
		Mínimo	Máximo	
Ponto de inflamação	°C	101	-	EN ISO 2719
Teor de água	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Densidade a 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675
Número de cetano	-	51,0	-	EN ISO 5165
Resíduos de carbono	%(m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Glicerol livre	%(m/m)	-	0,02	EN ISO 14105
Glicerol Total	%(m/m)	-	0,25	EN ISO 14105

Tabela 6 - Norma ASTM D6751 para os padrões de qualidade do biodiesel [26].

Propriedade	Limites		Método de teste
	Mínimo	Máximo	
Ponto de inflamação	130 °C (266 ° F)	-	ASTM D93
Água e sedimentos	-	0.050 Vol.%	ASTM D2709
Viscosidade cinemática a 40°C	1,9 mm ² /s	6,0 mm ² /s	ASTM D445
Número de cetano	47,0	-	ASTM D613
Resíduos de carbono	-	0.050 Mass %	ASTM D4530
Glicerol livre	-	00.020 Mass %	ASTM D6584
Glicerol Total	-	0,240 Mass %	ASTM D6584

3.5 – Propriedades do biodiesel

3.5.1 - Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática é a principal razão que leva o biodiesel a ser utilizado como combustível alternativo em vez de óleos vegetais ou de gorduras animais. A alta viscosidade cinemática dos óleos vegetais e das gorduras animais pode levar a problemas operacionais tais como depósitos no motor, quando estes são usados diretamente como combustíveis. No que diz respeito ao biodiesel, a viscosidade cinemática é cerca de uma ordem de grandeza inferior comparada com a dos óleos vegetais e gorduras animais. Já em relação ao diesel proveniente do petróleo as viscosidades são semelhantes [27].

A determinação da viscosidade do biodiesel recebeu uma atenção considerável na literatura e alguns valores de viscosidade foram determinados usando a viscosidade dos componentes individuais do biodiesel. Vários fatores estruturais influenciam a viscosidade cinemática dos FAME, tais como o comprimento da cadeia (número de átomos de Carbono), o grau de saturação e a orientação das ligações duplas. A viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia e com o aumento do grau de saturação [19,27].

3.5.2 – Densidade

A densidade é a massa por unidade de volume de qualquer líquido, a uma dada temperatura [28]. Na tabela 7 estão representados valores de densidade para vários FAME.

Tabela 7 – Densidade e estrutura química de alguns FAME [29].

FAME	Estrutura	Densidade (kg.m ⁻³)(a 313.15K)
Miristato de metilo	C _{14:0}	852,2
Palmitato de metilo	C _{16:0}	850,7
Oleato de metilo	C _{18:1}	859,4
Linoleato de metilo	C _{18:2}	870,8

3.5.3 - Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é uma questão muito importante para a indústria de combustíveis. É referido que comparativamente com o diesel, o biodiesel é mais propenso a oxidação. Este problema afeta o biodiesel principalmente quando este é sujeito a armazenamento prolongado. O grau de saturação das cadeias dos ácidos gordos tende a ser relacionado com a sua estabilidade. Geralmente fatores como a presença de ar, temperaturas elevadas ou a presença de metais facilitam a oxidação. A razão para a auto-oxidação é a presença de ligações duplas na cadeia de muitos componentes do biodiesel. A auto-oxidação de componentes gordos insaturados processa-se com diferentes velocidades, dependendo do número e da posição das ligações duplas [19,12].

3.5.4 – Ponto de fusão

O ponto de fusão dos FAME, em geral, aumenta com o aumento da fração de CH_2 e diminui com um aumento da insaturação. Tal facto é ilustrado na tabela 8.

Tabela 8 – Pontos de fusão e estrutura química de alguns FAME [30].

FAME	Estrutura	Ponto de fusão ^b (°C)
Laurato de metilo	$\text{C}_{12:0}$	4.6
Palmitato de metilo	$\text{C}_{16:0}$	30
Palmitoleato de metilo	$\text{C}_{16:1}$	-33.9
Estearato de metilo	$\text{C}_{18:0}$	39
Oleato de metilo	$\text{C}_{18:1}$	-19.5
Linoleato de metilo	$\text{C}_{18:2}$	-35
Linolenato de metilo	$\text{C}_{18:3}$	-52

^b – os valores dos pontos de fusão foram retirados do estudo de Knothe de 2008 [30].

3.5.5 – Ponto de inflamação

A temperatura do ponto de inflamação é a temperatura mínima para a qual o combustível inflama ao aplicar-se uma fonte de ignição. O ponto de inflamação do biodiesel é mais elevado que o do diesel proveniente do petróleo, e devido a esse facto torna-se mais segura a sua manipulação, o seu transporte e o seu armazenamento [28].

3.5.6 – Calor de combustão

O calor de combustão é a energia térmica que é libertada durante a combustão. O calor de combustão está diretamente relacionada com o tipo de FAME que constituem o biodiesel. Este aumenta com um aumento da cadeia de carbonos e diminui com um aumento da insaturação (Tabela 9) [27,30].

Tabela 9 – Calor de combustão e estrutura química de alguns FAME [30].

FAME	Estrutura	Calor de combustão (kJ/mol) / (kJ/kg)
Laurato de metilo	C _{12:0}	8 138,42 / 37 968
Palmitato de metilo	C _{16:0}	10 669,20 / 39 449
Palmitoleato de metilo	C _{16:1}	10 547,86 / 39 293
Estearato de metilo	C _{18:0}	11 962,06 / 40 099
Oleato de metilo	C _{18:1}	11 887,13 / 40 092
Linoleato de metilo	C _{18:2}	11 690,10 / 39 698
Linolenato de metilo	C _{18:3}	11 506,00 / 39 342

3.5.7 - Velocidade ultrassonora

A medição da velocidade ultrassonora, u , em líquidos provou constituir uma fonte importante de informação valiosa sobre as propriedades termofísicas das substâncias químicas e das suas misturas [31]. A própria velocidade ultrassonora é uma propriedade termofísica que caracteriza diretamente a injeção de combustível e as emissões de NO_x, especialmente em motores a diesel ativados por pressão [23].

A maioria dos dados de velocidade ultrassônica em líquidos publicados na literatura foram determinados usando métodos invasivos, em que ambos os transdutores da onda acústica, tanto o emissor como o receptor estão em contacto direto com o líquido [31]. Neste trabalho é usado um método não invasivo, que inclui a utilização de uma célula acústica onde estão acoplados os transdutores da onda acústica. Foi realizada uma pesquisa na literatura, com o objetivo de encontrar estudos sobre a velocidade ultrassônica nos ésteres metílicos e os resultados encontram-se representados na tabela 10. Na tabela estão representados os estudos realizados, referindo o método utilizado, a pureza das amostras, as gamas de temperatura e velocidade estudadas, o número de medidas de velocidade ultrassônica realizadas e também a referência bibliográfica correspondente a esse estudo.

Tabela 10 – Estudos sobre a velocidade ultrassônica nos ésteres metílicos retirados da literatura

Fonte	Ano	N_p	Gama de Temperatura e incerteza na medida. (T e σ_T (K))	Gama de Velocidades ultrassônica e incerteza na medida (u e σ_u (s.m ⁻¹))	Método	Pureza da amostra %
Laurato de Metilo (C_{12:0})						
Gouw and Vlugtert [32]	1964	2	(293.15,313.15) (0.1)	(1351,1278) (0.1)	interferômetro	>99.7
Tat and Van Gerpen [33]	2003	-	(293.15-373.15) (0.5)	(1364,1086)	pulse-echo	-
Tat and Van Gerpen NREL[34]	2003	5	(293.15-373.15) (0.01)	(1359.2,1079.6)	pulse-echo	-
Freitas <i>et. al.</i> [23]	2013	12	(288.15-343.15) (0.1)	(1369.55-1171.08)	pulse-echo	97
Miristato de Metilo (C_{14:0})						
Gouw and Vlugtert [32]	1964	2	(293.15,313.15) (0.1)	(1372,1299) (0.1)	interferômetro	>99.7
Freitas <i>et. al.</i> [23]	2013	10	(298.15-343.15) (0.1)	(1353-1194) (0.01)	pulse-echo	98
Daridon <i>et. al.</i> [29]	2013	8	(303.15-373.15) (0.01)	(1335-1098) (<0.1%)	pulse-echo	99
Palmitato de Metilo (C_{16:0})						
Gouw and Vlugtert [32]	1964	2	(313.15) (0.1)	(1318) (0.1)	interferômetro	>99.7
Tat and Van Gerpen [33]	2003	-	(293.15-373.15) (0.5)	(1400,1123)	pulse-echo	-
Tat and Van Gerpen NREL[34]	2003	5	(313.15-373.15)	(1331.4,1119.4)	pulse-echo	-
Ott et al [35]	2008	7	(308.15-338.15) (0.01)	(1338,1233)	pulse-echo	>99.0
Daridon <i>et. al.</i> [29]	2013	7	(313.15-373.15) (0.01)	(1370-1171)	pulse-echo	99
Estearato de Metilo (C_{18:0})						
Gouw and Vlugtert [32]	1964	1	(313.15) (0.1)	(1333.4) (0.1)	interferômetro	>99.7
Tat and Van Gerpen [33]	2003	-	(293.15-373.15) (0.5)	(1406.5-1142.2)	pulse-echo	-
Tat and Van Gerpen NREL[34]	2003	5	(313.15-373.15)	(1329.1-1130.1)	pulse-echo	-
Ott et al [35]	2008	5	(318.15- 338.15)(0.01)	(1317-1248)	pulse-echo	>99.0
Oleato de Metilo (C_{18:1})						
Gouw and Vlugtert [32]	1964	2	(293.15,313.15) (0.1)	(1407.7,1337.9) (0.1)	interferômetro	>99.7
Tat and Van Gerpen [33]	2003	-	(293.15-373.15) (0.5)	(1416.2,1147.4)	pulse-echo	-
Tat and Van Gerpen NREL[34]	2003	5	(313.15-373.15)	(1411.3-1141.6)	pulse-echo	-

Ott et al [35]	2008	7	(278.15- 338.15) (0.01)	(1462-1250)	pulse-echo	>99.0
Freitas <i>et. al.</i> [23]	2013	12	(288.15-343.15) (0.1)	(1427.25-1238.21)	pulse-echo	99
Daridon <i>et. al.</i> [29]	2013	10	(283.15-373.15) (0.01)	(1445.5-1139.1)	pulse-echo	99
Linoleato de Metilo (C _{18:2})						
Gouw and Vlugtert [32]	1964	2	(293,313.15) (0.1)	(1418.8,1347.9) (0.1)	interferômetro	>99.7
Tat and Van Gerpen [33]	2003	-	(293.15-373.15) (0.5)	(1423.2-1155.9)	pulse-echo	-
Tat and Van Gerpen NREL[34]	2003	5	(313.15-373.15)	(1422.3-1154.5) (0.1)	pulse-echo	-
Ott et al [35]	2008	7	(278.15- 338.15) (0.01)	(1472-1260)	pulse-echo	>99.0
Daridon <i>et. al.</i> [29]	2013	10	(283.15-373.15) (0.01)	(1456.7-1149.0)	pulse-echo	99

4 – Poluição e sua caracterização

4.1 – Emissões de gases

O biodiesel reduz a emissão de partículas poluentes e gases de escape como os hidrocarbonetos (HC) e o monóxido de carbono (CO). Este benefício deve-se ao facto de o biodiesel conter cerca de 11% mais de oxigénio. O oxigénio permite uma combustão mais completa do combustível, resultando assim menos emissões. Testes mostraram que a redução na emissão de partículas poluentes de hidrocarbonetos e de monóxido de carbono são independentes da matéria-prima do biodiesel [10].

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, (EPA - U.S Environmental Protection Agency) realizou testes nas emissões de motores a diesel com 80 misturas de biodiesel e conclui que os benefícios da utilização deste combustível são reais e previsíveis para uma vasta gama de misturas de biodiesel [10]. Este estudo também demonstrou que uma mistura do tipo B20 (20% de biodiesel) conduz ao aumento das emissões de NO_x em cerca de 2% em relação ao diesel proveniente do petróleo. Uma análise detalhada dos dados produzidos pela EPA, conduziu a resultados, recentes, que mostram um impacto positivo da mistura B20 nas emissões de HC e CO. No entanto, as emissões de NO_x são também grandemente dependentes do *design* do motor. [10].

Ao nível das emissões dos gases de efeito estufa (incluindo dióxido de carbono [CO₂] e metano [CH₄]) verifica-se uma redução em 41% se o biodiesel for produzido a partir de campos agrícolas onde se realiza uma produção contínua. [10]. Enquanto as plantas crescem, consomem dióxido de carbono [CO₂] da atmosfera para desenvolver as suas raízes, folhas e sementes. Depois de extrair óleo dessas plantas, este é convertido em biodiesel e a sua combustão origina emissões de gases como o dióxido de carbono [CO₂]. No entanto, este ciclo não aumenta a concentração de CO₂ na atmosfera, uma vez que a cultura seguinte vai consumir CO₂ à medida que cresce [10].

Quando são consumidos combustíveis fósseis como o carvão e o diesel, 100% do CO₂ libertado na combustão é adicionado à concentração de CO₂ na atmosfera [10]. Estudos demonstram que 1 litro de diesel conduz a uma emissão de cerca de 2.6 kg de CO₂ e o correspondente em biodiesel origina cerca de 1 kg de CO₂ [12].

4.2 – Número de cetano

O número de cetano é um dos principais indicadores da qualidade do combustível. Esta propriedade está relacionada com a qualidade de ignição de um combustível num motor a diesel. Geralmente quanto maior for o número de cetano, melhor é a qualidade de ignição do combustível e vice-versa [19,30].

O número de cetano do biodiesel depende do óleo usado como matéria-prima. Os ácidos gordos são constituídos por longas cadeias de carbonos de vários tamanhos, tipicamente entre 10 a 18 carbonos (C10 a C18), ligadas a grupos carbonilo. Algumas destas cadeias não contêm ou podem possuir uma, duas, ou mais ligações duplas e o grupo carbonilo pode ter diferentes localizações. O número de cetano aumenta com o comprimento da cadeia carbonatada, diminui com o número de ligações duplas e varia também, com as várias localizações do grupo carbonilo [12].

O número de cetano é geralmente determinado num motor especificamente modificado para esse efeito. Por exemplo, a norma ASTM D613 faz uso de um tipo de motor para a determinação do número de cetano. No entanto, uma alternativa a esta abordagem, consiste na utilização de um dispositivo de teste da qualidade de ignição, IQT (Ignition Quality Tester), que é estruturalmente menos complexo e muito mais competitivo em termos de reprodutibilidade e repetibilidade dos resultados. Existe a norma ASTM (D6890) que pode ser usada como alternativa à norma D613 e que utiliza este dispositivo de teste de qualidade de ignição [30].

Estudos realizados em 2003 [36], 2005 [19] e 2008 [30] por Knothe reportam número de cetano de vários FAME determinados usando o método do IQT. Na tabela 11 estão representados os números de cetano para alguns dos ésteres metílicos mais importantes.

Tabela 11 – Estrutura química, número de cetano de FAME puros [19,30,36].

FAME	Estrutura	NC
Metil Laurato	C _{12:0}	66,70
Metil Miristato	C _{14:0}	66,20
Metil Palmitato	C _{16:0}	85,90
Metil Palmitoleato	C _{16:1}	56,59
Metil Estearato	C _{18:0}	101,00
Metil Oleato	C _{18:1}	56,55
Metil Linoleato	C _{18:2}	38,20
Metil Linolenato	C _{18:3}	22,70

A determinação do número de cetano através de procedimentos experimentais, constitui uma abordagem muito cara e demorada [21]. Dada a dificuldade encontrada na determinação experimental do número de cetano procurou-se estabelecer relações entre este e as propriedades e composição do biodiesel. São propostas na literatura várias expressões para calcular o número de cetano para o biodiesel. Essas expressões estabelecem correlações matemáticas relacionando o número de cetano com diferentes propriedades. No estudo Lapuerta et al. [37,38] é apresentado um modelo para estimar o número de cetano para o biodiesel, baseado numa revisão da literatura. No estudo Bamgboye et al [3] foi determinada uma equação para prever o número de cetano, aplicando múltiplas regressões lineares, com um coeficiente de determinação R^2 de 0.883. Uma equação para prever o número de cetano com base nas propriedades térmicas do biodiesel é apresentada no estudo Sivaramakrishnan K, et al [28]. Com base em redes neurais artificiais e em múltiplas regressões lineares é apresentado no estudo Piloto-Rodríguez R, et al [21], uma outra equação é reportada.

A maioria dos modelos publicados, foram desenvolvidos usando técnicas de regressão linear múltiplas (MLR – Multiple Linear Regression) [21]. O número de cetano pode, também, ser relacionado com as emissões de escape. Em comparação com o diesel proveniente do petróleo, a combustão do biodiesel pode produzir elevadas emissões de NO_x. Essas emissões diminuem, em certa medida, com o aumento do número de cetano e com o aumento do nível de saturação dos FAME [23,30].

No estudo levado a efeito por A. Gopinath et al. [39] foram realizados ensaios experimentais para determinar a quantidade de emissões produzidas pela combustão de

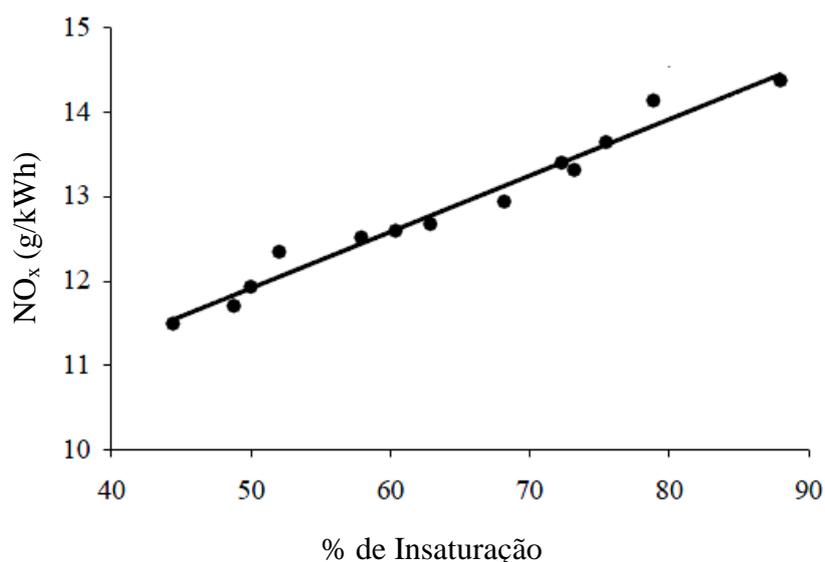
diferentes biodieséis provenientes de diferentes matérias-primas num motor a diesel [39]. Os resultados estão representados na tabela 12.

Tabela 12 – Valores experimentais das emissões produzidas pelo motor estudado e número de cetano respetivo, várias amostras de biodiesel provenientes de matérias-primas diferentes

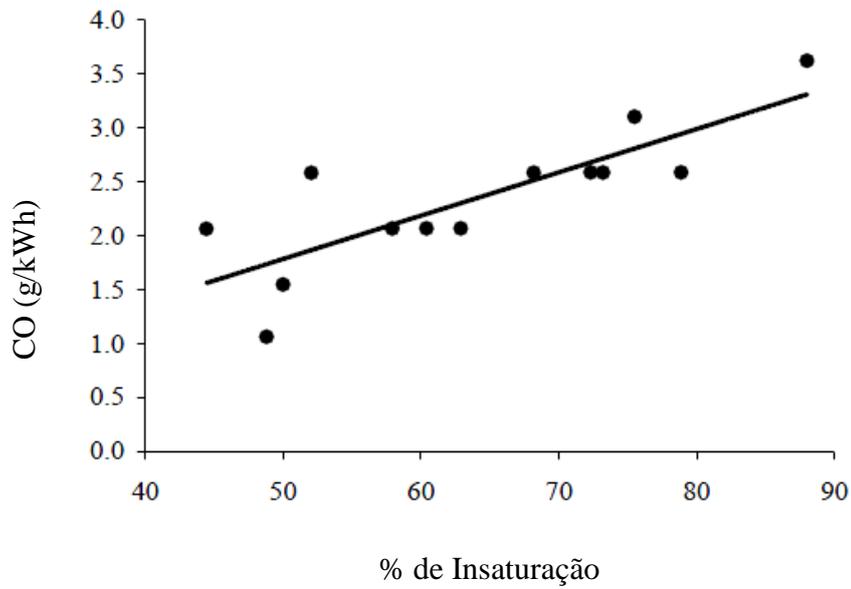
Matéria-Prima	NO _x ^a	CO ^b	HC ^c	NC ^d
Girassol	14,378	3,618	0,389	47,8
Semente de algodão	13,317	2,582	0,345	52,1
Palma	11,700	1,061	0,287	64

^a – Emissões de oxido de nitrogénio (g/Kwh). ^b – Emissões de monóxido de carbono (g/Kwh). ^c – Emissões de hidrocarbonatos (g/Kwh). ^d – Número de cetano.

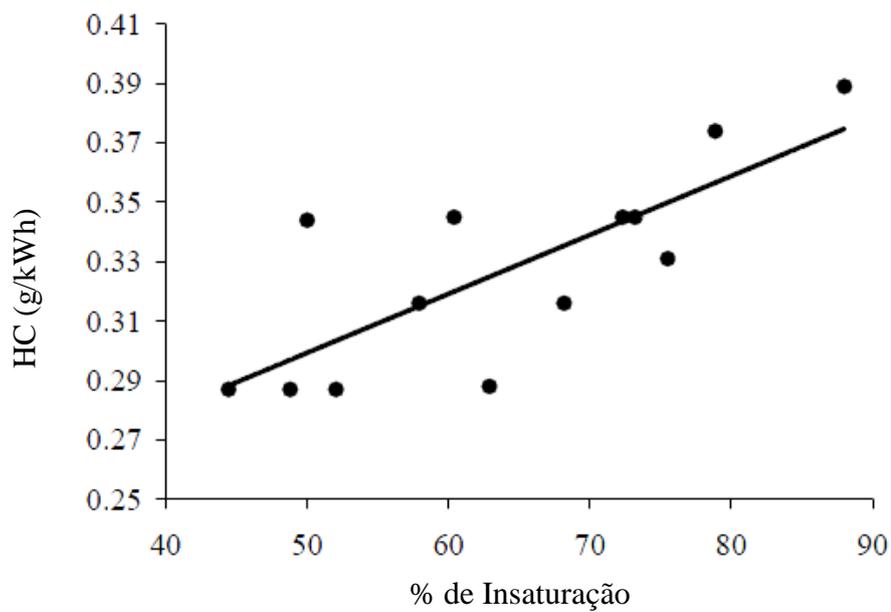
Analisando os resultados obtidos no estudo anteriormente referido, Tabela 12, juntamente com os dados representadas na tabela 4 pode-se concluir que o incremento da quantidade de FAME com cadeias de carbonos mais longas (por exemplo o C_{18:0} e C_{20:0}) aliado ao aumento da saturação do biodiesel, conduz a uma diminuição nas emissões de NO_x. No que diz respeito às emissões de CO (monóxido de carbono) e HC (hidrocarbonetos) verifica-se também uma diminuição, embora, menos acentuada [39]. A figura 4 ilustra a variação das emissões em função da percentagem de insaturação das amostras de biodiesel.



a)



b)



c)

Figura 4 – a) -Variação das emissões de NO_x com a percentagem de insaturação. b) - Variação das emissões de CO com a percentagem de insaturação. c) - Variação das emissões de HC com a percentagem de insaturação. [39].

5 – Materiais e método

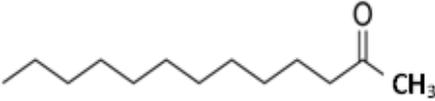
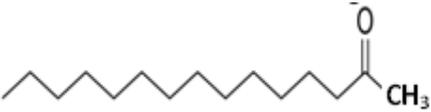
5.1 – Materiais

5.1.1 – Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME)

Neste trabalho foram estudados os FAME saturados Laurato de Metilo C_{12:0}, Miristato de Metilo C_{14:0}, Palmitato de Metilo C_{16:0} e Estearato de Metilo C_{18:0} e os FAME insaturados Oleato de Metilo C_{18:1} e Linoleato de Metilo C_{18:2}.

Os ésteres foram adquiridos a partir de dois fornecedores comerciais, o Linoleato da *Acros Organics* e os restantes da *Sigma-Aldrich*. Na tabela 13 encontram-se representados todos os ésteres estudados bem como o seu grau de pureza e a sua estrutura química.

Tabela 13 – Ésteres metílicos estudados e o seu grau de pureza e estrutura química.

<p>1 – Laurato de Metilo, C_{12:0} Grau de pureza ≥ 98%. CAS number: 111-82-0</p>  	<p>4 – Estearato de Metilo, C_{18:0} Grau de pureza ≥ 96%. CAS number: 112-61-8</p>  
<p>2 – Miristato de Metilo, C_{14:0} Grau de pureza ≥ 98%. CAS number: 124-10-7</p>  	<p>5 - Oleato de Metilo, C_{18:1} Grau de pureza 99%. CAS number: 112-62-9</p>  
<p>3 - Palmitato de Metilo, C_{16:0} Grau de pureza ≥ 97%. CAS number: 112-39-0</p>  	<p>6 - Linoleato de Metilo, C_{18:2} Grau de pureza 99%. CAS number: 112-63-0</p>  

5.1.2 – Amostras de biodiesel sintético

Em primeiro lugar foi necessário efetuar uma pesquisa bibliográfica com o objetivo de encontrar a composição de amostras de biodiesel e o seu número de cetano, obtido experimentalmente. A escolha das amostras de biodiesel a estudar foi efetuada com base na fiabilidade do método usado na determinação do número de cetano. Foi também necessário escolher amostras que possibilitassem abranger uma larga gama de números de cetano, respeitando as especificações das normas reguladoras. Foram escolhidas cinco amostras para serem estudadas. O primeiro biodiesel, CS (cottonseed), é proveniente de óleo de semente de algodão. O número de cetano e a composição foram reportados por Wadumesthrige et al [22]. A amostra de biodiesel BT (beef tallow), é proveniente de sebo bovino, o seu número de cetano e a sua composição foram estudados em LF. Ramirez et al [40]. O biodiesel PF (poultry fat), é obtido a partir de gordura de aves, o seu número de cetano e a sua composição encontram-se referidos no estudo Wadumesthrige et al [22]. Por fim foram escolhidas duas amostras de biodiesel provenientes da mesma matéria-prima, mas com composições e números de cetano distintos. Essas amostras, YGI e YGII (yellow grease), têm como matéria-prima gordura amarela (derivada dos óleos alimentares usados na indústria “fast-food”) e a sua composição e números de cetano são reportados, respetivamente, nos estudos Kinast et al [41] e Canakci et al [42]. Na tabela 14 estão representados os números de cetano e as composições das amostras em função dos ésteres metílicos presentes na sua composição.

Tabela 14 – Composição das amostras de biodiesel estudadas.

FAME	CS		BT		PF		YG I		YG II	
	M _{FAME} [mg]	%								
C14:0	0.0406	0.93	0.0218	0.50	0.0410	0.94	0.0000	0.00	0.1130	2.83
C16:0	1.0902	24.98	0.7476	17.00	1.1094	25.56	0.5173	11.90	1.1413	28.57
C18:0	0.1163	2.66	0.4137	9.41	0.3400	7.83	0.6274	14.43	0.5221	13.07
C18:1	0.8065	18.48	1.3731	31.24	1.5775	36.34	3.1509	72.46	1.8614	46.60
C18:2	2.3110	52.94	1.8395	41.85	1.2727	29.32	0.0528	1.21	0.3564	8.92
Total	4.3646	---	4.3957	---	4.3406	---	4.3484	---	3.9942	---
NC	51.3		53.8		55.6		57.8		62.6	

A preparação das amostras foi efetuada com base na tabela 14, mais especificamente usando as massas que correspondem a cada éster metílico. Para isso recorreu-se a uma balança analítica, Mettler AT 200, com um erro de ± 0.1 mg.

Devido ao elevado preço no mercado e também à carência de valores experimentais de velocidade ultrassônica na literatura de alguns ésteres metílicos de composição minoritária, a percentagem desses ésteres na composição das amostras foi adicionada à percentagem dos ésteres estruturalmente mais semelhante e mais abundante no biodiesel. A percentagem do composto C_{15:0} foi adicionada à do C_{14:0}, a do C_{16:1} à do C_{16:0}, a do C_{17:0} à do C_{16:0}, a dos compostos C_{20:0}, C_{22:0}, C_{24:0} à do C_{18:0} e a dos C_{18:3}, C_{20:1}, C_{22:1} à do C_{18:2}. Este procedimento é utilizado em outros estudos, especificamente para a determinação da velocidade ultrassônica no biodiesel [23].

5.2 – Instrumentação e Montagem Experimental

5.2.1 – Instrumentação

A medida experimental de velocidade ultrassônica exige a utilização de instrumentação eletrônica de elevada qualidade e estabilidade, para possibilitar a obtenção de resultados rigorosos e fiáveis. A parte eletrônica responsável pela emissão e leitura do sinal inclui (figura 5) : um osciloscópio digital (figura 6) Tektronix modelo TDS 2012B (100MHz, 1Gb/s) onde é visualizado e analisado o sinal correspondente ao líquido contido na célula, um gerador de impulsos (figura 7), amplificador de sinal (figura 8) e dois transdutores ultrassônicos *Olympus V543, 5MHz* (Figura 9).

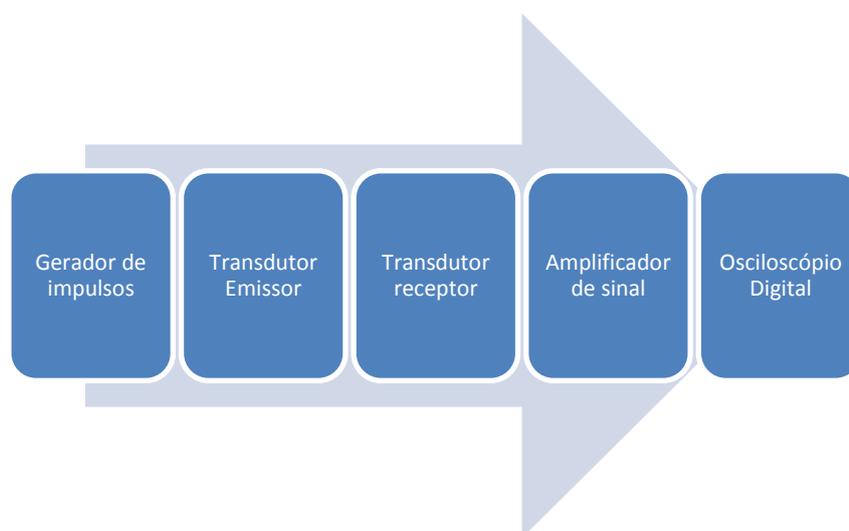


Figura 5 – Esquema da instrumentação responsável pela emissão e leitura do sinal estudado.



Figura 6 – Osciloscópio digital.

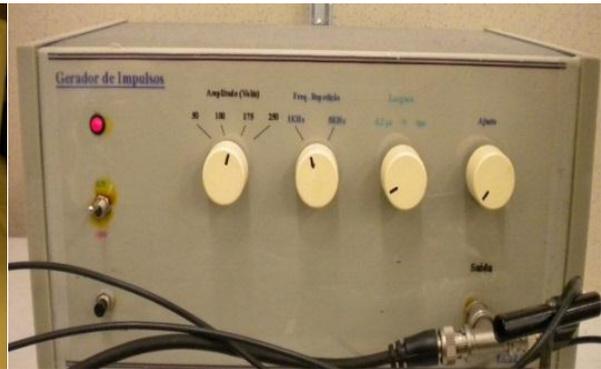


Figura 7 – Gerador de impulsos.



Figura 8 – Amplificador de sinal.



Figura 9 – Transdutor acústico

Para o ajuste e medição da temperatura foi utilizado um termómetro digital (com uma precisão de 0.01°C), *Isotermal Technology (ISOTECH) TTI – 10*, figura 10, e um termóstato juntamente com um banho térmico, *Fisher Scientific Polystat 5D+37*, figura 11.



Figura 10 – Termómetro Digital.



Figura 11 – Termóstato e banho térmico.

5.2.2 – Montagem Experimental

A configuração que permitem a medição da velocidade ultrassonora (figura 12) é constituída pela célula acústica (1), válvulas e tubagem que permitem colocar e retirar o líquido da célula (2) e por um banho termostático (3).

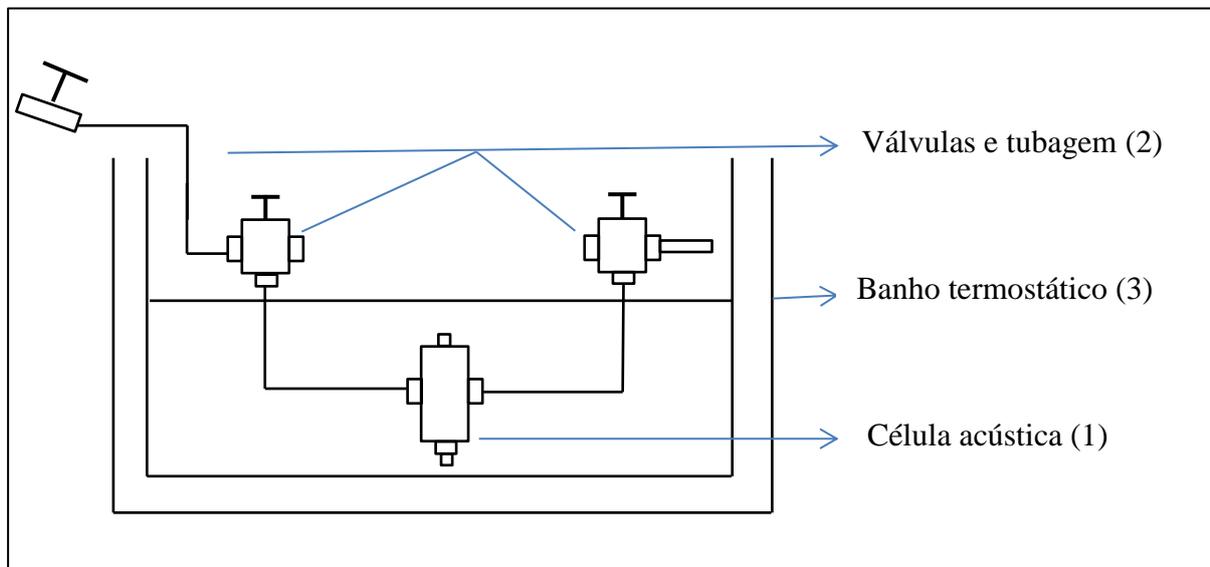


Figura 12 – Diagrama esquemático das instalações utilizadas.

A célula acústica, as válvulas e tubagens que constituem o sistema encontram-se acopladas a uma estrutura de aço (figura 13) que nos permite facilmente colocar e retirar a célula do banho térmico.

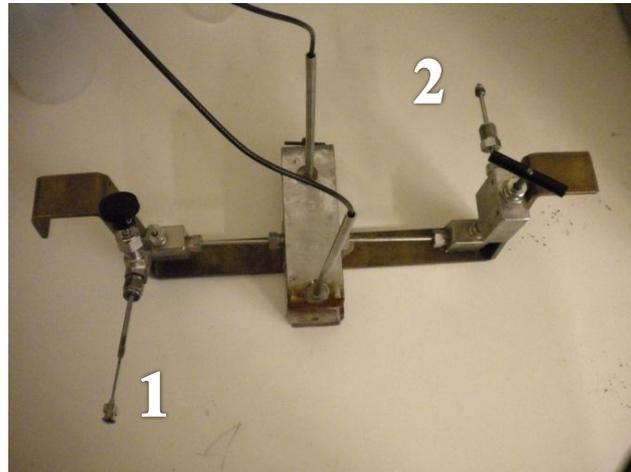


Figura 13 - Estrutura que permite acoplar os elementos que constituem o sistema. 1 – válvula de entrada do sistema, 2 – válvula de saída do sistema.

5.2.2.1 -Célula acústica

A célula acústica, figura 14, contém no seu interior uma cavidade cilíndrica (3) onde é introduzido o líquido a ser estudado. Os transdutores acústicos (1) e (5) são introduzidos na célula, encostados a uma parede de aço inox (2) e (4), que os separa do líquido, não permitindo o contacto entre os dois. Deve se utilizado um meio de acoplamento entre os transdutores e o aço. As paredes do aço inox têm uma espessura desconhecida. No método utilizado, para determinar o tempo de propagação (Δt) dos ultrassons no líquido, é necessário ter em conta esse facto.

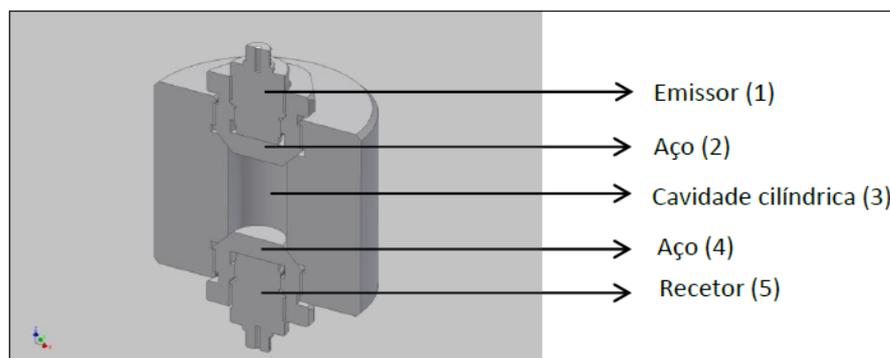


Figura 14 – Esquema em corte longitudinal da célula acústica utilizada.

Os transdutores encontram-se protegidos por uma cápsula de acrílico, para que não haja qualquer contacto entre a água que constitui o banho térmico e os próprios transdutores. A figura 15 ilustra a célula acústica, que se encontra acoplada a uma estrutura de aço.

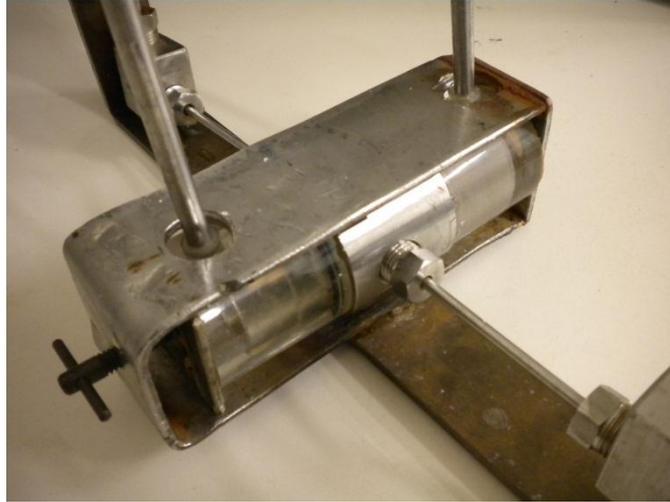


Figura 15 – Célula acústica.

5.2.3 – Preparação do sistema de medida

É necessário efetuar uma limpeza de todas as componentes de medida, antes e depois de realizar medidas de velocidade de propagação nos fluidos. Essa limpeza deve ser executada de forma sequencial seguindo sempre os seguintes passos: (1) Com a ajuda de uma seringa, deve ser introduzida acetona através da válvula 1. Deve ser colocado um balão volumétrico de (figura 16) na válvula 2 (figura 13) para recolher essa acetona; (2) de seguida, para garantir que a célula se encontra sem qualquer resíduo, é necessário fazer circular azoto por todo o sistema, primeiro entrando na válvula 1 e de seguida na válvula 2, ao longo de 5 minutos. Depois destes procedimentos, é necessário introduzir a estrutura que contém a célula acústica no banho térmico.



Figura 16 – Balão volumétrico.

5.2.4 - Medição do tempo de propagação (Δt)

Para iniciar as medidas é necessário em primeiro lugar colocar o banho térmico, e conseqüentemente a célula acústica à temperatura desejada. Para isso, basta definir no termóstato qual a temperatura desejada. De seguida, utilizando uma seringa e através da válvula 1 (figura 13) deve ser introduzido no sistema o líquido que se pretende estudar. Para evitar uma contaminação dos líquidos utilizados, as seringas devem ser esterilizadas. Para haver um reaproveitamento do líquido utilizado, previamente deve ser colocado na válvula 2 (figura 13) um pequeno balão volumétrico, evitando-se assim a perda do líquido utilizado. Estes procedimentos devem ser sempre realizados com luvas de proteção. Depois de o líquido se encontrar no interior da célula e da temperatura estar estabilizada no valor desejado, ajusta-se o sinal visualizado no osciloscópio, tanto em amplitude como em termos da base de tempo. A figura 17 ilustra um sinal de propagação típico nos fluidos testados.

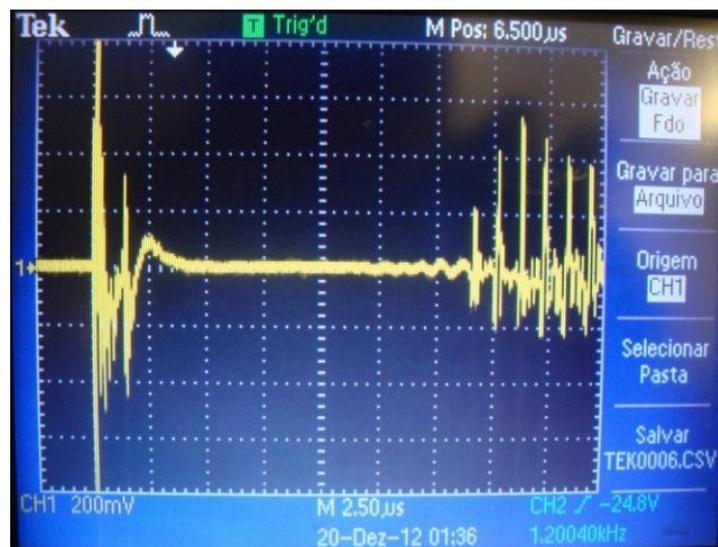


Figura 17 – Sinal visualizado no osciloscópio.

Na imagem é visível o sinal de emissão, isto é, o sinal emitido pelo transdutor emissor e os diferentes sinais recebidos pelo transdutor recetor. O sinal visualizado no osciloscópio, deve ser gravado para posteriormente ser tratado. Para realizar uma nova medida, basta colocar o banho térmico à temperatura desejada, deixar a temperatura estabilizar e gravar, de seguida o sinal correspondente. Na realização deste trabalho, os sinais obtidos foram posteriormente tratados no programa *Matlab*, com o objectivo de determinar o tempo de propagação no líquido estudado, tendo em conta todos os factos anteriormente referidos.

Na figura 18, encontra-se uma representação de um conjunto de sinais que dizem respeito aos sinais emitidos e recebidos pelos transdutores emissor e recetor, respetivamente. Estes sinais são visualizados no osciloscópio.

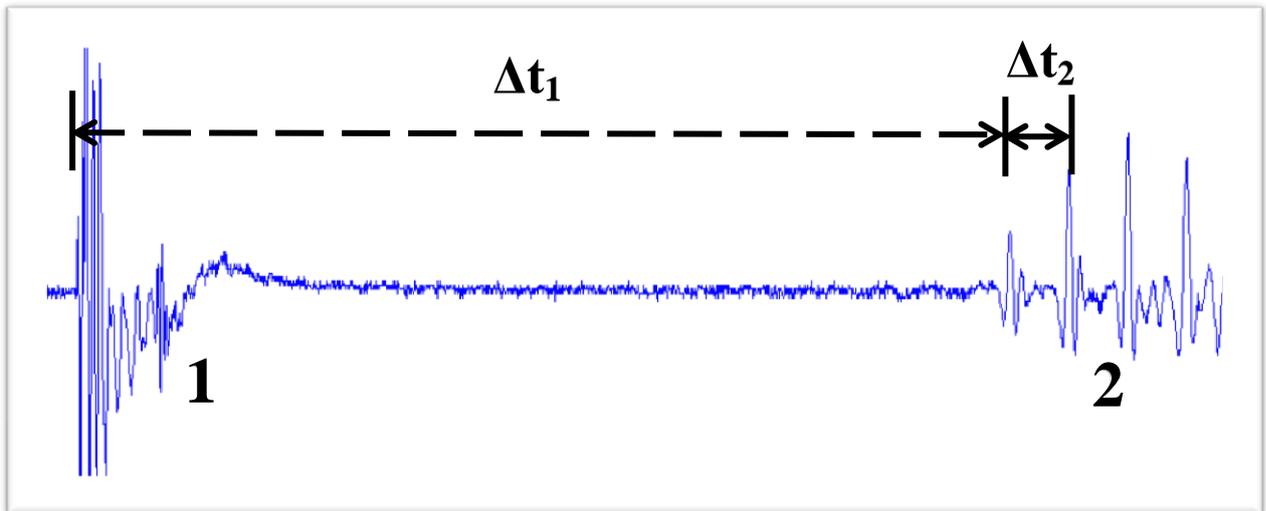


Figura 18 – Representação dos sinais visualizados no osciloscópio.

O sinal representado pelo número 1 diz respeito ao sinal de emissão, isto é, representa o impulso emitido pelo gerador de impulsos. Por sua vez o sinal representado pelo número 2 diz respeito a todos os sinais recebidos pelo transdutor recetor. O tempo de propagação Δt_1 corresponde ao percurso efetuado pelo sinal acústico entre os dois transdutores. Nesse percurso o sinal atravessa duas paredes de aço e o líquido em estudo. O tempo de propagação Δt_2 corresponde à diferença entre dois ecos recebidos, representando assim o tempo em que o sinal percorre as duas paredes de aço. Sendo assim, o tempo de propagação do sinal acústico no líquido estudado, é obtido subtraindo o tempo de propagação 2 ao tempo de propagação 1, $\Delta t = \Delta t_1 - \Delta t_2$. Os cálculos descritos anteriormente são efetuados no programa Matlab, onde desta forma é calculado o tempo de propagação do sinal acústico no líquido em estudo.

5.3 - Calibração da célula acústica

Para a determinação do valor da velocidade ultrassonora através da medida do tempo de propagação, Δt , podiam ser utilizados dois métodos distintos. Um dos métodos, consiste em aplicar diretamente a definição de velocidade ultrassonora, u , utilizando a distância entre os dois transdutores, L , e calculando o seu valor utilizando a seguinte expressão:

$$u = \frac{L}{\Delta t} \quad (1)$$

O outro método consiste, em primeiro lugar, na realização de uma pesquisa na literatura (bibliográfica) com o objetivo de escolher líquidos padrão, isto é, líquidos com velocidades ultrassonoras que contenham incertezas muito reduzidas na determinação das mesmas. De seguida são determinados experimentalmente os tempos de propagação dos líquidos escolhidos, para várias temperaturas. Por fim, é determinada uma correlação entre as velocidades ultrassonoras da literatura e os tempos de propagação determinados às temperaturas escolhidas. Devido à geometria da célula e à sua constituição, torna-se muito complicado a medição da distância exata entre os dois transdutores, além de ainda ser necessário ter em conta a precisão do instrumento de medida utilizado nessa medição. Se for utilizado o segundo método, não se tem essa desvantagem no entanto vamos ter uma incerteza dependente da incerteza das medidas de velocidades utilizadas na calibração da célula. Devidos a todos estes factos o método a escolher deve ser o segundo. Os líquidos escolhidos para a calibração da célula, usando o segundo método, devem abranger uma larga gama de valores de u , de modo a que as medidas efetuadas para as substâncias a medir se encontrem nessa gama, validando assim os resultados obtidos.

A equação 2, reportada no estudo Azevedo et al. [31] (onde é utilizada uma célula acústica semelhante à do presente trabalho) foi usada para efetuar a correlação entre os tempos de propagação, às temperaturas escolhidas, e as velocidades retiradas da literatura.

$$\frac{1}{u_{lit}} = (C_1 + C_2 T) + (C_3 + C_4 T) \Delta t \quad (2)$$

onde u_{lit} representa a velocidade, T a temperatura (K) e Δt o tempo de propagação no líquido estudado. Para se proceder à calibração da célula acústica, foram efetuadas medidas de Δt numa larga gama de temperaturas, mantendo a pressão constante (pressão atmosférica). Para esse efeito foram utilizados três líquidos, água Mili-Q [43], tolueno (99,9%) [44] e 1,4 – butanediol (99,9%) [45], com incertezas nas medidas da velocidade ultrassonora menores que 1.5 m.s^{-1} . Os dados relativos à calibração, isto é, as medidas efetuadas (temperatura T , tempo de propagação Δt e velocidades ultrassonoras da literatura u_{lit}) encontram-se em anexo. Para efetuar a calibração da célula, realizou-se uma correlação dos dados obtidos com a equação 2.

Para esse efeito foi usado o programa *Sigma-Plot*. Na tabela 15, encontram-se representados os valores dos parâmetros da equação de calibração (equação 2).

Tabela 15 – Parâmetros da equação de calibração da célula acústica.

Parâmetros	Valor numérico
C_1 ($m^{-1}.s$)	-0,000184069
C_2 ($m^{-1}.s.K^{-1}$)	3,45446e-007
C_3 ($m^{-1}.s$)	64,0477
C_4 ($m^{-1}.s.K^{-1}$)	-0,037784

De forma a avaliar a fiabilidade da equação de calibração (em relação aos dados da literatura) foi calculado o seu desvio padrão (equação 3), σ_u , e desvio médio absoluto, AAD (%) (equação 4). Obteve-se um $\sigma_u = 1.285 \text{ m.s}^{-1}$ e um $AAD (\%) = 0.070$

$$\sigma_u = \sqrt{\sum_{i=0}^N \frac{(u_{lit} - u_{calc})^2}{N - p}} \quad (3) \quad AAD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \left| \frac{u_{calc} - u_{lit}}{u_{lit}} \right| \quad (4)$$

onde N é o número de pontos usados, p o número de parâmetros da equação de calibração, u_{lit} a velocidade retirada da literatura e u_{calc} a velocidade calculada a partir da calibração.

Na figura 19 encontra-se uma representação gráfica da equação de calibração. Como se pode verificar, obtêm-se uma larga gama de valores de velocidade ultrassonora para os quais a equação de calibração é válida.

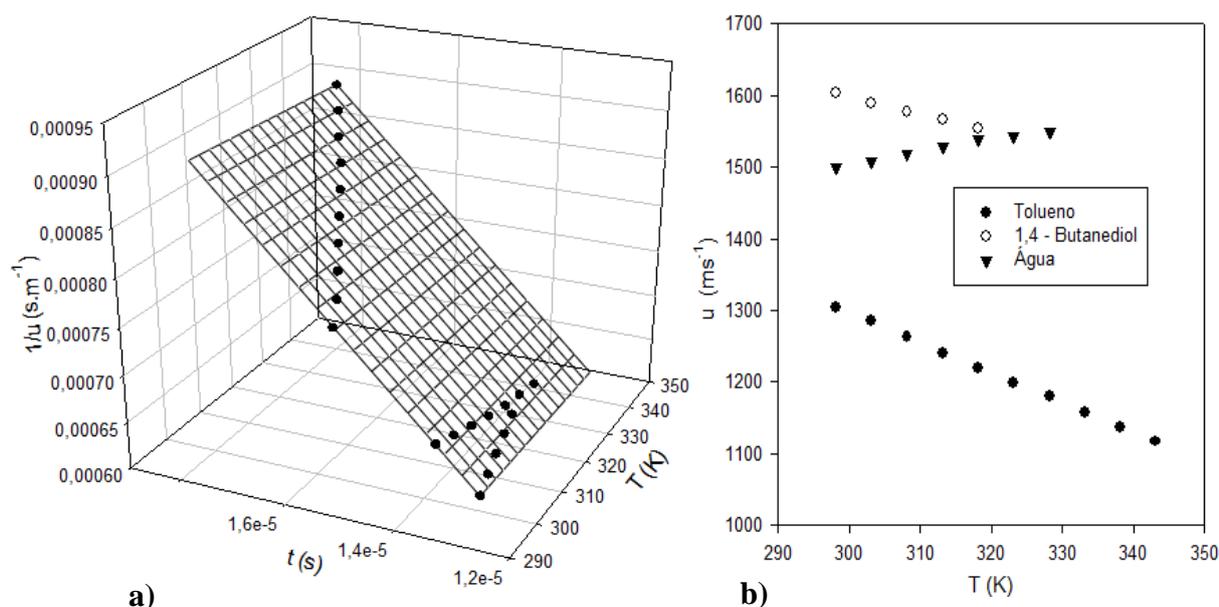


Figura 19 – a) Representação gráfica da equação de calibração. b) Representação gráfica da velocidade ultrassonora dos líquidos usados na calibração em função da temperatura.

6 – Resultados / Discussão

6.1 – Velocidade ultrassonora nos ésteres metílicos

Utilizando a equação de calibração (equação 2) foram calculados valores das velocidades em função da temperatura que se apresentam na tabela 16. Essas velocidades foram calculadas para o Laurato de Metilo (C_{12:0}), Miristato de metilo (C_{14:0}), Palmitato de metilo (C_{16:0}), Estearato de metilo (C_{18:0}), Oleato de metilo (C_{18:1}) e Linoleato de metilo (C_{18:2}).

Tabela 16 – Valores experimentais da velocidade ultrassonora (u) para os ésteres metílicos à pressão atmosférica.

C _{12:0}		C _{14:0}		C _{16:0}		C _{18:0}		C _{18:1}		C _{18:2}	
T/K	Laurato de metilo u (m.s ⁻¹)	T/K	Miristato de metilo u (m.s ⁻¹)	T/K	Palmitato de metilo u (m.s ⁻¹)	T/K	Estearato de metilo u (m.s ⁻¹)	T/K	Oleato de metilo u (m.s ⁻¹)	T/K	Linoleato de metilo u (m.s ⁻¹)
288.15	---	288.15	--- ^a	288.15	--- ^a	288.15	--- ^a	288.15	---	288.41	1434.5
293.15	---	293.15	---	293.15	--- ^a	293.15	--- ^a	293.15	---	293.33	1414.5
298.25	1332.3	298.15	1350.9	298.15	--- ^a	298.15	--- ^a	298.28	1389.9	298.15	1398.3
303.17	1313.5	303.15	1331.5	303.25	--- ^a	303.25	--- ^a	303.79	1365.3	303.20	1378.5
308.26	1293.5	308.17	1312.8	308.15	---	308.15	--- ^a	308.15	1353.3	308.20	1360.3
313.15	1277.8	313.15	1296.6	313.42	1317.0	313.15	---	313.28	1336.0	313.15	1343.7
318.15	1258.2	318.15	1276.4	318.15	1297.0	318.15	---	318.15	1318.2	318.15	1327.6
323.17	1243.6	323.15	1255.3	323.17	1282.1	323.15	1297.3	323.15	1301.0	323.15	1308.3
328.17	1224.5	328.15	1243.2	328.15	1263.4	328.15	1281.7	328.15	1282.6	328.34	1288.8
333.15	1207.6	333.15	1228.2	333.15	1247.1	333.15	1263.1	333.15	1266.5	333.15	1272.5
338.15	1187.5	338.15	1212.1	338.15	1231.2	338.15	1248.4	338.15	1249.2	338.15	1255.9
343.15	1171.2	343.16	1192.7	343.15	1211.9	343.15	1230.1	343.15	1233.4	343.15	1239.0
348.17	1156.1	348.15	1178.4	348.15	1193.3	348.15	1215.6	348.15	1215.6	348.15	1225.1
353.15	1138.0	353.15	1162.4	353.15	1179.1	353.24	1200.1	353.15	1200.0	---	---

^a – A medida da velocidade ultrassonora não foi realizada pois o éster metílico encontra-se no estado sólido.

A partir da pesquisa bibliográfica efetuada foi possível comparar os resultados deste trabalho com os da literatura. O exposto é ilustrado nas figuras 20 a 25, onde são comparados os valores das velocidades calculadas deste trabalho com os valores da literatura. As figuras 20 a 25 (a) ilustram o comportamento da velocidade com a variação da temperatura e as figuras 20 a 25 (b) representam os desvios percentuais dos dados obtidos em relação aos dados da literatura. Esses desvios foram obtidos usando a equação 5.

$$RD(\%) = 100 \times \left(\frac{u_{exp} - u_{lit}}{u_{lit}} \right) \quad (5)$$

onde RD(%) é o desvio percentual, u_{exp} a velocidade ultrassonora obtida neste trabalho e u_{lit} a velocidade retirada da literatura.

Na figura 20 (a), é ilustrada a variação da velocidade no Laurato de metilo em função da temperatura, para os dados obtidos experimentalmente neste estudo e para os da literatura. Verifica-se que a velocidade diminui com o aumento de temperatura. Na figura 20 (b) estão representados os desvios percentuais dos dados da literatura em relação aos dados deste trabalho. Todos os dados da literatura foram retirados de estudos que constam da tabela 10, referente à pesquisa bibliográfica efetuada. Analisando esses resultados verificam-se desvios percentuais, na maioria, na ordem de 0.2% ($< 2 \text{ m.s}^{-1}$), ou seja, constata-se que os resultados obtidos estão em boa concordância com os dados da literatura.

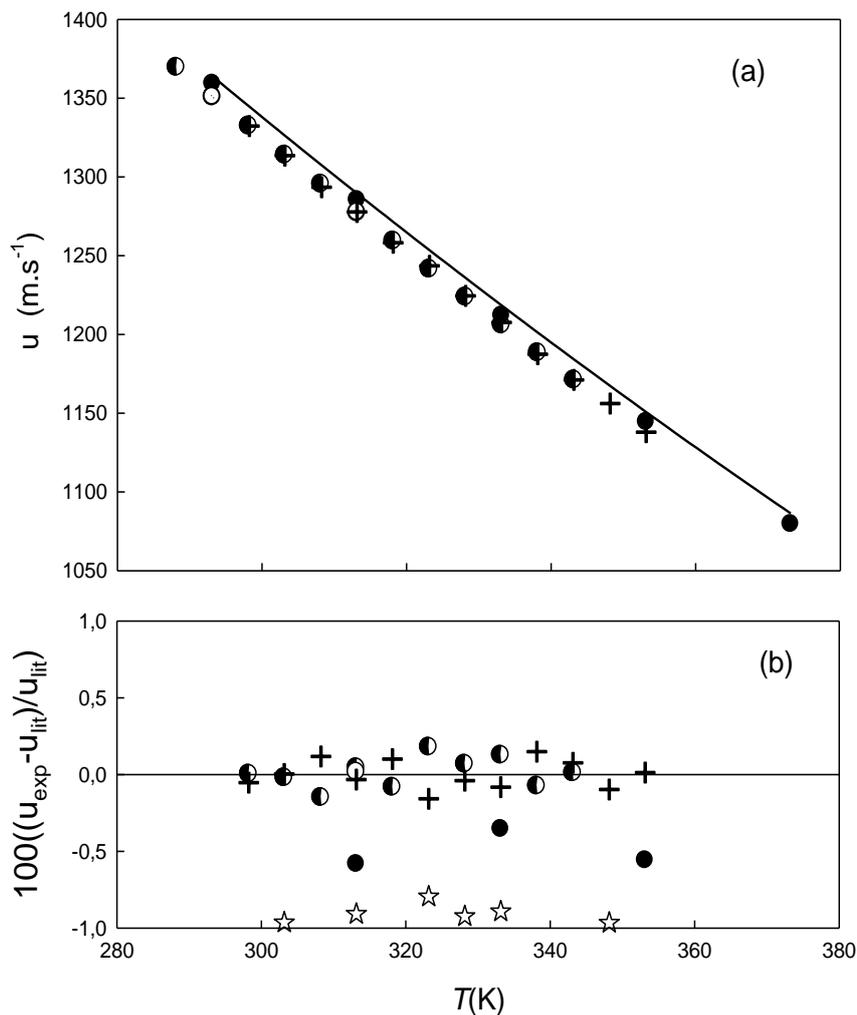


Figura 20 – Velocidade ultrassônica no Laurato de metilo em função da temperatura e desvios percentuais dos dados experimentais em relação à literatura. Legenda figura (a): +, dados experimentais; ●, Tat and van Gerpen, NREL [34]; ⊗, Gouw and Vlugter [32]; ⊙, Freitas et al. [22]; (—), estudo Tat and van Gerpen [33]; Legenda figura (b): ●, Tat and van Gerpen, NREL [34]; ⊗, Gouw and Vlugter [32]; ⊙, Freitas et al. [22]; ☆, Tat and van Gerpen [34]; +, Desvios relativos entre os valores da calibração e os valores experimentais.

Na figura 21, são representados os resultados relativos ao Miristato de metilo .Tal como para o Laurato de metilo, também para este éster se verifica que a velocidade diminui com o aumento de temperatura. Analisando os resultados obtidos verificam-se desvios percentuais, na maioria, na ordem de 0.3% ($< 3 \text{ m.s}^{-1}$), ou seja, os resultados obtidos estão em concordância com os dados da literatura. Dados esses referentes aos estudos referidos na tabela 10.

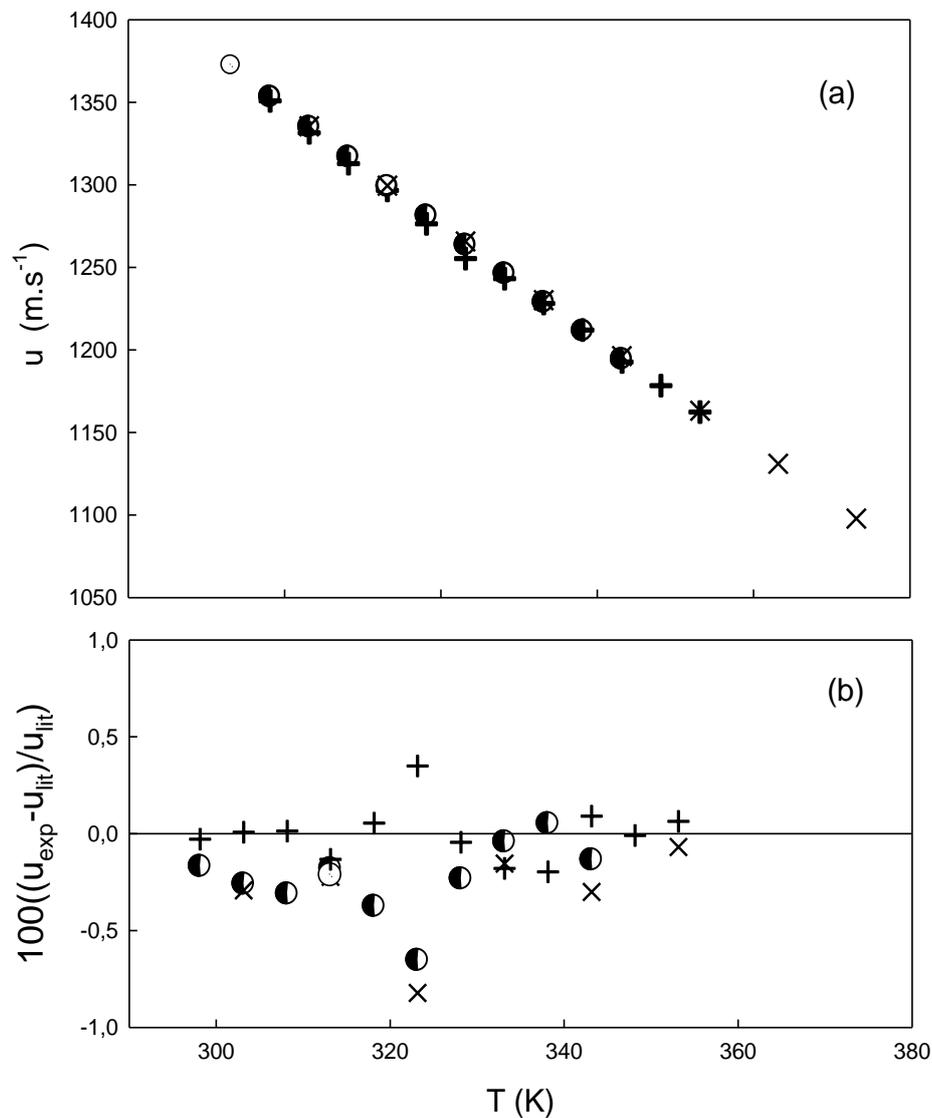


Figura 21 – Velocidade ultrassônica no Miristato de metilo em função da temperatura e desvios percentuais dos dados experimentais em relação à literatura. Legenda figura (a): +, dados experimentais; \odot , Gouw and Vlugter [32]; \bullet , Freitas et al. [22]; \times , Daridon et al. [29]; Legenda figura (b): \odot , Gouw and Vlugter [32]; \bullet , Freitas et al. [22]. \times , Daridon et al. [29] +, Desvios relativos entre os valores da calibração e os valores experimentais.

A figura 22 diz respeito ao Palmitato de metilo em função da temperatura. Tal como para os dois ésteres referidos anteriormente, também para este se verifica que a velocidade diminui com o aumento de temperatura. Analisando os resultados obtidos verificam-se desvios percentuais, na maioria, na ordem de 0.3% ($< 3 \text{ m.s}^{-1}$), ou seja, os resultados obtidos estão em concordância com os dados da literatura

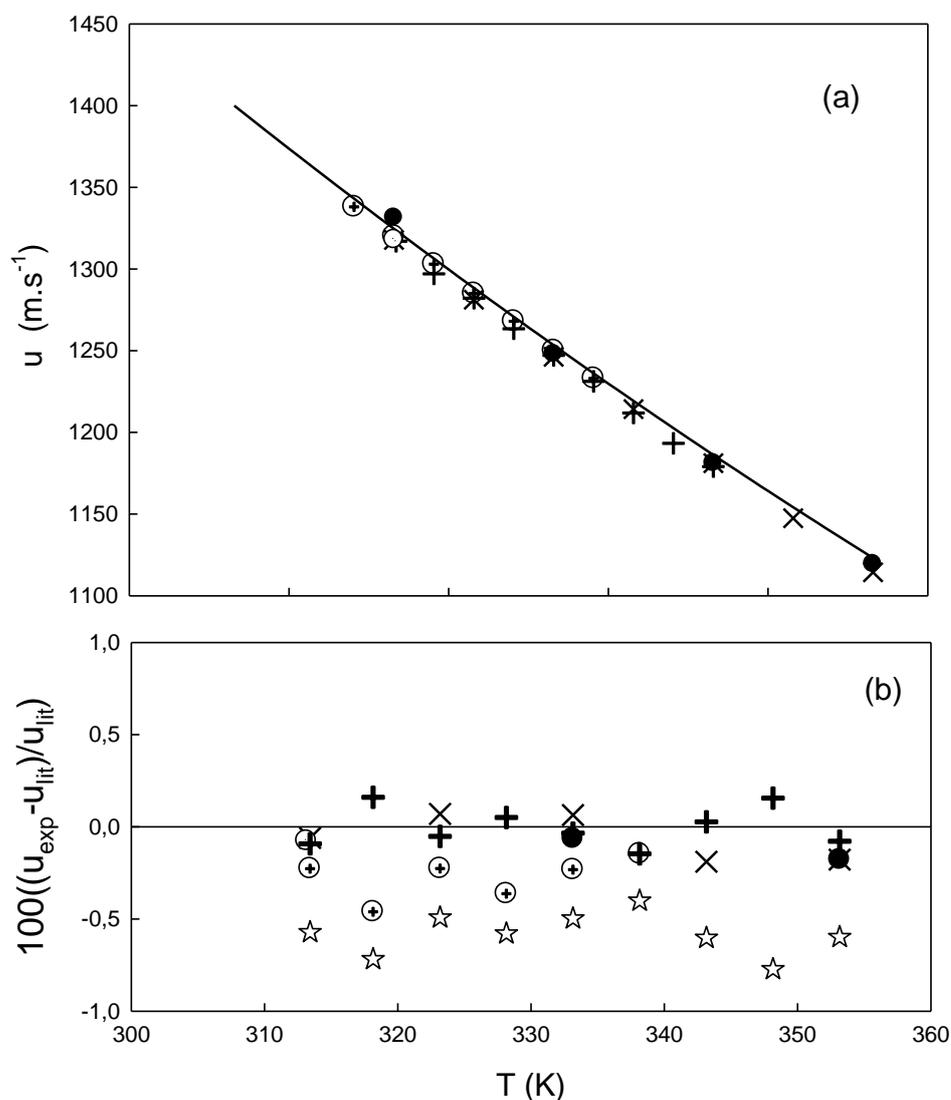


Figura 22 - Velocidade ultrassônica no Palmitato de metilo em função da temperatura e desvios percentuais dos dados experimentais em relação à literatura. Legenda figura (a): +, dados experimentais; \odot , Gouw and Vlугter [32]; \oplus , Ott et al. [35]; \bullet , Tat and van Gerpen, NREL [34]; \times , Daridon et al. [29]; (—), Tat and van Gerpen [33]; Legenda figura (b): \odot , Gouw and Vlугter [32]; \oplus , Ott et al. [35]; \bullet , Tat and van Gerpen, NREL [33]; Daridon et al. [29]; \star , Tat and van Gerpen [33]. +, Desvios relativos entre os valores da calibração e os valores experimentais.

Na figura 23 encontram-se representados os dados relativos ao Estearato de metilo em função da temperatura. Verifica-se também para este caso uma diminuição da velocidade com o aumento de temperatura. Analisando os resultados obtidos verificam-se desvios percentuais, na maioria, na ordem de 0.3% ($< 3 \text{ m.s}^{-1}$), ou seja, constata-se que os resultados obtidos estão em concordância com os dados da literatura dos estudos referidos na pesquisa bibliográfica efetuada.

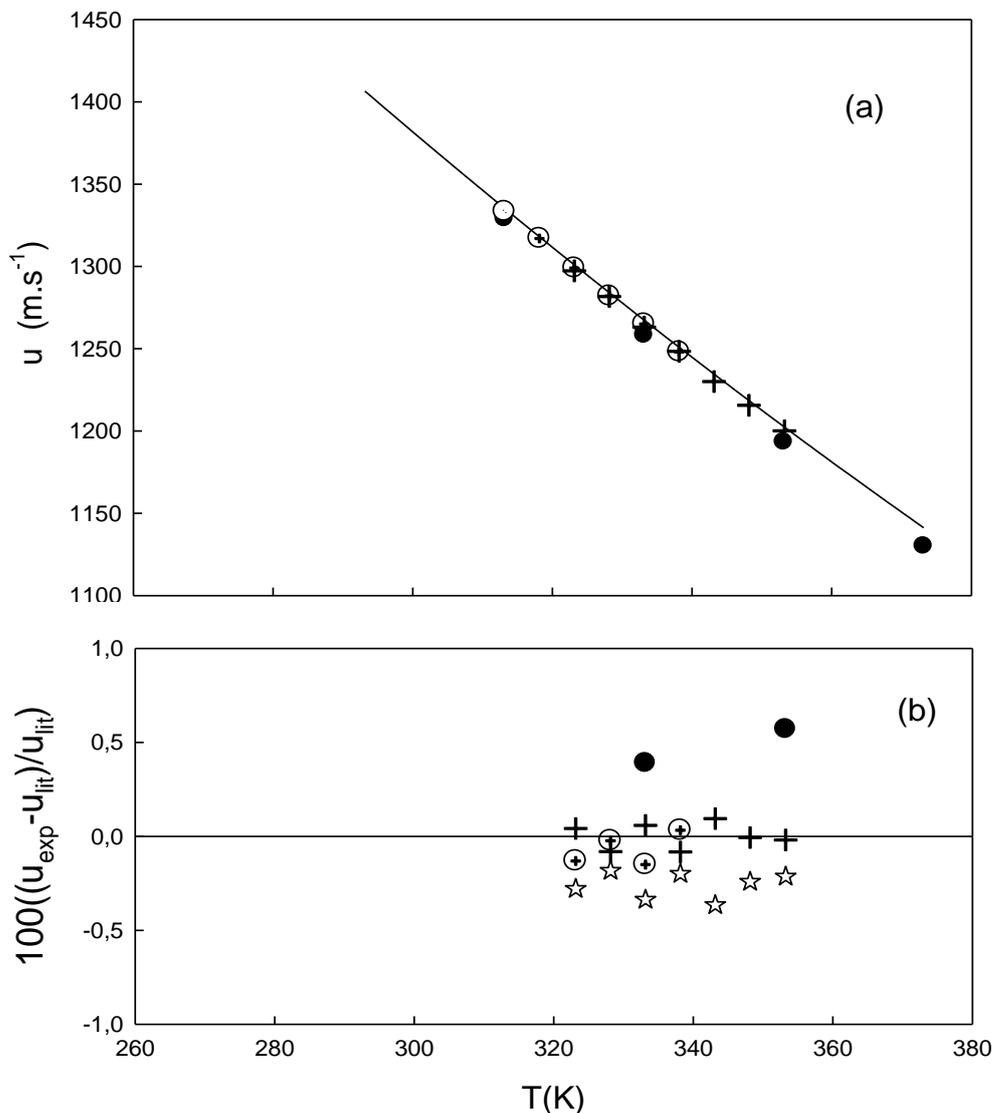


Figura 23 - Velocidade ultrassônica no Estearato de metilo em função da temperatura e desvios percentuais dos dados experimentais em relação à literatura. Legenda figura (a): +, dados experimentais; \oplus , Ott et al. [35]; \bullet , Tat and van Gerpen, NREL [34]; $(-)$, Tat and van Gerpen[33]; Legenda figura (b): \oplus , Ott et al. [35]; \bullet , Tat and van Gerpen, NREL [34]; \star , Tat and van Gerpen[33]. +, Desvios relativos entre os valores da calibração e os valores experimentais.

A figura 24 ilustra o comportamento da velocidade ultrassônica no Oleato de metilo em função da temperatura. Verifica-se, tal como para todos os ésteres já referidos, uma diminuição da velocidade ultrassônica com o aumento da temperatura. Os resultados obtidos representam valores de desvios percentuais, na sua generalidade, na ordem dos 0.4% ($< 4 \text{ m.s}^{-1}$), o que significa uma concordância dos valores experimentais com os valores da literatura.

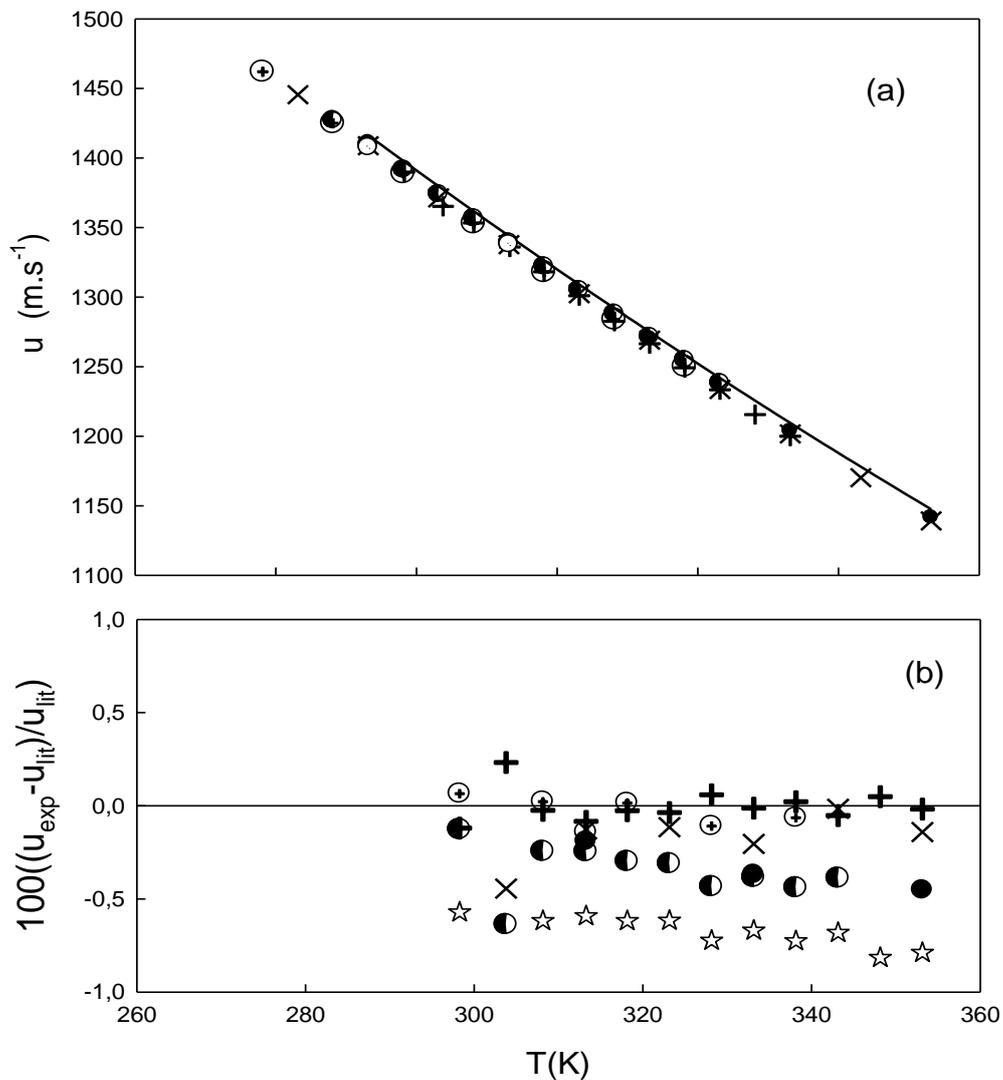


Figura 24 - Velocidade ultrassônica no Oleato de metilo em função da temperatura e desvios percentuais dos dados experimentais em relação à literatura. Legenda figura (a): +, dados experimentais; \odot , Gouw and Vlugter [32]; \bullet , Tat and van Gerpen, NREL [34]; $(-)$, Tat and van Gerpen[33]; \ominus , Freitas et al. [22]; \oplus , Ott et al. [35]; Daridon et al. [29];. Legenda figura (b): \bullet , Tat and van Gerpen, NREL [34]; \ominus , Freitas et al. [22]; \oplus , Ott et al. [35]; Daridon et al. [29]; \star , Tat and van Gerpen[33]. +, Desvios relativos entre os valores da calibração e os valores experimentais.

Por ultimo, na figura 25 encontra-se representado o comportamento da velocidade ultrassonora no Linoleato de metilo em função da temperatura. Tal como para os restantes ésteres metílicos verifica-se uma diminuição da velocidade ultrassonora com o aumento da temperatura. Os resultados obtidos representam valores de desvios percentuais, na sua generalidade, na ordem dos 0.3% ($< 3 \text{ m.s}^{-1}$), o que significa uma concordância dos valores experimentais com os valores da literatura.

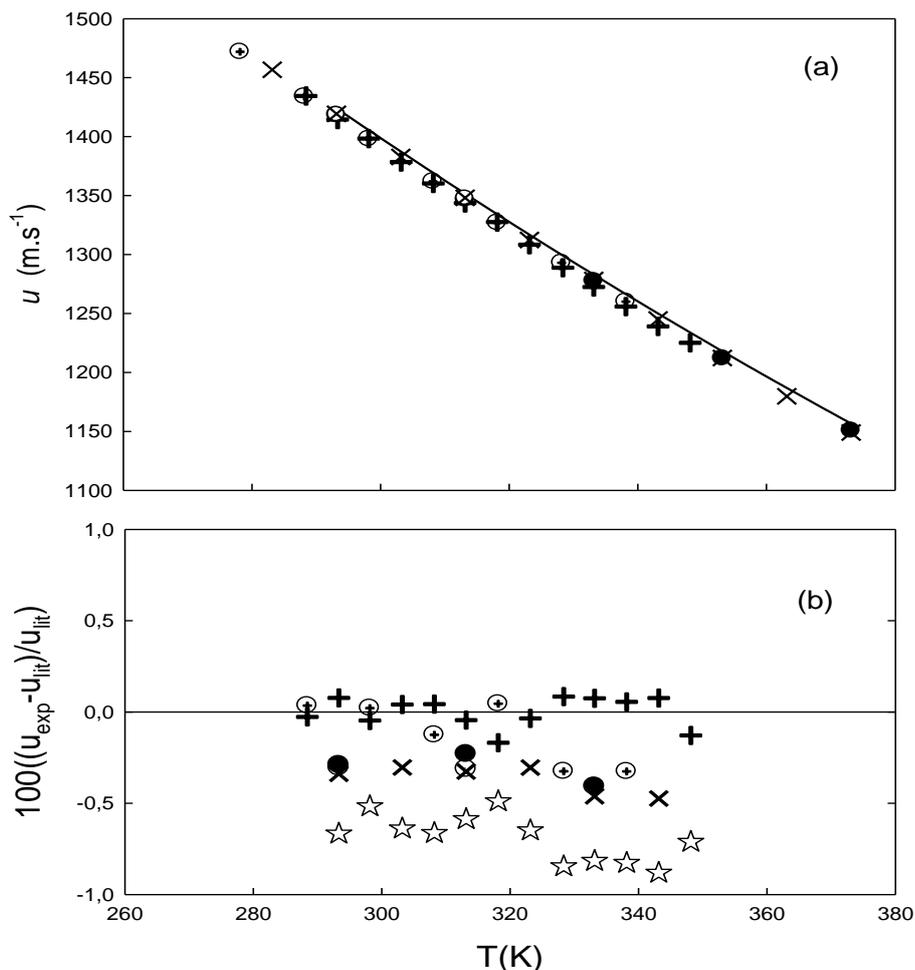


Figura 25 - Velocidade ultrassonora no Linoleato de metilo em função da temperatura e desvios percentuais dos dados experimentais em relação à literatura. Legenda figura (a): +, dados experimentais; \oplus , Gouw and Vlughter [32]; \bullet , Tat and van Gerpen, NREL [34]; $(-)$, Tat and van Gerpen [33]; \oplus , Ott et al. [35]; Daridon et al. [29]; Legenda figura (b): \bullet , Tat and van Gerpen, NREL [34]; \oplus , Ott et al. [35]; Daridon et al. [29]; \star , Tat and van Gerpen[33]. +, Desvios relativos entre os valores da calibração e os valores experimentais.

Para todos os ésteres metílicos foram estabelecidas correlações entre os valores determinados experimentalmente e polinómios do segundo grau (equação 6), tendo-se verificado que tal correlação possibilita uma boa representação dos valores experimentais.

$$u = u_1 + u_2T + u_3T^2 \quad (6)$$

Onde u é a velocidade ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), u_1 , u_2 e u_3 são os coeficientes do polinómio e T a temperatura (K). Foram obtidas correlações com desvios padrão, σ , na ordem de $1.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, coeficientes de correlação, R , iguais a 1 e desvios médios absolutos, AAD%, na ordem de 0.08%. Estes dados validam as correlações estabelecidas entre os valores de velocidade ultrassonora obtidos e os polinómios de segundo grau (equação 6). O coeficiente de correlação, R , mede a proximidade entre os dados e a correlação obtida.

Na tabela 17 estão representados todos os parâmetros relativos às correlações estabelecidas.

Tabela 17 – Dados relativos aos ajustes efetuados para cada éster de metílico.

	Laurato de metilo	Miristato de metilo	Palmitato de metilo	Estearato de metilo	Oleato de metilo	Linoleato de metilo
u_1 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	2686.634	3161.213	2618.539	3176.009	2735.850	2891.280
u_2 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	-5.404	-8.324	-4.772	-8.150	-5.433	-6.318
u_3 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$)	$2.887\cdot 10^{-3}$	$7.550\cdot 10^{-3}$	$1.963\cdot 10^{-3}$	$7.235\cdot 10^{-3}$	$3.068\cdot 10^{-3}$	$4.387\cdot 10^{-3}$
$N_p^{(a)}$	12	12	9	7	12	13
R^b	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
σ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	1.300	2.000	1.550	1.050	1.330	1.180
AAD%	0.080	0.100	0.090	0.060	0.060	0.070

^a N_p – número de pontos relativamente aos dados experimentais,

Um dos aspetos mais importantes relacionados com a equação de calibração, é o facto de todas as velocidades calculadas necessitarem de se situar na gama de valores (velocidade, temperatura) definida pelos líquidos usados na calibração. Ou seja, é necessário que as velocidades calculadas para os ésteres metílicos se encontrem nessa gama, para que os resultados sejam validados.

Na figura 26 é representada a velocidade nos ésteres metílicos e nos líquidos usados para a calibração da célula acústica, em função da temperatura. Pode-se verificar que as velocidades ultrassonoras se encontram na gama de valores definida pelos líquidos de calibração. Este facto valida os resultados obtidos.

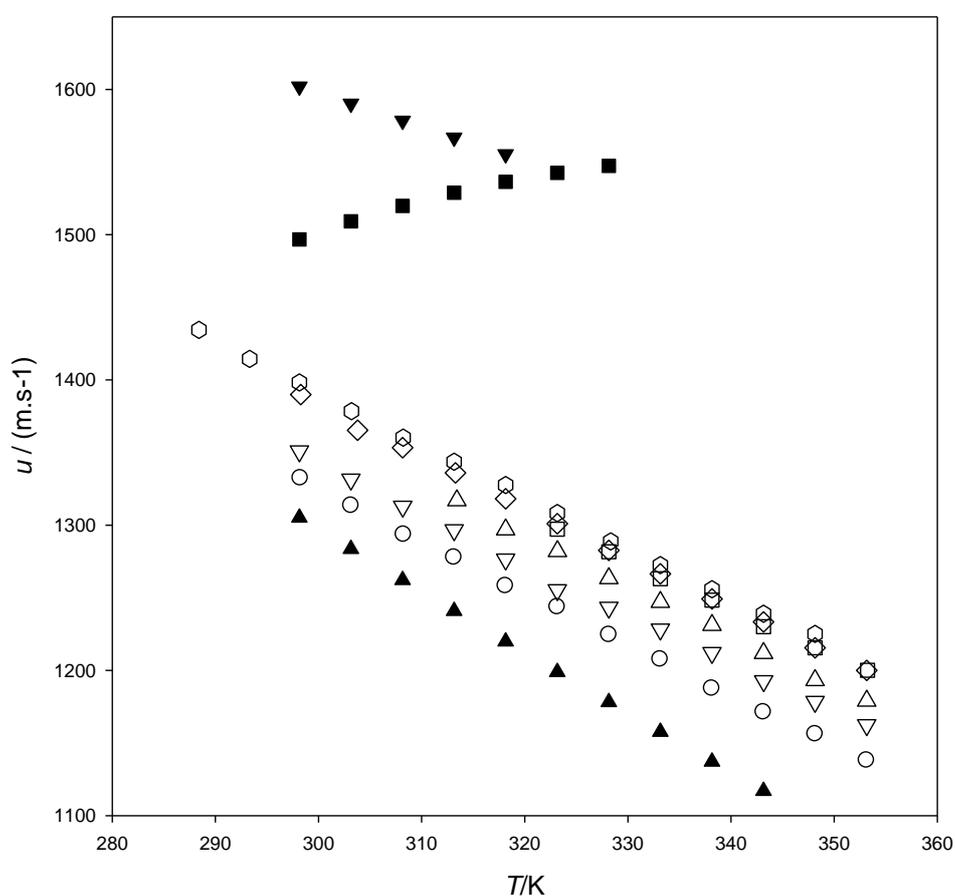


Figura 26 – Representação da velocidade ultrassônica dos líquidos de calibração e dos ésteres metílicos em função da temperatura. ■, Água; ▲, tolueno; ▼, 1,4-butanediol; ○, Laurato de metilo; ▽, Miristato de metilo; △, Palmitato de metilo; □, Estearato de metilo; ◇, Oleato de metilo; ⬡, Linoleato de metilo;

6.2 – Velocidade ultrassonora em biodiesel sintético

6.2.1 – Medidas de velocidade ultrassonora.

Utilizando a equação de calibração (equação 2) foram calculados valores das velocidades em função da temperatura que se apresentam na Tabela 18. A preparação das amostras é descrita, anteriormente, na secção 5.1.2.

Tabela 18 – Valores experimentais da velocidade ultrassonora (u) para cada éster metílico à pressão atmosférica.

CO (semente de algodão)		BT (sebo bovino)		PF (gordura de aves)		YGI (gordura amarela)		YGII (gordura amarela)	
T (K)	u (m.s ⁻¹)	T (K)	u (m.s ⁻¹)	T (K)	u (m.s ⁻¹)	T (K)	u (m.s ⁻¹)	T (K)	u (m.s ⁻¹)
303.15	1369.2	303.15	1371.3	303.15	1371.3	303.38	1369.3	303.17	1365.2
308.15	1353.3	308.17	1351.3	308.19	1351.4	308.17	1352.3	308.18	1345.4
313.15	1335.9	313.15	1334.0	313.15	1332.1	313.28	1328.3	313.17	1326.4
318.19	1314.4	318.15	1317.2	318.15	1314.4	318.17	1316.3	318.15	1309.8
323.16	1298.2	323.45	1304.7	323.15	1297.3	323.22	1292.8	323.15	1292.8
328.16	1283.4	328.17	1283.4	328.16	1278.2	328.16	1279.9	328.19	1275.5
333.15	1264.8	333.17	1263.9	333.10	1263.1	333.17	1261.4	333.17	1258.0
338.15	1250.1	338.16	1250.9	338.18	1247.6	338.18	1250.1	338.20	1242.6
343.15	1230.1	343.15	1235.0	343.15	1231.0	343.16	1230.1	343.17	1225.3
348.18	1216.4	348.15	1214.8	348.24	1215.7	348.16	1213.3	348.18	1211.7
353.15	1203.1	353.15	1200.8	353.21	1200.8	353.17	1204.6	353.16	1194.7

Com o objetivo de estabelecer uma correlação entre o comportamento da velocidade ultrassonora e polinómios de segundo grau, foram também realizados ajustes por forma a estabelecer essa correlação. Verificou-se que esse ajuste possibilita uma boa representação dos valores experimentais, pois no geral, são obtidos valores com desvios padrão, σ , na ordem dos 2 m.s⁻¹, coeficientes de correlações múltipla, R, na ordem de 0.999 e desvios médios absoluta na ordem de 0.15%. Na tabela 19 estão representados todos os parâmetros relativos aos ajustes efetuados.

Tabela 19 – Dados relativos aos ajustes efetuados para cada amostra de biodiesel.

	CO	BT	PF	YGI	YGII
u_1 (m.s ⁻¹)	3132.750	2589.490	3532.200	3734.62	3201.240
u_2 (m.s ⁻¹ .K ⁻¹)	- 7.092	- 4.557	- 10.339	- 11.615	- 8.358
u_3 (m.s ⁻¹ .K ⁻²)	6.893.10 ⁻³	1.763.10 ⁻³	10.586.10 ⁻³	12.589.10 ⁻³	7.585.10 ⁻³

$N_p^{(a)}$	11	11	11	11	11
R	1.000	0.999	1.000	0.999	1.000
σ (m.s ⁻¹)	1.715	2.355	0.700	2.735	0.850
AAD%	0.105	0.127	0.036	0.162	0.380

^a N_p – número de pontos, relativamente aos dados experimentais.

Nas figuras 27 a 31 estão representadas as velocidades ultrassônicas em função da temperatura de todas as amostras de biodiesel estudadas.

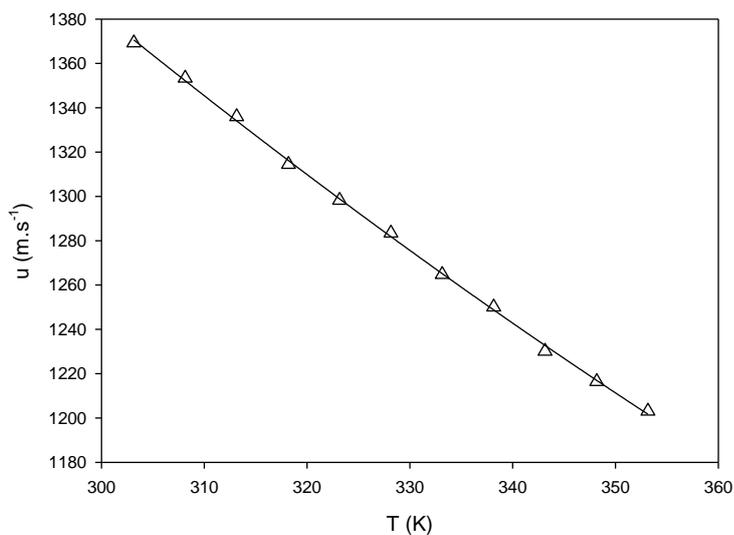


Figura 27 – Velocidade ultrassônica em função da temperatura na amostra de biodiesel CO.

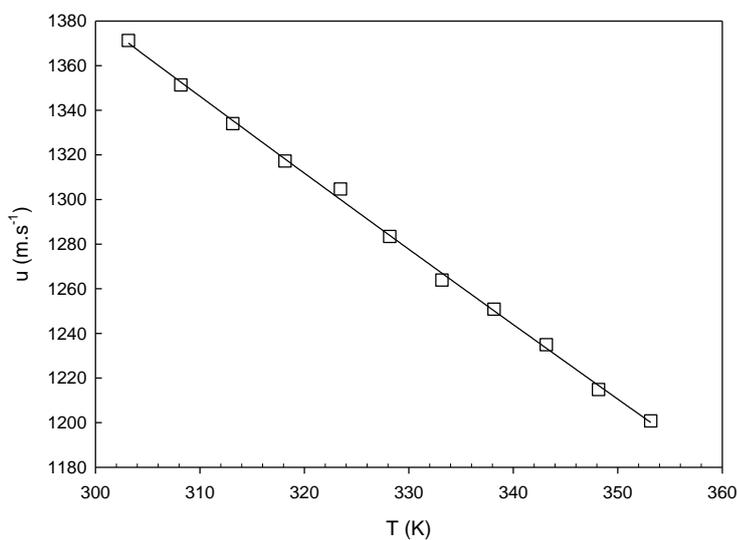


Figura 28 – Velocidade ultrassônica em função da temperatura na amostra de biodiesel BT.

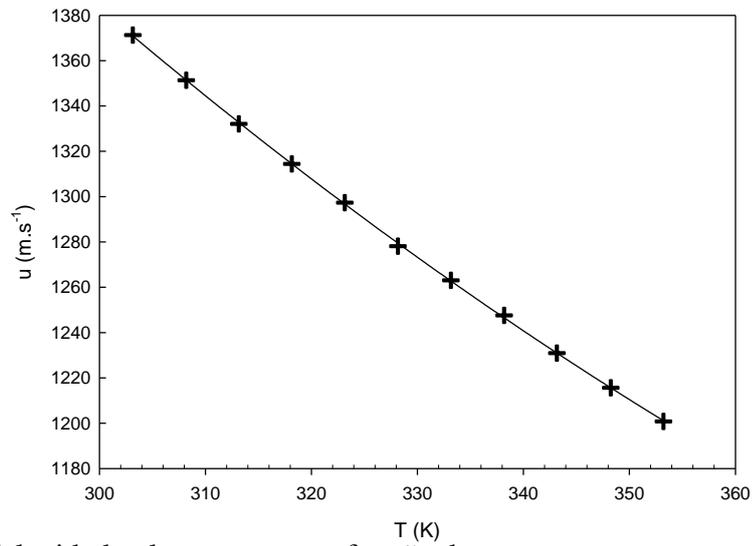


Figura 29 – Velocidade ultrassônica em função da temperatura na amostra de biodiesel PF.

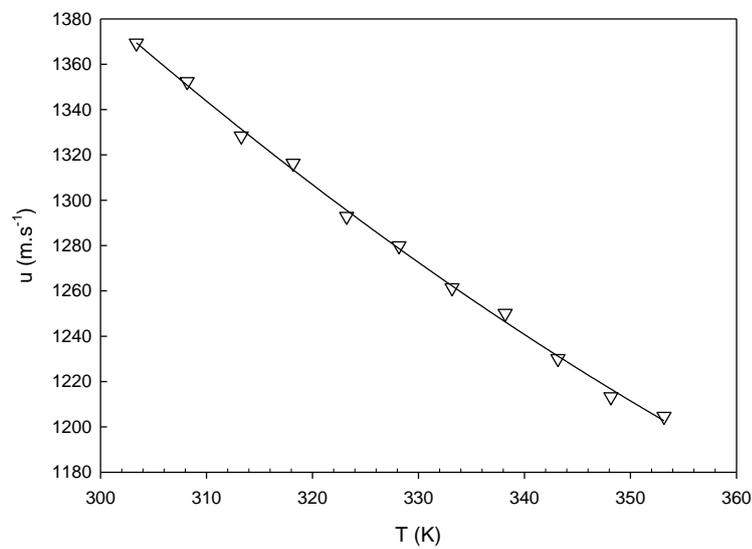


Figura 30 – Velocidade ultrassônica em função da temperatura na amostra de biodiesel YGI.

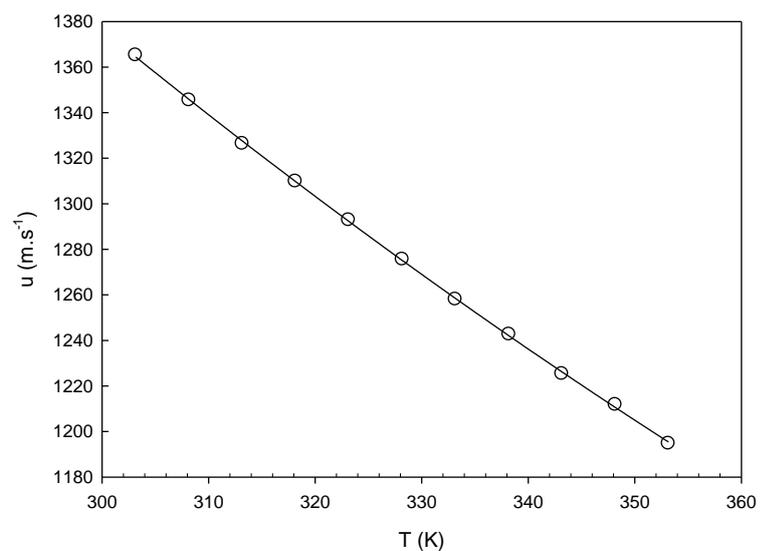


Figura 31 – Velocidade ultrassônica em função da temperatura na amostra de biodiesel YGII.

Para todas as amostras de biodiesel estudadas, verificou-se que a velocidade ultrassonora diminui com o aumento da temperatura. Tal como acontece nos ésteres metílicos. Um aspeto que merece também destaque, é o facto de as velocidades ultrassonoras nas amostras de biodiesel se encontrarem numa gama de valores muito próxima da gama de valores definida pelos ésteres metílicos $C_{18:0}$, $C_{18:1}$ e $C_{18:2}$.

Para que sejam utilizadas como combustível, todas as amostras de biodiesel necessitam de cumprir as especificações das normas. Esse facto vai provocar um equilíbrio entre as propriedades dos biodieseis comerciais, isto é, mesmo variando a matéria-prima, para o biodiesel ser utilizado, as suas propriedades não podem exceder certos limites especificados. Este aspeto é uma justificação para o facto de se verificar que as velocidades das amostras de biodiesel estudadas apresentam valores significativamente próximos. Na figura 32 encontra-se representada a velocidade em função da temperatura para todas as amostras de biodiesel estudadas neste trabalho,

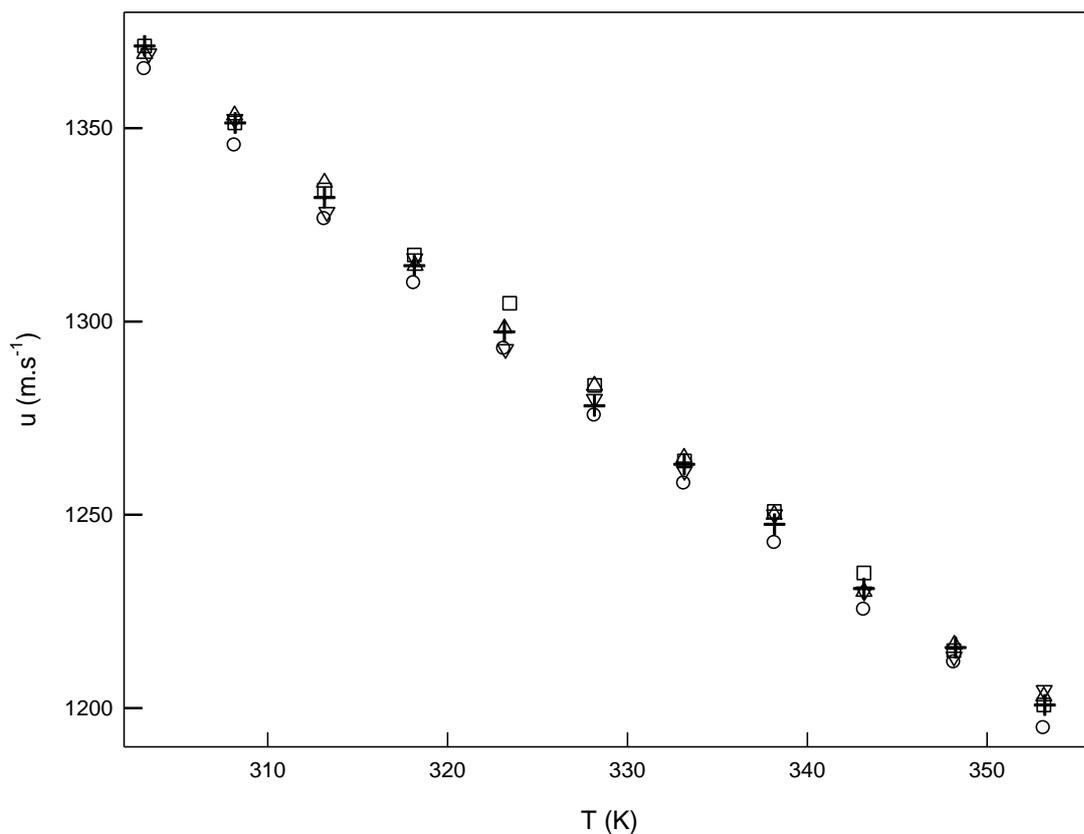


Figura 32 – Velocidade ultrassonora em função da temperatura na amostra para todas as amostras de biodiesel estudadas neste trabalho. Δ - CO. \square - BT. + - PF. YGI - ∇ . \circ - YGII.

6.3 – Correlação do número de cetano com a velocidade ultrassônica

Através da análise da tabela 14, referente às velocidades das amostras verifica-se que para uma variação do número de cetano de 51.3 (no caso da amostra CO) para 62.6 (no caso da amostra YGII) ocorre, para a mesma temperatura, uma diminuição da velocidade. Este facto leva-nos a assumir que há uma relação entre velocidade e número de cetano.

A figura 33 ilustra a variação da velocidade com a temperatura para as amostras CS, PF, YGI e YGII. A amostra BT não consta dessa representação pois o seu comportamento não corresponde ao esperado. Essa representação foi estabelecida usando a equação dos polinómios de segundo grau calculados anteriormente (tabela 20).

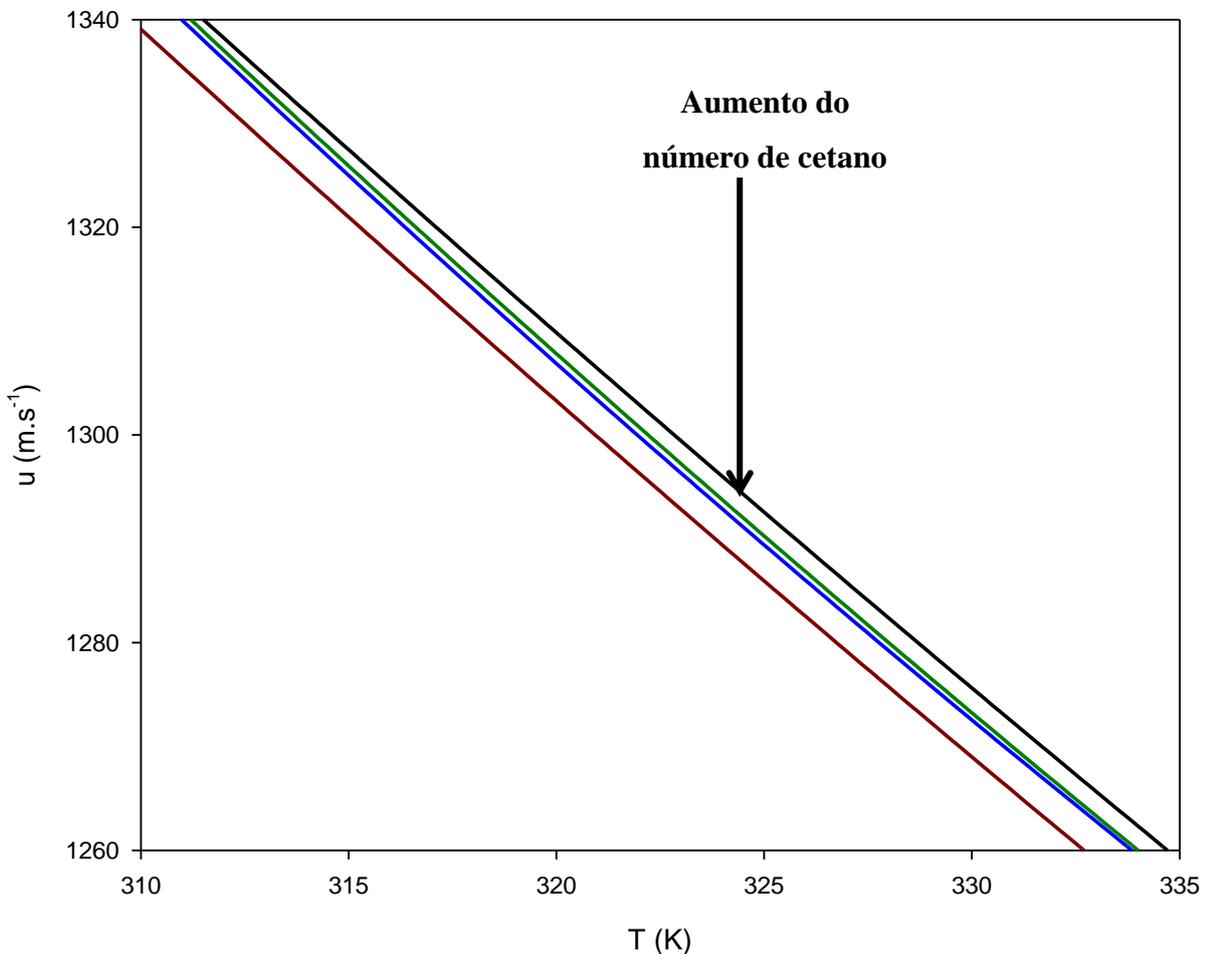


Figura 33 – Representação da velocidade ultrassônica em função da temperatura para as amostras CO, PF, YGI e YGII. Legenda: ■ – amostra CS, com um número de cetano de 51.3 . ■ – amostra PF, com um número de cetano de 55.6 . ■ – amostra YGI, com um número de cetano de 57.8. ■ – amostra YGII, com um número de cetano de 62.6.

Seguidamente foram representados os valores de velocidade ultrassonora para as amostras estudadas, em função do número de cetano correspondente, para duas temperaturas distintas, 313.15K (40°C) e 348.15K (75°C). A figura 34 ilustra a variação do número de cetano com a velocidade ultrassonora para essas temperaturas.

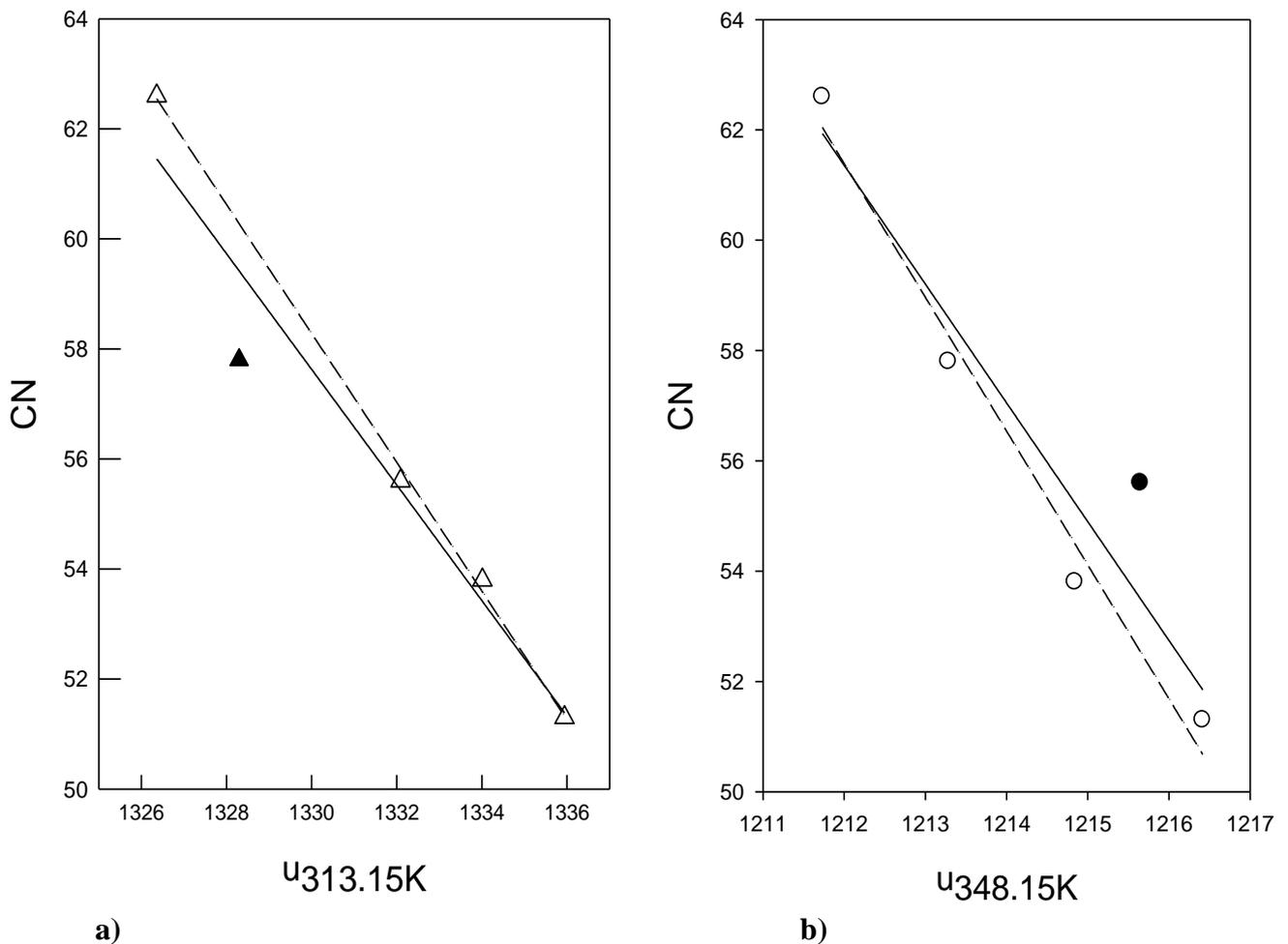


Figura 34 – Representação do número de cetano em função da velocidade ultrassonora. a) para 313.15K e b) para 348.15K. \circ , \triangle - pontos correspondentes às várias amostras de biodiesel preparadas. \bullet , \blacktriangle - “outsiders” (pontos que mais se afastam) das correlações efetuadas.

Foi estabelecida a correlação entre o número de cetano e a velocidade, usando uma equação linear, considerando os pontos dos gráficos da figura 34. Os resultados dessa correlação são ilustrados na mesma figura. A equação 7 corresponde à correlação a 313.15K e a equação 8 diz respeito à correlação a 348.15.

$$CN = 1455,300 - 1.051 * u \quad (\text{equação 7})$$

onde CN é número de cetano e u a velocidade ultrassonora. Para esta correlação verifica-se um desvio padrão $\sigma=1.173$ e um coeficiente de correlação $R=0.972$.

$$CN = 2670.850 - 2.153 * u \quad (\text{equação 8})$$

Para esta correlação verifica-se um desvio padrão $\sigma=1.618$ e um coeficiente de correlação $R=0.945$.

Por forma a melhorar as correlações obtidas, foram calculadas novas equações eliminando os pontos que mais se afastavam da reta estabelecida pelas equações 7 e 8 (pontos marcados a preto). Os resultados das novas correlações encontram-se representados a tracejado na figura 34. A equação 9 corresponde à temperatura de 313.15K e a equação 10 a 348.15K.

$$CN = 1615,750 - 1.171 * u \quad (\text{equação 9})$$

Para esta correlação verifica-se um desvio padrão $\sigma=0.230$ e um coeficiente de correlação $R=0.999$.

$$CN = 3001.550 - 2.427 * u \quad (\text{equação 10})$$

Para esta correlação verifica-se um desvio padrão $\sigma=0.840$ e um coeficiente de correlação $R=0.990$.

Através da comparação dos desvios padrão e dos coeficientes de correlação da equação 7 ($\sigma=1.173$, $R=0.972$) com a equação 9 ($\sigma=0.230$, $R=0.999$) e da equação 8 ($\sigma=1.618$, $R=0.945$) com a equação 10 ($\sigma=0.840$, $R=0.990$) verifica-se que há uma melhoria clara dos parâmetros da correlação e, conseqüentemente, dos resultados obtidos.

7- Conclusão

A célula de medida da velocidade ultrassonora foi calibrada com fluidos padrão para os quais se conhecia a velocidade ultrassonora com valores de incerteza menores que 1.5 m.s^{-1} .

Neste estudo a velocidade ultrassonora foi determinada usando a técnica do tempo de propagação, Δt , em vários ésteres metílicos de ácidos gordos, nomeadamente, Laurato de metilo, Miristato de Metilo, Palmitato de metilo, Estearato de metilo, Oleato de metilo e Linoleato de metilo, bem como em vários biodieseis sintéticos (CO, BT, PF, YGI, YGII). Para os biodieseis sintéticos foi possível conhecer o seu número de cetano determinado experimentalmente em estudos da literatura, segundo o método 613-05 da norma ASTM.

Os valores experimentais da velocidade dos ésteres metílicos foram bem correlacionados por polinómios do segundo grau, obtendo-se desvios médios percentuais menores que 0.3% ($\sim 3 \text{ m.s}^{-1}$) e desvios padrão de aproximadamente 1.5 m.s^{-1} .

O andamento das curvas (T,u) dos ésteres metílicos saturados é semelhante ao dos insaturados. A uma dada temperatura a velocidade ultrassonora nos ésteres metílicos aumenta com o aumento da cadeia carbonatada e com o aumento da insaturação, ou seja, $u_{C_{12:0}} < u_{C_{14:0}} < u_{C_{16:0}} < u_{C_{18:0}} < u_{C_{18:1}} < u_{C_{18:2}}$. À temperatura de 303.15K (30°C), os valores mínimo e máximo da velocidade ultrassonora são 1314 m.s^{-1} ($C_{12:0}$) e 1378 m.s^{-1} ($C_{18:2}$). Os valores da velocidade obtidos são concordantes com valores da literatura, resultantes de técnicas de medidas diferentes da utilizada neste estudo. As diferenças percentuais entre os valores deste estudo e os valores de mais confiança da literatura situam-se em regra no intervalo $\pm 0.3\%$ para as diferentes gamas de temperatura consideradas. Este facto leva-nos a concluir que os resultados obtidos estão em concordância com os dados da literatura.

No que diz respeito às amostras de biodiesel sintético estudadas, verifica-se que entre estas, a uma dada temperatura, existe uma variação de cerca de 10 m.s^{-1} na velocidade ultrassonora. Por exemplo à temperatura de 303.15K (30°C) os valores mínimo e máximo são respetivamente 1370 m.s^{-1} (amostra CO) e 1378 m.s^{-1} (amostra YGII). Conclui-se portanto que a velocidade ultrassonora no biodiesel é pouco sensível a variações de composição do mesmo.

Os ésteres metílicos mais abundantes na constituição do biodiesel são os compostos $C_{18:x}$, em particular o $C_{18:0}$, o $C_{18:1}$ e o $C_{18:2}$. Considerando esse facto, conclui-se que estes compostos vão ser determinantes na definição das propriedades do biodiesel, como é o caso da velocidade ultrassonora. Por exemplo, à temperatura de 323,15K temos uma gama de valores de velocidade para as amostras de biodiesel entre $1298.2\text{-}1292.8 \text{ m.s}^{-1}$ e os ésteres

metílicos C₁₈ definem a gama de valores entre 1297.3-1308.3 m.s⁻¹. Sendo estas duas gamas muito próximas.

Refira-se, também, que a variação dos valores de velocidade no biodiesel em função da temperatura foi bem correlacionada, com polinômios de segundo grau, com valores de AAD% aproximadamente de 0.1% e desvio padrão máximo de 3 m.s⁻¹

Verifica-se que o número de cetano do biodiesel aumenta com a diminuição da velocidade ultrassonora. Assim, o número de cetano pode ser relacionado com o a velocidade ultrassonora, através de uma relação linear, para números de cetano > 51, de acordo com a norma ASTM D613. Foram assim determinadas correlações, entre o número de cetano e a velocidade ultrassonora do biodiesel para duas temperaturas, 313.15K (40°C) e 348.15K (75°C). Essas correlações foram obtidas com desvios padrões de 0.230 m.s⁻¹ e 0.840 m.s⁻¹, e com um fator de correlação de 0.999 e 0.990, para 313.15K e 348.15K, respetivamente. Conclui-se então que as correlações obtidas são válidas.

Segundo a observação dos objetivos propostos e dos resultados obtidos pode-se concluir que os objetivos foram consumados com êxito. Assim sendo, o presente estudo contribui para a investigação da velocidade ultrassónica nos ésteres metílicos e no biodiesel, bem como na sua correlação com o número de cetano.

8 – Trabalho Futuro

- Medidas da velocidade ultrassonora em biodiesel produzido e caracterizado segundo normas apropriadas.
- Comparação entre valores de velocidade ultrassonora em biodiesel sintético e correspondente biodiesel produzido. Pois além dos ésteres metílicos existem outros componentes no biodiesel produzido, como por exemplo antioxidantes.
- Cálculo de propriedades derivadas da velocidade ultrassonora para os ésteres metílicos e biodiesel. Por exemplo a compressibilidade adiabática, K_s , e a compressibilidade molecular K_m . A compressibilidade molecular, K_m , é uma propriedade independente da temperatura, tal como o número de cetano, é muito interessante relacionar estas duas propriedades.

9 - Referências Bibliográficas

- [1] – Kumar M S, Kerihuel A, Bellettre J, Tazerout M. Fuel 2006; 85: 2646.
- [2] – Williamson A M, Applied energy 1998; 59: 187.
- [3] - Bamgboye A, Hansen A. Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition. Int. Agrophysics 2008; 22: 21-29
- [4] – Lin YC, Lee W J, Hou H C, Atmos. Environ. 2006; 40: 3930.
- [5] - Bozbas K, Renew. Sustain. Energy Rev. 2005; 1.
- [6] – Banga and Pradeep K Varshney. Journal of Sci. Vol 69. August 2012, 575-579;
- [7] –G.Lakshmi Narayana Rao , A.S. Ramadhas , N. Nallusamy 3, P.Sakthivel ; International journal of Energy and Environment Volume I, Issue 5, 2010 pp. 919-926.
- [8] – Bulent A. Ultrasonic monitoring of glycerol settling during transesterification of soybean oil. Bioresouce Techology 2009; 100: 19-24
- [9] - Dorado M, Ballesteros E, Arnal J, Gómez J, López F. Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. Fuel 2003; 82: 1311–1315
- [10] - Biodiesel Handling and Use Guide. National Renewable Energy Laboratory, Innovation for Our Energy Future. 2008; Fourth Edition
- [11] - Sawin J, Bhattacharya S, Galàn E, et al. Renewables 2012 Global Status Report. Renewables Energy Policy Network for the 21st Century 2012
- [12] - Bajpai D, Tyagi V. Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits. Journal Oleo Science 2006; 55 (10): 487-502
- [13] - Demirbas A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. Progress in Energy and Combustion Science 2005; 31: 466-487
- [14] - Graboski M, McCormick R. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. Prog. Energy Combust. Sci. 1998; 24: 125-164
- [15] - Shereena K, Thangaraj T. Biodiesel: an Alternative fuel Produced From Vegetable Oils by Transesterification. Electronic Journal of Biology 2009; 5 (3): 67-74
- [16] - Ramadhas A, Jayaraj S, Muraleedharan C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. Fuel 2005; 84: 335–340
- [17] – Freedman B, Pryde H, Mounts L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. J Am Oil Chem Soc 1984; 61(10): 1638-1643
- [18] – Formo W. Ester reactions of fatty materials. J Am Oil Soc 1954; 31(11): 548-559
- [19] - Knothe G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. Fuel Processing Technology 2005; 86: 1059–1070

- [20] - Ma F, Hanna M. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* October 1999; 70(1): 1-15
- [21] - Piloto-Rodríguez R, Sánchez-Borroto Y, Lapuerta M, et al. Prediction of the cetane number of biodiesel using artificial neural networks and multiple linear regression. *Energy Conversion and Management* 2013; 65: 255–261
- [22] – Wadumesthrige K, Smith J, Wilson J, *et al.* Investigation of the Parameters Affecting the Cetane Number of Biodiesel. *J Am Oil Chem Soc* 2008; 85: 1073-1081
- [23] – Freitas S, Paredes M, Daridon J, *et al.* Measurement and prediction of the speed of sound of biodiesel fuels. *Fuel* 2013; 103: 1018–1022
- [24] - Prusty, B. A. K.; Chandra, R.; Azeez, P.A. (2008) – “Biodiesel: freedom from dependence on fossil fuels” *Nature preceeding*.
- [25] - Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods. European Standard 2008; EN 14214
- [26] - Wen Z, Grisso R, Arogo J, et al. Biodiesel Fuel. Virginia Cooperative Extension 2006; Publication 442-880
- [27] - Moser B. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cell.Dev.Biol.—Plant* 2009; 45: 229–266
- [28] - Sivaramakrishnan K, Ravikumar P. Determination of Cetane Number of Biodiesel and It's Influence On Physical Properties. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences* 2012. 7(2): 205-211
- [29] – Daridon J, Coutinho J, Ndiaye E, Paredes M. Novel data and a group contribution method for the prediction of the speed of sound and isentropic compressibility of pure fatty acid methyl and ethyl esters. *Fuel* 2013. 105: 465-470
- [30] – Knothe G. “Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. *Energy & Fuels* 2008; 22: 1358–1364
- [31] – Azevedo R, Szydłowski J, Pires F, Esperança S. A novel non-intrusive microcell for sound-speed measurements in liquids. Speed of sound and thermodynamic properties of 2-propanone at pressures up to 160 MPa. *J. Chem. Thermodynamics* 2004; 36:211-222
- [32] - Gouw T, Vlughter J. Physical Properties of Fatty Acid IV Ultrasonic Sound Velocity Methyl Esters. *The Journal of the American Oil Chemists' Society* 1964; 41: 524-526
- [33] - Tat M, Gerpen J. Speed of Sound and Isentropic Bulk Modulus of Alkyl Monoesters at Elevated Temperatures and Pressures. *JAACS* 2003; 80 (12): 1249-1256

- [34] - Tat M, Gerpen J. Measurement of Biodiesel Speed of Sound and Its Impact on Injection Timing. National Renewable Energy Laboratory 2003; NREL/SR-510-31462
- [35] - Ott L, Huber M, Bruno T. Density and Speed of Sound Measurements on Five Fatty Acid Methyl Esters at 83 kPa and Temperatures from (278.15 to 338.15) K†. Journal of Chemical & Engineering Data 2008; 53(10): 2412–2416
- [36] – Knothe G, Matheaus W, Ryan W. J Am Oil Chem Soc 2003; 80: 1021
- [37] – Lapuerta M, Rodriguez-Fernandez J, Armas O. Correlation for the estimation of the density of fatty acid esters fuels and its implications. A proposed biodiesel cetane index. Chem Phys Lipids 2010;163:720–7.
- [38] – Lapuerta M, Rodriguez-Fernandez J, Font de Mora E. Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number. Energy Policy 2009;37:4337–44.
- [39] – Gopinath A, Puhan S, Nagarajan G. Effect of unsaturated fatty acid esters of biodiesel fuels on combustion, performance and emission characteristics of a DI diesel engine. International Journal of Energy and Environment (IJEE) 2010; 1 (3): 411-430
- [40] - Ramírez-Verduzco L, Rodríguez-Rodríguez J, Jaramillo-Jacob A. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. Fuel 2012; 91(1):102-111
- [41] - Kinast J. Production of Biodiesel from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel / Diesel Blends. National Renewable Energy Laboratory 2003; NREL/SR-510-31460
- [42] - Canacki M, Gerpen J. Comparison of Engine Performance and Emissions for Petroleum Diesel Fuel, Yellow Grease Biodiesel, and Soybean Oil Biodiesel. American Society of Agricultural Engineers 2003; 46(4):937-944
- [43] - Base de dados *on-line* de propriedades físicas dos materiais disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- [44] - Fortin T, Laesecke A, Freund M, et al. Advanced calibration, adjustment, and operation of a density and sound speed analyzer. The Journal of Chemical Thermodynamics 2013; 53:276-285.
- [45] - Zorębski E, Dzida M. The effect of temperature and pressure on acoustic and thermodynamic properties of 1,4-butanediol. The comparison with 1,2-, and 1,3-butanediols. The Journal of Chemical Thermodynamics 2012; 54: 100 - 107

Anexos

Anexo 1 –Dados de calibração da célula acústica.

1 - Tolueno

T (K)	Δt (s)	V_{lit} (m.s ⁻¹)
298,15	1,5540e-5	1305,10
303,15	1,5760e-5	1283,60
308,15	1,6030e-5	1262,20
313,15	1,6310e-5	1240,90
318,15	1,6580e-5	1219,90
323,15	1,6850e-5	1198,90
328,15	1,7130e-5	1178,20
333,15	1,7460e-5	1157,70
338,15	1,7760e-5	1137,20
343,15	1,8080e-5	1117,00

2 – 1,4 Butanediol

T (K)	Δt (s)	V_{lit} (m.s ⁻¹)
298,15	1,2910e-5	1602,00
303,15	1,3020e-5	1590,19
308,15	1,3120e-5	1578,49
313,15	1,3210e-5	1566,90
318,15	1,3300e-5	1555,41

3 – Água Mili-Q

T (K)	Δt (s)	V_{lit} (m.s ⁻¹)
298,15	1,3710e-5	1496,70
303,15	1,3640e-5	1509,20
308,15	1,3570e-5	1519,80
313,15	1,3500e-5	1528,90
318,15	1,3430e-5	1536,40
323,15	1,3400e-5	1542,60
328,15	1,3360e-5	1547,40