



*Universidade Estadual de Maringá*

*Pós-graduação em Física*

---

---

**Roseli Constantino**

*Espectroscopia de Lente Térmica: um novo  
método para a avaliação da oxidação e da  
eficiência da reação de transesterificação durante  
a produção de biodiesel*

Orientador: **Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso**

Tese apresentada ao  
Departamento de Física da  
Universidade Estadual de Maringá,  
para a obtenção do título de Doutor em Física

---

---

Maringá, julho de 2009

*Dedico este trabalho aos meus amados pais,  
José e Maria, que em todos os momentos da  
minha vida me incentivaram a aprender,  
permanecendo sempre ao meu lado.*

## **Agradeço**

*Ao professor Mauro Baesso, por me orientar neste trabalho e pela confiança, paciência e dedicação;*

*Aos professores do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos pela amizade e disposição em me auxiliar;*

*Ao professor Pedro Arroyo e aos seus orientandos do Departamento de Engenharia Química da UEM, pelo auxílio na produção das amostras;*

*Aos professores Antônio Medina Neto e Jurandir Hillmann Rohling, pelas medidas de DSC, TG e FTIR realizadas, de grande importância para este trabalho;*

*Aos funcionários do DFI, em especial à Akiko Nishida, pela disposição em sempre me auxiliar;*

*Aos colegas e amigos de laboratório Fran Sato, Otávio, Giselly, Rony, Carioca e Andressa pelos auxílios e principalmente pelas risadas, tão importantes pra se superar os problemas encontrados;*

*Aos meus amigos da graduação Tati, Liz, Mônica, Breno, Marcelo, Íris e Edmir pela amizade sincera, apoio e longas conversas.*

*Às minhas amigas de longa data Elaine, Márcia, Leila e Jaque que mesmo distantes estão presentes em minha vida;*

*Ao meu namorado André, pela paciência, estímulo, broncas, compreensão, companheirismo e cuidados em todos os momentos;*

*À toda minha família, em especial aos meus irmãos, que fazem parte desse meu suporte para ser a pessoa que hoje sou.*

## Resumo

Nas últimas décadas o biodiesel vem sendo uma ótima alternativa de combustível para motores movidos a óleo diesel. Pode ser produzido de diferentes tipos de óleos vegetais e de gorduras animais a partir do processo denominado de transesterificação, que permite a obtenção de um produto com viscosidade próxima a do combustível convencional. Este processo de produção depende de diversas variáveis, dentre elas o tempo de reação necessário para quebrar os três ácidos graxos presentes nas moléculas de triglicerídeos desses óleos e gorduras. Caso o tempo de reação não seja suficiente haverá no biodiesel a presença tanto de triglicerídeos como de produtos intermediários da reação, como mono- e diglicerídeos, os quais podem ter grande influência sobre as propriedades deste produto, em especial na estabilidade oxidativa. Neste trabalho a Espectroscopia de Lente Térmica (ELT) é utilizada para determinar as propriedades ópticas e térmicas e sua correlação com a composição e estabilidade oxidativa de amostras obtidas em diferentes intervalos de tempo de reação de transesterificação. Os experimentos foram realizados submetendo-se as amostras à oxidação acelerada. Os resultados mostraram que a difusividade térmica das amostras pode ser relacionada com o tamanho das moléculas e assim fornecer informações sobre a eficácia do processo de produção. As medições em função da temperatura permitiram relacionar o sinal de lente térmica com a ocorrência de oxidação das amostras, que é mais significativa para as amostras que apresentam compostos intermediários da reação. Análises de DSC, TG e FTIR também foram utilizadas para confirmar os resultados obtidos por LT. Em conclusão, os resultados mostraram que a espectroscopia de lente térmica é uma técnica que pode ser empregada para a avaliação das propriedades ópticas e térmicas de amostras de biodiesel em função da temperatura, indicando que este método pode ser uma nova e promissora ferramenta que pode fornecer novos parâmetros para serem utilizados no processo de certificação desse biocombustível.

## Abstract

In recent decades biodiesel has been showing to be an alternative fuel for engines powered by diesel fuel. It can be produced from different types of vegetable oils and fats through the process called transesterification, which allows obtaining a product with a viscosity near that of conventional fuel. This production process depends on several variables; among them is the time of reaction necessary to the rupture of the three fatty acids present in the molecules of triglyceride of oils and fats. If the reaction time is not complete the biodiesel will have the presence of triglycerides and intermediate products of the reaction, such as mono- and diglycerides, which may have influence on the properties of this product, especially in its oxidative stability. In this work the Thermal Lens Spectroscopy (TLS) technique is used to determine the optical and thermal properties and its correlation with the composition and oxidative stability of samples obtained at different time intervals during the transesterification process. The experiments were performed by submitting the samples to accelerated oxidation. The results showed that the thermal diffusivity of the samples may be related to the size of molecules and thus providing information on the effectiveness of the production process. The measurements as a function of temperature allowed relating the thermal lens signal with the occurrence of oxidation, which is more significant for the samples having intermediate compounds. Analysis of DSC, TG, Photoacoustic and FTIR were used to confirm the results obtained by TLS. In conclusion, the results showed that the thermal lens spectroscopy is a technique that can be used for the evaluation of thermal and optical properties of samples of biodiesel as a function of temperature, indicating that this method may be a promising new tool that can provide new parameters to be used in the certification of biodiesel fuel.

# Índice

<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>5</b>
<b>Capítulo I</b> .....	<b>6</b>
Revisão bibliográfica.....	6
I.1 Biodiesel.....	6
I.2 Óleos Vegetais .....	10
I.3 Transesterificação.....	14
I.3.1 Alguns fatores que interferem na transesterificação de triglicerídeos .....	17
I.3.1.1 Efeitos da duração da reação sobre a alcoolize alcalina.....	17
I.3.1.2 Efeitos das razões molares .....	19
I.3.1.3 Efeitos da quantidade de catalisador .....	23
I.4 Estabilidade oxidativa do biodiesel.....	25
I.4.1 Método EN 14112 .....	27
I.4.2 Avaliações da oxidação por meio de técnicas convencionais.....	29
I.4.2.1 <i>Estudo calorimétrico (DSC e PDSC)</i> .....	29
I.4.2.2 <i>Estudo termogravimétrico</i> .....	33
I.4.2.3 <i>Espectros de absorção nas regiões UV/Vis e infravermelho</i> .....	35
I.4.2.4 <i>Índice de peróxido (IP)</i> .....	37
I.5. <i>Viscosidade</i> .....	38
<b>Capítulo II</b> .....	<b>40</b>
Parte Experimental .....	40
II.1 Técnicas utilizadas .....	40
II.1.1 Espectroscopia de Lente Térmica .....	40
II.1.2 Técnicas complementares .....	41
II.1.2.1 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG) .	41
II.1.2.2 Espectroscopia fotoacústica .....	42
II.1.2.3 Espectroscopia no infravermelho via Transformada de Fourier (FTIR) ...	42
II.2 Amostras de biodiesel .....	42
<b>Capítulo III</b> .....	<b>46</b>
Resultados e Discussão.....	46
III.1 Degradação térmica do biodiesel de girassol: amostra Tecpar.....	46
III.2 Análise do tempo de reação do processo de transesterificação de óleos.....	64
III.2.1 Amostras produzidas do óleo de girassol .....	64
III.2.1.1 Lote G1 .....	64
III.2.1.1.a Presença de impurezas .....	69
III.2.1.2 Lote G2 .....	74
III.2.2 Amostras produzidas do óleo de Soja .....	90
III.2.2.1 Lote S1.....	90
<b>Capítulo IV</b> .....	<b>100</b>
Conclusões.....	100
Referências .....	102
<b>Apêndice A</b> .....	<b>108</b>
Modelo aberrante da Lente Térmica no modo descasado .....	108

A.1 Determinação do gradiente de temperatura .....	110
A.2 Deslocamento de fase do laser de prova.....	111
A.3 Propagação do feixe de prova.....	114
<b>Apêndice B.....</b>	<b>116</b>
Ajustes das temperaturas onset de oxidação em $\theta(T)$ e temperatura da diminuição acentuada de $D(T)$ em função do intervalo de tempo de reação de transesterificação. .....	116
<b>Apêndice C.....</b>	<b>126</b>
Especificação do Biodiesel.....	126

## Introdução

No início do século XX Rudolf Diesel desenvolveu o motor a diesel para operar com óleos vegetais e com gordura animal [1]. Com o advento do petróleo surgiu o óleo diesel, que por seu baixo custo na época, passou a ser adotado como combustível para esse tipo de motor.

Com o passar dos anos, a certeza de que este material fóssil é findável fez com que seu custo fosse aumentado. Além disso, o diesel passou a ser um dos grandes responsáveis por problemas ambientais, como o efeito estufa. Tais fatores foram fundamentais para se buscar novas fontes de energia capazes de substituir este combustível.

No Brasil, com o resultado da crise energética na década de 70, foi criado em 1975 o Programa Nacional do Álcool (PNA), ou ProÁlcool, para a utilização do etanol em substituição aos derivados do petróleo. Proveniente da cana de açúcar, a produção deste combustível se mostrou viável em quase todo território brasileiro. Entre as conquistas atuais do uso deste combustível está o motor flex que opera simultaneamente com álcool e/ou gasolina.

Em 1980 foi lançado em Fortaleza o Prodiesel, que tinha como objetivo a produção do diesel vegetal. Porém, com a diminuição do custo do petróleo, as atividades deste projeto foram paralisadas, ao contrário do que ocorreu nos Estados Unidos e em alguns países da Europa que mantiveram seus investimentos no desenvolvimento desta tecnologia [2].

Retornar à idéia de Rudolf Diesel e substituir diretamente o diesel pelos óleos vegetais seria uma alternativa já que o poder calorífico desses óleos, entre 39-40 MJ/Kg, não é muito inferior ao do óleo diesel que é da ordem de 45 MJ/Kg [3]. Entre as vantagens dos óleos vegetais estariam a característica de serem biodegradáveis e de apresentarem menor concentração de aromáticos. Entretanto, eles podem apresentar vários problemas que podem prejudicar o funcionamento dos motores [4], como depósitos de resíduos de carbono, baixa taxa de lubrificação e alta viscosidade [3]. As viscosidades dos óleos vegetais são altas devido às suas grandes massas moleculares, da ordem de 600-900 g/mol, que são aproximadamente 20 vezes maiores do que a massa molecular do diesel [3,5].

O processo de transesterificação tem sido a alternativa para se resolver este problema, resultando no biodiesel como seu produto principal. O termo "biodiesel" foi utilizado pela primeira vez em 1988 [6]. É um éster alquílico de ácido graxo resultante do processo de transesterificação de óleos vegetais e de gorduras animais, obtido em

uma reação realizada com um álcool, como o metanol ou o etanol, e um catalisador. Há diversos tipos de óleos que podem ser empregados neste processo e o que determina a escolha geralmente é a economia e o clima de cada região. A mamona se adapta muito bem em regiões quentes como no nordeste do Brasil, enquanto na Europa, a canola é mais indicada devido ao clima frio.

O biodiesel pode ser considerado “carbono neutro”, porque todo o dióxido de carbono liberado durante o consumo pode ser resgatado da atmosfera durante o crescimento das plantas fontes dos óleos vegetais utilizados para a sua produção [3]. Há várias razões que colocam o biodiesel como uma ótima alternativa de combustível [7]:

- Ele fornece um mercado para o excesso de produção de óleos vegetais e de gorduras animais;
- Diminui a taxa de importação de petróleo;
- Não contribui para o efeito estufa devido seu ciclo de carbono. Estimativas mostram que calculando-se a emissão dos gases das combustões e a captura dos mesmos pelas plantas, a emissão de CO<sub>2</sub> é reduzida em 78% em comparação com o que ocorre com o diesel;
- Emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados e emissões de partículas são também menores para o biodiesel;
- Origem renovável.

A transesterificação é uma reação entre óleos e alcoóis de cadeia curta, como metanol ou etanol, que com a ajuda de um catalisador resulta no biodiesel e na glicerina (co-produto). Esta depende de diversas variáveis que podem interferir na velocidade e no rendimento desta conversão, como tipo de óleo, de álcool, de catalisador, da concentração destes componentes e da temperatura da solução. Estes parâmetros já foram estudados em diversos trabalhos que tiveram como objetivo principal encontrar condições favoráveis de produção que melhorassem o rendimento do processo [4,8-11]. Entre as conclusões encontradas nestes estudos está o controle da duração da reação, muito importante para se obter o maior rendimento no processo e evitar a presença de compostos intermediários na amostra final.

O biodiesel deve atender aos padrões de qualidade da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). As especificações atuais estabelecem limites para os valores relacionados à densidade, viscosidade, volatilidade, presença de impurezas, estabilidade oxidativa, entre outras propriedades.

A estabilidade oxidativa do biodiesel é uma característica herdada dos triglicerídeos do qual foi produzido. O combustível obtido de ácidos graxos que apresentar maior presença de duplas ligações, ou insaturações, entre os átomos de

carbono, em geral apresenta maior facilidade de reação de oxidação quando submetido ao aquecimento ou armazenamento por longos períodos de tempo. De acordo com a ANP, a estabilidade oxidativa do biodiesel deve ser avaliada em temperatura elevada (110 °C). A termoxidação nesse processo tem sido avaliada a partir dos produtos da degradação induzida, o que em geral tem sido feita com a técnica Rancimat.

A espectroscopia de lente térmica é uma técnica que já vem sendo usada há algumas décadas para investigar as propriedades ópticas e térmicas de materiais transparentes [12-18]. Entre as características desta técnica e que são de interesse neste trabalho está sua natureza remota de não exigir contato físico entre a amostra e o sistema de detecção. Isto permite que o material a ser estudado possa ser inserido em um sistema de aquecimento para se realizar as medições em função da temperatura. Além disso, sua natureza remota, ao contrário do que ocorre nas medições com técnicas calorimétricas convencionais, permite que a taxa de aquecimento não tenha influência sobre a sensibilidade do método, de modo que taxas tão baixas quanto 0,05 °C/min possam ser realizadas. Desta forma, podem-se detectar com melhor resolução as transformações induzidas nas amostras durante o processo de aquecimento. Este método já vem sendo usado neste tipo de estudo para se analisar líquidos orgânicos em função da temperatura, como café, óleos vegetais, biodiesel e cristais líquidos [19-24].

Outra característica deste método é permitir a determinação quantitativa das propriedades físicas da amostra, tais como: coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ); coeficiente de absorção óptica ( $A_e$ ); condutividade térmica ( $\kappa$ ) e difusividade térmica ( $D$ ). A condutividade térmica está relacionada com o transporte de calor na amostra, que é governado pelos choques elásticos entre as moléculas, ou seja, havendo transformações químicas, em geral elas podem modificar os valores deste parâmetro. A difusividade térmica é um parâmetro dinâmico de transporte térmico que está relacionado com a transferência de energia de um ponto a outro do meio e, assim, é governada pelos choques elásticos entre as moléculas do fluido. Neste processo, o tamanho das moléculas define o comportamento desta quantidade física. Por exemplo, moléculas menores na amostra têm maior mobilidade do que as maiores e, assim, transmitem mais facilmente o calor. Deste modo, possíveis quebras de moléculas que ocorrem quando o material em análise é submetido ao aquecimento ou variação de concentração podem ser detectadas a partir da medição dos valores desta grandeza.

O biodiesel pode ter seu processo de oxidação acelerado se a amostra estiver em contato com o ar e, ainda, se for aquecida. Esta degradação pode causar

alterações nos parâmetros medidos pela técnica de lente térmica durante o fornecimento de energia à amostra e indicar deste modo se o processo oxidativo está ocorrendo.

Portanto, considerando que o intervalo de tempo de duração da reação define as características das amostras de biodiesel e que a técnica de lente térmica permite a realização de estudos em função da temperatura, com taxas de aquecimento inferiores ao que se utiliza nas medições com técnicas calorimétricas, é oportuna a aplicação deste método para avaliar os estágios do processo de transesterificação do biodiesel.

## Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é utilizar a espectroscopia de lente térmica para determinar as propriedades ópticas e térmicas de amostras obtidas em diferentes intervalos de tempo de reação de transesterificação durante a produção do biodiesel. Os experimentos foram realizados em função da temperatura em amostras de biodiesel preparadas a partir de óleos de girassol e de soja.

Os objetivos específicos são:

Determinar a difusividade térmica e a amplitude do sinal de lente térmica (LT) de amostras obtidas em diferentes intervalos de tempo de reação de transesterificação, em medições realizadas na temperatura ambiente e em função da temperatura;

Comparar o comportamento destes parâmetros com resultados obtidos por meio de técnicas convencionais como DSC, TG, Espectroscopia Fotoacústica e FTIR.

Avaliar o potencial da LT para detecção de compostos intermediários da reação e da estabilidade oxidativa das amostras quando submetidas ao aquecimento.

# Capítulo I

## *Revisão bibliográfica*

### *1.1 Biodiesel*

O biodiesel é definido como um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais. É obtido por transesterificação dos triglicerídeos, que constituem os óleos e gorduras, realizada com um mono-álcool de cadeia curta, comumente etanol ou metanol, na presença de um catalisador. O glicerol é o co-produto da reação.

A ANP define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais [25]. A partir de 1º de julho de 2008, esta agência estabeleceu que o biodiesel deve ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 3%, em volume, aumentando a porcentagem que antes era de 2%, desde 2005.

No motor a diesel, ou motor de ignição por compressão, o ar é comprimido no cilindro em altas temperaturas e pressão quando então o combustível é vaporizado e pulverizado em alta velocidade. Quando os dois entram em contato, ocorrem as reações químicas espontâneas que resultam a ignição espontânea ou auto-ignição. O biodiesel produz menos fumaça do que o diesel, o que pode estar associado ao fato de conter oxigênio na sua formulação. No entanto, por ser pouco volátil, uma pequena quantidade deste combustível pode não ser queimada durante a combustão e pode depositar-se nas paredes do cilindro [6].

O biodiesel pode possuir impurezas resultantes do seu processo de produção. Durante a reação há produção de compostos intermediários como mono- e diglicerídeos, denominados de gliceróis ligados, que podem permanecer até o final da reação. A quantidade de glicerol livre, co-produto da transesterificação, também pode permanecer se não houver uma boa separação das fases. Outros componentes como os triglicerídeos não reagidos, ácidos graxos livres, álcool e catalisador residuais também podem contaminar o produto final, podendo levar a problemas operacionais quando este combustível é utilizado em motores, incluindo a formação de depósitos e entupimento de filtro [6].

A ANP, assim como feito por órgãos regulamentadores da produção e comercialização de biodiesel de outros países, lançou normas que limitam a quantidade de contaminantes que podem estar presentes no biodiesel, além de características que este produto deve obedecer. O regulamento técnico da ANP,

publicado pela resolução nº 7 de 19 de março de 2008 estabelece as normas e especificações do biodiesel, de origem nacional ou importada. O apêndice C mostra a tabela com as especificações que o biodiesel deve ter para ser comercializado no território brasileiro. De acordo com este órgão regulador a determinação das características do biodiesel deve ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e das normas da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os métodos cromatográficos são utilizados na maioria dos trabalhos para a quantificação de algumas impurezas no biodiesel [4]. A cromatografia gasosa é a mais utilizada entre eles e é indicada pela ANP como método de determinação no referido combustível do teor de éster, glicerina livre e mono- e diglicerídeos.

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação de componentes voláteis ou volatilizáveis presentes em uma determinada amostra e que podem ser identificados em função do tempo de retenção na coluna cromatográfica. A importância principal deste método em detectar os gliceróis está no problema que estes compostos podem trazer para o motor [26].

O número de cetano (NC) está relacionado com a qualidade da ignição do combustível. Há indicações de que quanto maior a cadeia de hidrocarbonetos maior será o NC, porém, seu valor decresce com o grau de insaturação. O NC é determinado pelo tempo de atraso da ignição. Quanto maior o tempo que passa entre a injeção do combustível nos cilindros e a ocorrência da ignição menor é o NC [6]. Este parâmetro é utilizado para definir o poder de auto-inflamação e combustão do biodiesel. Quanto maior for o número de cetano, menor será o retardo de ignição e, conseqüentemente melhor será a capacidade do biodiesel de incendiar-se [27]. Não são desejáveis valores muito altos nem muito baixos, pois a combustão pode ocorrer antes do ar estar bem misturado ao combustível, ou no segundo caso, podem ocorrer falhas no motor e combustão incompleta.

A viscosidade é um parâmetro que está relacionado com a resistência ao escoamento de um líquido. O processo de transesterificação é utilizado para se obter o biodiesel com viscosidade aproximadamente 10 vezes menor do que sua matéria prima, os óleos vegetais e gorduras animais. A busca pela diminuição deste parâmetro físico é de grande relevância no emprego deste combustível, pois quanto maior seu valor maior a tendência de causar problemas no motor, principalmente, na atomização do combustível durante sua injeção na câmara de combustão. De acordo com as normas da ANP, a viscosidade deve apresentar valores entre 3 a 6 mm<sup>2</sup>/s, para medição realizada em 40 °C [27].

A viabilidade do uso do biodiesel pode ser prejudicada em regiões onde o clima apresenta temperaturas menos elevadas quando comparadas com as regiões tropicais. Isto porque o ponto de entupimento a frio deste bicombustível pode ocorrer em temperaturas mais altas em comparação ao que ocorre com o óleo diesel convencional. O ponto de entupimento a frio, estabelecido pela ANP em 19 °C, é a temperatura que ocorre a formação de cristais a partir das moléculas de éster (ASTDM 6371) e há o entupimento de filtros, impedindo o funcionamento do motor. Outros parâmetros relacionados com a baixa temperatura é o ponto de névoa e ponto de fluidez do combustível. O ponto de névoa, que já pertenceu à norma de especificação anterior, é a temperatura que os cristais se tornam visíveis (diâmetro  $\geq 0,5 \mu\text{m}$ ) e recebem esta denominação porque os mesmos geralmente formam uma suspensão turbida e enevoadada [6]. É o ponto de fluidez para o qual o fluido não escoar mais devido à grande presença de cristais. As análises tanto do ponto de névoa como de fluidez podem ser realizadas com a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) [28].

A presença de água no biodiesel pode ser tanto na forma dissolvida quanto livre. Dissolvida, ela pode influenciar a estabilidade do combustível, enquanto que livre está mais associada aos efeitos de corrosão. Se o combustível possuir excesso de água que possa entrar no sistema de injeção, pode haver danos irreversíveis ao motor, o que pode ocorrer em curto espaço de tempo [6]. O teor máximo presente no biodiesel é obtido, de acordo com a ANP, por titulação Karl Fischer e deve ser de no máximo 500 mg/kg [27].

O biodiesel, como um combustível, é inflamável. O ponto de fulgor define este parâmetro para um dado combustível. Ele é dado pela temperatura na qual o combustível esteja bastante vaporizado de modo que uma fonte de ignição, como uma faísca, cause a combustão deste vapor. Para a gasolina esta temperatura é de -40 °C, para o diesel varia de 52-66 °C [6] e para o biodiesel, segundo a ANP ela é da ordem de 100 °C. Esta é mais uma das vantagens do biodiesel sobre os demais combustíveis porque ajuda evitar acidentes durante seu transporte, estocagem e manuseio.

Entre as especificações estabelecidas pela ANP está a porcentagem de resíduo de carbono no biodiesel. A pirólise é um processo que quebra as moléculas de uma substância quando esta é submetida a alta temperatura na ausência de oxigênio. A produção de resíduo de carbono pode ocorrer quando o biodiesel passa por este processo. Para esta avaliação uma amostra do combustível é submetida à temperatura de 500 °C, sob atmosfera inerte [26]. Este parâmetro é importante, pois alguns sistemas de injeção têm a tendência de formar esses resíduos na região

interna do bico injetor de combustível e sua concentração pode limitar o movimento de suas partes móveis [6].

O teor de cinzas sulfatadas é um indicativo da concentração de aditivos contendo metais, e podem ocasionar saturação dos filtros e desgaste em diversas partes do motor [26]. Os aditivos usualmente contêm um ou mais elementos químicos como bário, cálcio, magnésio, zinco, potássio, sódio e estanho sendo que o enxofre, fósforo e cloro também podem estar presentes na forma combinada com outros elementos [29]. As cinzas de sódio e de potássio provêm do catalisador usado no processo de produção do biodiesel e são provavelmente as principais fontes de resíduos inorgânicos, em geral metálicos, presentes no biodiesel [6].

Quanto maior a quantidade de ácidos graxos livres no biodiesel maior é a acidez do combustível. O índice de acidez foi definido como a quantidade em “mg” de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1g de amostra [28] e de acordo com a ANP o valor máximo aceito é de 0,50 mg/Kg.

Durante a obtenção do biodiesel normalmente se utiliza excesso de álcool, mais comumente o metanol ou etanol, pois o processo de transesterificação pode ser reversível. Este excesso deve ser removido por evaporação induzida após o final da reação, já que sua presença interfere na viscosidade, massa específica e ponto de fulgor do biodiesel produzido. A presença de álcool não deve ser maior do que 0,20% em massa e pode ser determinada por cromatografia gasosa. A ANP determina que se a análise de ponto de fulgor resultar valor superior a 130 °C fica dispensada a análise de teor de álcool.

O biodiesel pode conter componentes corrosivos. O cobre é usado como um material indicador da tendência de corrosão causada por este combustível. O teste de corrosão ao cobre é realizado mergulhando-se uma tira do metal no combustível por um intervalo de tempo e de temperatura especificados. O grau da mancha na tira de cobre corroída indica a corrosividade total do combustível [26].

O índice de iodo é um parâmetro que indica o grau de insaturação presente nas moléculas dos ésteres [28]. A quantidade de insaturações presentes nos ácidos graxos livres ou das moléculas dos triglicerídeos do óleo utilizado na produção determina a tendência herdada pelos ésteres produzidos. As duplas ligações (insaturações) são menos estáveis que as ligações simples e mais propícias à quebra. Deste modo o biodiesel com alto índice de iodo possui maior número de insaturações e está mais propenso à oxidação. A ANP ainda não lançou o índice máximo a ser obedecido no caso do biodiesel, mas este se encontra na tabela de especificações, indicando que será estabelecido no futuro.

O teste de estabilidade oxidativa deve ser feito submetendo o biodiesel à oxidação acelerada, aquecendo-se a amostra. De acordo com a ANP a amostra deve ser aquecida da temperatura ambiente até 110 °C, temperatura na qual deve permanecer enquanto um fluxo de ar passa por ela. Produtos de sua oxidação são coletados em um recipiente contendo água, que fazem a condutividade desta variar, demonstrando a ocorrência do processo oxidativo. O estabelecimento deste tipo de parâmetro entre os itens de especificação do biodiesel visa a comercialização de um produto que não traga conseqüências para o motor e que não degrade suas propriedades em curtos períodos de tempo de armazenamento.

## 1.2 Óleos Vegetais

Como é sabido, o óleo vegetal pode ser extraído de diversas oleaginosas como girassol, algodão, canola, soja, mamona, amendoim, entre outros e geralmente apresentam-se na fase líquida em temperatura ambiente. Quando refinado apresenta em sua constituição aproximadamente 99% de triglicerídeo. Os triglicerídeos, triglicérides ou glicerídeos são moléculas constituídas a partir de ácidos graxos e glicerol. Estes podem ser formados pela reação de três ácidos carboxílicos (ácido graxo) com glicerol produzindo uma molécula de triglicerídeo e água. Esse processo é denominado de esterificação, como mostrado na Figura I.1.

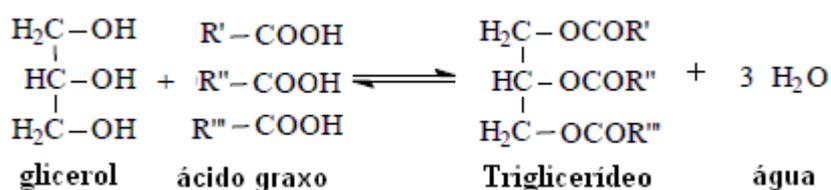


Figura I.1: Esterificação de ácidos graxos. R\* são as cadeias de hidrocarbonetos dos ácidos graxos.

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos que possuem em sua estrutura de 4 a 36 átomos de carbono, e apresentam o grupo carboxílico (-COOH) ligado em uma cadeia alquílica.

Os ácidos graxos presentes nos óleos definem as diferenças principais entre os diferentes tipos de biodiesel, por exemplo, seus pontos de fusão e suas texturas. Estes podem ser saturados ou não, dependendo do número de ligações duplas na sua cadeia de carbonos (Tabela I.1).

Tabela I.1: Estrutura dos ácidos graxos mais comuns [30].

Ácido Graxo	Simbologia <sup>a</sup>	Fórmula molar
Palmítico	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Estearico	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Araquídico	20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
Behênico	22:0	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
Oléico	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Linoléico	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Linolênico	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Ricínoléoico	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>

<sup>a</sup>xx:y: Têm-se que xx indica o número de carbonos e o y o número de duplas ligações na cadeia do ácido graxo.

Se o ácido graxo não possui nenhuma ligação dupla ele é denominado saturado e se possui uma ou mais ligações duplas é monoinsaturado e poliinsaturado, respectivamente. A Figura I.2 mostra um exemplo de dois ácidos graxos com uma e duas duplas ligações entre seus átomos de carbono.

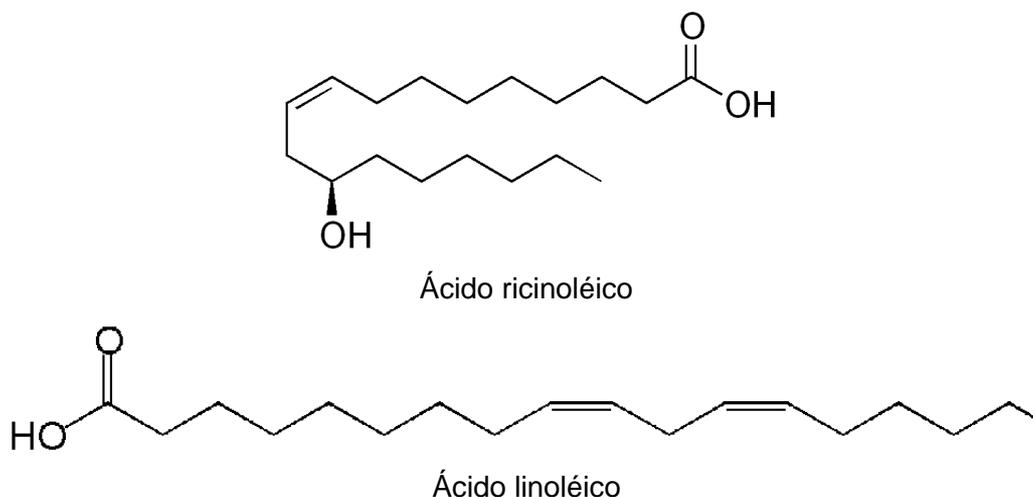


Figura I.2: Estrutura do ácido ricínoléoico e linoléico.

Vemos nestas duas ilustrações dois exemplos de ácidos graxos. O ácido ricínoléoico, principal componente do óleo de mamona, é o único dos listados na tabela 1 que possui uma hidroxila ligada à cadeia carbônica, no carbono 12, e possui uma insaturação, com uma dupla ligação no carbono 9. O segundo ácido, o linoléico, possui 18 carbonos, com duplas ligações nos carbonos n<sup>o</sup>9 e 12 e é fonte primária dos compostos que atribuem sabor aos alimentos fritos e pode ser encontrado em grande quantidade em óleos vegetais como o de soja e o de girassol.

O aumento do número de insaturações ocasiona a redução do seu ponto de ebulição, ficando mais suscetível à oxidação. A dupla ligação entre carbonos é menos estável que a simples sendo mais suscetível à quebra, possibilitando a degradação, como a oxidação. Assim, quanto maior a quantidade de ácidos graxos com insaturações, menor é a resistência oxidativa de um óleo.

A Tabela I.2 mostra a presença de alguns ácidos graxos em óleos vegetais. Esta tabela consta na resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) que visa fixar a identidade e as características mínimas de qualidade a que devam obedecer, os óleos vegetais e as gorduras animais [25].

*Tabela I.2: Composição química de alguns óleos vegetais [25].*

Óleo	Composição dos ácidos graxos (% m/m)				
	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
<b>Vegetal</b>					
<b>Milho</b>	9,0 - 14,0	0,5 - 4,0	24,0 - 42,0	34,0 - 62,0	< 2,0
<b>Girassol</b>	3,0 - 10,0	1,0 - 10,0	14,0 - 35,0	55,0 - 75,0	< 0,3
<b>Soja</b>	7,0 - 14,0	1,4 - 5,5	19,0 - 30,0	44,0 - 62,0	4,0 - 11,0
<b>Canola</b>	2,5 - 6,5	0,8 - 3,0	53,0 - 70,0	15,0 - 30,0	5,0 - 13,0
<b>Amendoim</b>	6,0 - 16,0	1,3 - 6,5	35,0 - 72,0	13,0 - 45,0	< 0,3

Os óleos de soja e de girassol possuem menor presença de ácido oléico (18:1) do que o óleo de amendoim, mas possui mais ácido linoléico (18:2) e linolênico (18:3). Esses dois últimos ácidos graxos têm duas e três duplas ligações, contra apenas uma do ácido oléico. Nas proporções dadas pela Tabela I.2 o óleo de amendoim é menos suscetível à oxidação que os óleos de soja e de girassol.

Se o ácido graxo apresentar mais de uma dupla ligação entre carbonos, estas podem ser conjugadas, possuindo uma ligação simples entre elas [-C=C-C=C-], no entanto, podem ser não conjugadas [-C=C-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C=C-] quando são separadas por um ou mais grupos metilênicos (CH<sub>2</sub>) [31].

A figura I.3 mostra o ácido linoléico conjugado. Este possui uma dupla ligação no carbono 9, seguido de uma ligação simples no carbono 10 e mais uma dupla no carbono 11, por isso a denominação de conjugado.

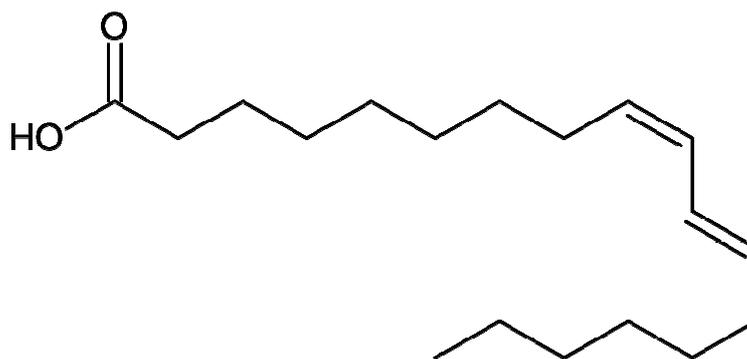


Figura 1.3: Estrutura do Ácido linoléico conjugado

Este ácido graxo é um tipo de gordura trans, um isômero do ácido linoléico anteriormente apresentado. Eles possuem a mesma fórmula molecular ( $C_{18}H_{32}O_2$ ), mas fórmula estrutural diferente. Nota-se que a segunda dupla ligação estava no carbono 12 e neste segundo caso no carbono 11. É importante conhecer a estrutura de um ácido graxo de um óleo. Não só a presença das duplas ligações pode interferir na sua resistência oxidativa, mas também suas localizações, pois há indicações de que os ácidos graxos polinsaturados com duplas ligações conjugadas são oxidados mais facilmente do que aqueles com duplas ligações não conjugadas [32].

Como mencionado anteriormente, a utilização de óleos diretamente em motores a diesel é inadequada pela alta viscosidade que apresentam. Há quatro processos que são empregados mais frequentemente para que haja a possibilidade de utilização dessas substâncias como combustível ou como matéria prima para a produção de bicomcombustíveis: a transesterificação, a pirólise, a diluição no óleo diesel e a microemulsão [9,33].

Metanol e etanol possuem solubilidade limitada em óleos vegetais. Na microemulsão são adicionados componentes anfifílicos que aumentam a solubilidade desta mistura, permitindo a diluição do óleo e diminuindo a viscosidade do produto final. Na pirólise, também denominada de craqueamento, a ação do calor faz quebrar as moléculas do óleo resultando moléculas menores e, assim, um menor valor de viscosidade é obtido. Porém, é a transesterificação o método mais utilizado e o único que resulta o éster denominado biodiesel. Ou seja, os produtos obtidos pelos outros processos são biocombustíveis, entretanto, não recebem a denominação de biodiesel. Na transesterificação ocorre a reação dos triglicerídeos com um álcool, como metanol ou etanol, produzindo um combustível com propriedades similares às do óleo diesel, como mostra a tabela 1.3.

Tabela I.3: Comparação das propriedades do óleo diesel, óleo de girassol e biodiesel metílico de girassol [6].

Propriedade	Óleo de girassol	Diesel	Biodiesel
Massa específica (Kg/L)	0,992	0,835	0,88
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s a 37,8 °C)	37,1	2,7	4,39
Valor calorífico bruto (MJ/L)	39,57	45,34	38,10
Ponto de névoa (°C)	7,2	-15,0	1,5
Ponto de fulgor (°C)	274	52	110

A viscosidade é uma das propriedades que mais distingue o óleo de girassol do óleo diesel usado nos motores de ignição por compressão. Pode-se notar pelos dados apresentados que a partir do processo de transesterificação é possível se obter um combustível derivado de triglicerídeos com valor de viscosidade muito próxima do derivado de petróleo.

### 1.3 Transesterificação

A transesterificação, também conhecida como alcoolize, é a reação entre um éster (triglicerídeos de óleos e gorduras) com um monoálcool de cadeia curta, como metanol (CH<sub>3</sub>OH) ou etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), que na presença de um catalisador resulta um éster alquílico de ácido graxo (biodiesel) e no glicerol [4], como mostra o diagrama a seguir.

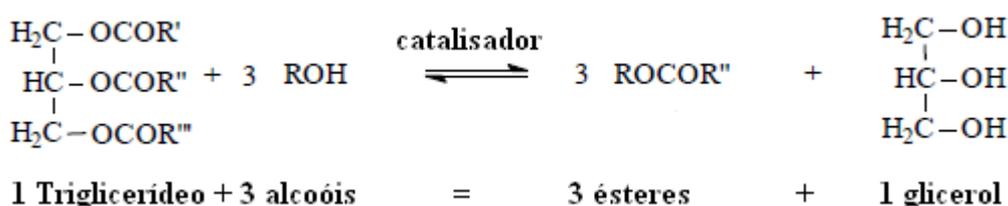


Figura 1.4: Transesterificação de triglicerídeos com álcool. R', R'' e R''' representam a cadeia de hidrocarbonetos dos ácidos graxos e R do álcool reagente.

Se utilizado metanol tem-se o éster metílico, e no caso do etanol o éster será etílico. No Brasil há grande interesse de usar preferencialmente etanol para produzir biodiesel porque ser grande produtor de álcool etílico de cana de açúcar.

Os catalisadores mais utilizados são os alcalinos como o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) [34].

Pode-se notar a seguir, de forma mais detalhada na Figura 1.5, o processo de transesterificação dos triglicerídeos para a produção do éster alquílico de ácido graxo [4,34].

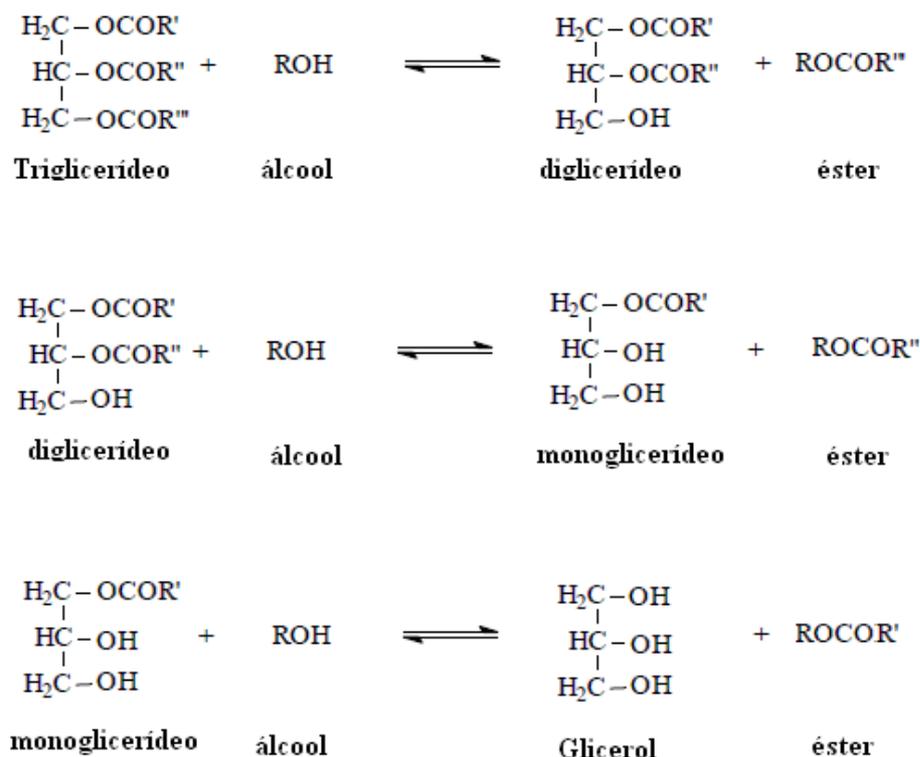


Figura 1.5: Mecanismo para a transesterificação de triglicerídeos.

Na primeira etapa desta reação se tem apenas um ácido graxo do triglicerídeo reagindo com o álcool, resultando uma molécula de éster (biodiesel). Ficam ligados ao glicerol apenas dois ácidos graxos e esta molécula resultante é denominada de diglicerídeo ou diacilglicerol. No segundo passo, há a formação de mais uma molécula de éster e uma molécula de glicerol ligada a somente um ácido graxo, denominada de monoglicerídeo ou monoacilglicerol. E, finalmente, o último ácido graxo reage com o álcool resultando em mais uma molécula de éster e uma de glicerol. Os mono- e diglicerídeos, também chamados de gliceróis ligados, são produtos intermediários do processo de transesterificação de triglicerídeos. O glicerol é o co-produto da reação e é definido como glicerol livre, pois não possui mais nenhum ácido graxo em sua estrutura.

A razão estequiométrica de transesterificação requer três moles de álcool e um mol de triglicerídeo para três moles de éster de ácido graxo, e um mol de glicerol. Porém, como essas etapas são reversíveis, é utilizada uma quantidade maior de álcool para favorecer o deslocamento da reação para a direita, na direção dos produtos.

Reações paralelas ao processo de transesterificação dos óleos e gorduras podem ocorrer com o catalisador, produzindo subprodutos que implicam etapas de purificação e diminuição do rendimento, aumentando o custo [35]. Com o emprego do

catalisador básico pode ocorrer formação indesejada de sabão, por meio da hidrólise básica. Uma grande quantidade de ácidos graxos presentes nos triglicerídeos e presença de umidade também contribuem para a saponificação.

De acordo com Rinaldi e colaboradores [35], a saponificação implica dois problemas para a reação: 1) há consumo da base utilizada na catálise da transesterificação do óleo com o álcool de cadeia curta; 2) a presença de sabão na mistura reacional estabiliza a emulsão biodiesel/glicerol, dificultando a separação das fases.

Os mono- e diglicerídeos atuam como surfactantes assim como o sabão [35]. As moléculas de sabão possuem uma parte polar e uma apolar, que a partir de certa concentração formam agregados denominados micelas. No caso de óleo e água as moléculas do óleo (apolar) são envoltas por um filme surfactante, separando-as da água (polar), como mostrado na Figura 1.6. O mesmo ocorre com os mono- e diglicerídeos, dificultando a separação do biodiesel (apolar) da glicerina (polar).

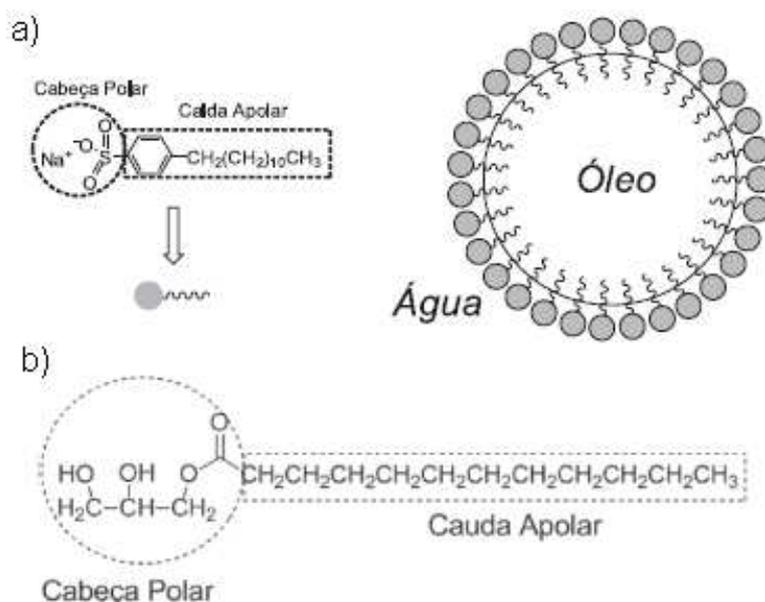


Figura 1.6. Representação do dodecilbenzenossulfonato de sódio (princípio ativo dos detergentes domésticos) e de uma micela; (b) Monoglicerídeo de ácido láurico, um exemplo de surfactante [35].

O procedimento para a realização da transesterificação e obtenção de biodiesel pode ter algumas alterações que dependem dos equipamentos disponíveis, da quantidade de biodiesel desejado, estado físico do catalisador (em pó, pastilha ou líquido), mas de modo geral obedecem a uma mesma sistemática.

### ***1.3.1 Alguns fatores que interferem na transesterificação de triglicerídeos***

A transesterificação de triglicerídeos como meio principal para a obtenção do biodiesel tem sido objeto de diversos estudos [4-11]. Em geral, estes estudos buscam encontrar as condições para uma conversão máxima de óleos em ésteres de ácidos graxos, buscando maneiras para que se possa minimizar o custo e o tempo de reação, mas produzindo combustível de qualidade.

Há diversos trabalhos, como o de Freedman e colaboradores [8], que visam a obter informações sobre fatores que influenciam o resultado e a velocidade da reação, como a razão molar de álcool/óleo, tempo e temperatura de reação, tipo de catalisador e álcool, quantidade de catalisador, presença de umidade e ácidos graxos livres, entre outros.

A agitação, por exemplo, é um fator importante, principalmente, nos primeiros minutos de reação. Como o óleo e o álcool não são miscíveis eles formam um sistema de duas fases dificultando a reação. Assim, a mistura dos reagentes é um fator que pode determinar a velocidade de reação [3].

A temperatura de reação também pode acelerar a transesterificação dos triglicerídeos. Estudos mostram que temperaturas mais altas podem resultar taxas de conversão maiores, porém é sempre importante realizar a reação em temperaturas mais baixas que o ponto de ebulição do álcool utilizado [4, 8].

Será visto a seguir com mais detalhes os efeitos do tempo de reação, razão molar álcool/óleo, quantidade e tipo de catalisador e umidade no meio reacional.

#### **1.3.1.1 Efeitos da duração da reação sobre a alcoolize alcalina**

A conversão total de triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos tem como fator importante o tempo de reação. As moléculas de triglicerídeos sofrem várias quebras para a obtenção do biodiesel, e se o tempo de reação não induzir à quebra total das moléculas, compostos intermediários da reação podem permanecer no produto final.

O tempo de uma reação no processo de transesterificação de triglicerídeos é contado a partir da adição do catalisador, misturando-se o mesmo ao álcool e ao óleo. A simulação da progressão da conversão de éster em biodiesel é mostrada na Figura 1.7.

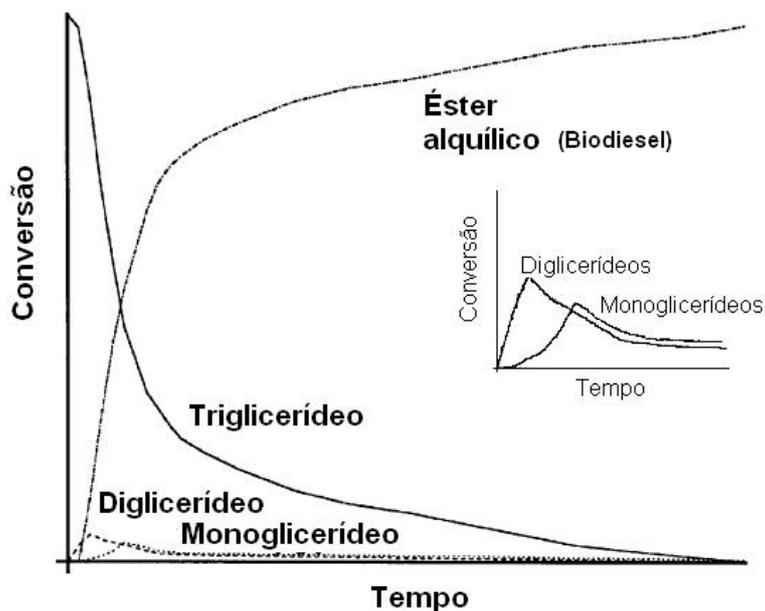


Figura 1.7: Esquema do perfil cinético de triglicerídeos [6].

Nota-se que a quantidade de triglicerídeos (óleo) diminuiu com o aumento da conversão em biodiesel, mas em um determinado instante há uma grande presença de mono- e diglicerídeo que se deve ao fato de não ter transcorrido tempo suficiente para que houvesse a quebra dos três ácidos graxos ligados ao glicerol para formar o éster.

Freedman e colaboradores [8] apresentaram a metanólise de quatro óleos refinados: soja, girassol, amendoim e algodão. As misturas de álcool e óleo (razão 6:1) foram aquecidas a 60 °C. Em seguida, adicionou-se catalisador (0,5% de metóxido de sódio) e a partir deste momento se iniciou a contagem do tempo de reação. Estes então retiraram quantidades da mistura álcool-óleo-catalisador em diferentes intervalos de tempo, estabilizando a reação de cada amostra. Os resultados da análise da composição de cada porção com intervalos diferentes de tempo de reação são ilustrados na Figura 1.8.

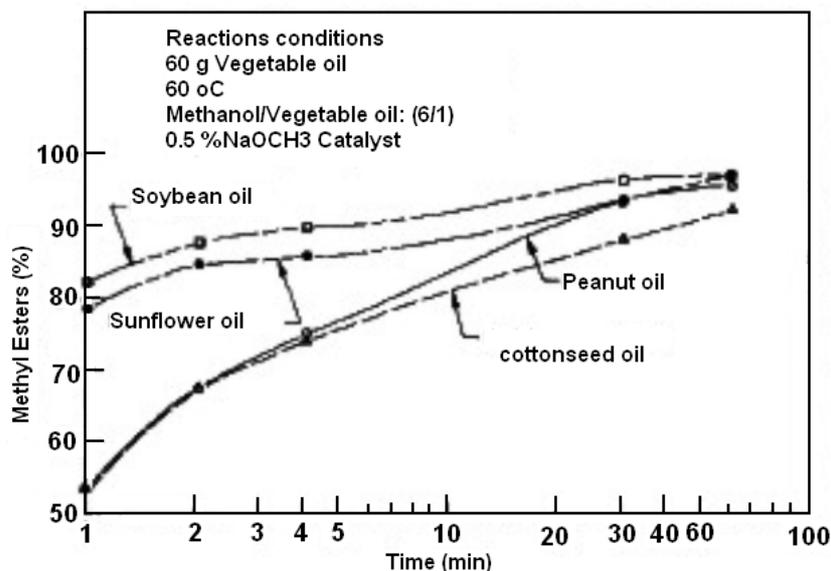


Figura 1.8: Efeito da duração da reação sobre a transesterificação alcalina de óleos de girassol, soja, amendoim e algodão, utilizando-se metóxido de sódio [8].

Em apenas 1 minuto os óleos de girassol e de soja apresentaram conversão de 80% do éster, mas por razões desconhecidas os óleos de amendoim e de algodão apresentaram conversão bem menor, em torno de 53%. A diferença de rendimento entre os óleos diminuiu com o passar do tempo de reação, tornando-se mínima após 1 hora, com valores variando entre 93 e 98% de éster metílico [8].

Estes dados mostram que os quatro óleos apresentam alta conversão, porém o tempo de espera para uma conversão completa se mostrou diferente para cada caso. Isso implica que a taxa de conversão pode ser influenciada pelas diferentes concentrações de cada tipo de ácido graxo presente nos óleos. Como mostrado na Tabela 1.2 os óleos de girassol e de soja possuem composições mais parecidas entre si do que ambos em relação ao óleo de amendoim.

### 1.3.1.2 Efeitos das razões molares

Uma das mais importantes variáveis que afetam o rendimento do éster alquílico é a razão molar entre o álcool e o óleo vegetal empregado. Como já dito, é necessário que se utilize uma razão molar maior que 3:1, pois a reação de transesterificação é reversível e o excesso de álcool contribui para que isso não ocorra. Mas então qual seria a razão molar álcool/óleo adequada?

Freedman e colaboradores [8] estudaram a razão molar álcool/óleo em relação ao rendimento de éster. Foi utilizado óleo de girassol, 0,5% de metóxido de sódio

(catalisador) e temperatura de 60 °C. As amostras foram retiradas uma hora depois que o catalisador foi adicionado à mistura. As razões molares utilizadas foram no intervalo entre 6:1 e 1:1. A Figura I.9 mostra que o rendimento de éster foi influenciado por este parâmetro.

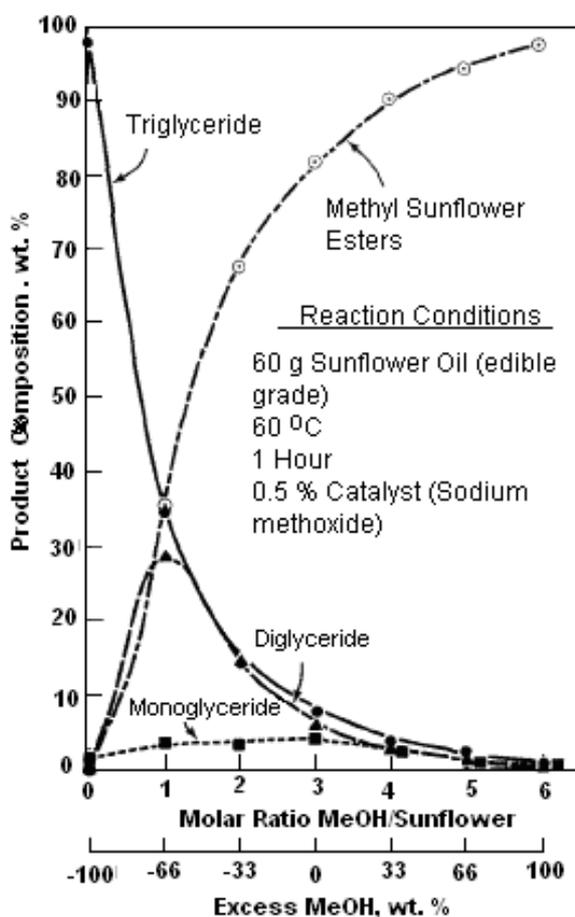


Figura I.9: Produto da composição no óleo de girassol transesterificado com metanol em função das razões molares álcool/óleo [8].

Nota-se que as presenças de tri-, di e monoglicerídeos se tornam menos evidente com o acréscimo da proporção de álcool na reação. A Figura I.9 mostra o quão importante é o excesso de álcool para conversão. A conversão em éster cresceu com a concentração de álcool e com a razão molar. Pode-se notar que se obteve maior conversão para 6:1, com 98% de éster, do que para 3:1, que é a estequiometria do processo que se obteve 82%.

Com a razão molar 1:1 se obtém a maior quantidade de diglicerídeo. Isso acontece porque cada molécula de óleo tem três ácidos graxos que por meio do processo de transesterificação é quebrada, e cada ácido graxo se liga à molécula de álcool. Como no caso 1:1 tem-se apenas uma molécula de álcool para uma molécula

de triglicerídeos, apenas um ácido graxo se juntará ao álcool, tendo assim um diglicerídeo, como mostrado na Figura I.10.

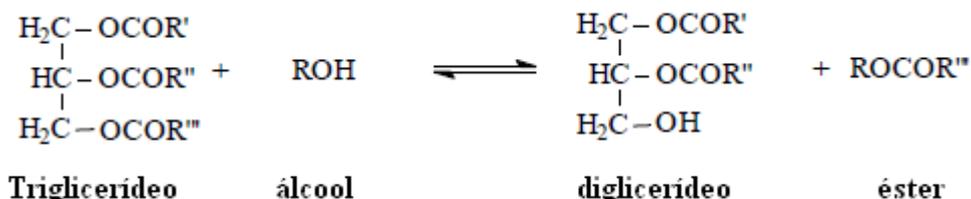


Figura I.10: Uma molécula de óleo com uma molécula de álcool

Com a razão molar 2:1 de metanol, ou seja, o dobro da quantidade empregada em 1:1, a porcentagem de diglicerídeos cai pela metade, enquanto que a de monoglicerídeos permanece praticamente constante. Apenas no processo com razão molar 5:1 esses componentes intermediários diminuem drasticamente, porém a presença de triglicerídeos tem seu mínimo em 6:1, na conversão máxima de éster. Como dissemos anteriormente os mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel são indesejáveis ao motor movidos a esse combustível, pois cristalizam facilmente podendo causar o entupimento do filtro de combustível e outros problemas de funcionamento [7].

A Figura I.11 mostra os resultados das reações com os óleos de girassol, soja, amendoim e algodão nas mesmas condições da reação para o biodiesel de girassol da Figura I.9. Nota-se um comportamento similar, com alta conversão (93-98%) para a razão molar 6:1.

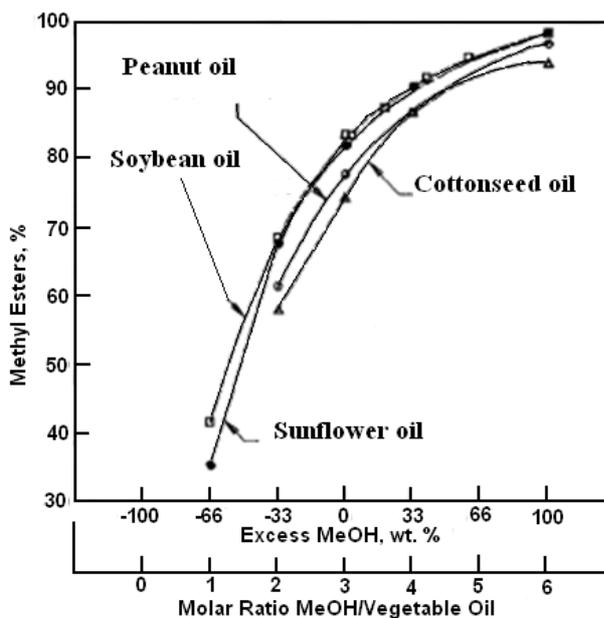


Figura I.11: Concentração de éster em óleos vegetais transesterificados – efeito da razão álcool/óleo [8].

Os autores demonstraram que a razão molar que apresenta maior rendimento é a 6:1, entre as escolhidas, o que foi confirmado por outros estudos. Porém, resultados como os de Bradshaw e colaboradores [36] e de Vicente e colaboradores [34], mostraram maior rendimento (98%) com 4,8:1 de metanol/óleo, enquanto que os de Feuge e colaboradores [37] conseguiram maior conversão utilizando óleo de amendoim com a razão 3:1.

Encinar e colaboradores [38] estudaram a transesterificação utilizando razões molares de 3:1 a 15:1, mostrado na Figura I.12.

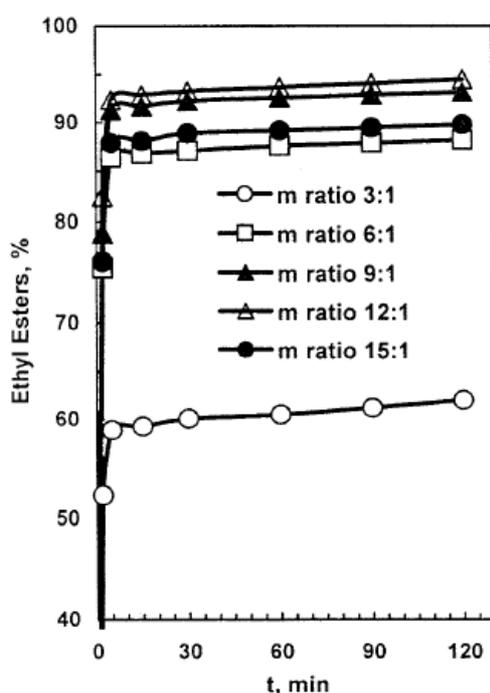


Figura I.12: Concentração de éster versus tempo. Influência da razão molar etanol/óleo para o óleo de "Cynara cardunculus" L. ( $T=75^{\circ}\text{C}$ , 1% de NaOH) [38].

A conversão de éster cresce com a razão molar variando de 3:1 até 12:1, apresentando os melhores resultados em 9:1 e 12:1. Para a razão molar dada pela estequiometria (3:1) a reação foi incompleta apresentando uma conversão de apenas 62% após 2 horas de reação, porém é a condição que apresenta maior facilidade para separar a glicerina do biodiesel.

Com a razão molar 15:1 a conversão aparente de éster decresceu em relação à 9:1 e 12:1, pois uma parte da glicerina permanece na fase do biodiesel. Isso ocorre devido à grande presença de álcool, que aumenta a solubilidade do éster e da glicerina, permanecendo esta na fase do biodiesel [38].

Portanto, a transesterificação é muito influenciada pela razão molar utilizada. Proporções muito baixas não permitem o rendimento máximo da reação, desperdiçando matéria-prima. Proporções muito elevadas do que indica a

estequiometria podem aumentar a conversão, entretanto dificulta a separação da fase do biodiesel da glicerina, levando também a perdas. Então, é importante encontrar um valor intermediário, com a atenção de que a proporção álcool/óleo pode variar em função dos outros fatores que interferem na reação.

### I.3.1.3 Efeitos da quantidade de catalisador

Fagundes e colaboradores [10] realizaram a transesterificação alcalina de óleo de mamona com álcool metílico. O estudo verificou a influência da quantidade de catalisador sobre a taxa de conversão do biodiesel.

As reações foram realizadas com a razão molar de álcool para óleo de 6:1, em temperatura ambiente. As concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) utilizadas foram calculadas de acordo com a massa molar total da quantidade do óleo utilizada (Figura I.13).

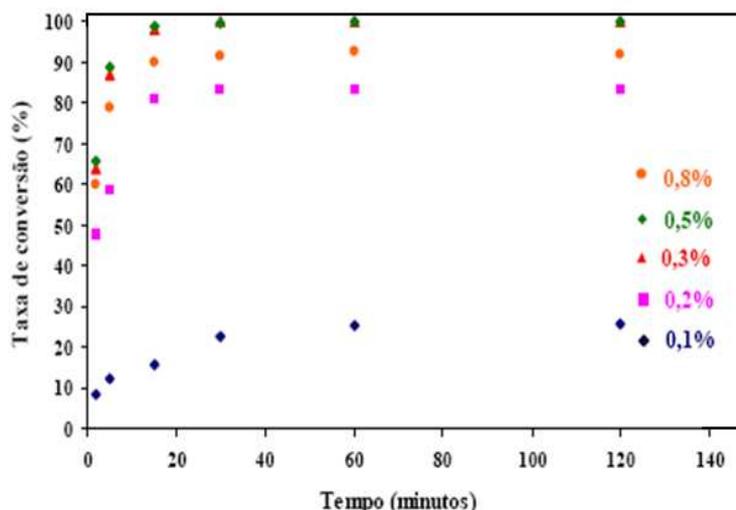


Figura I.13: Taxa da conversão em função do tempo de reação para diferentes concentrações de catalisador (reprodução autorizada) [10]

A Figura I.3 mostra o quanto a quantidade de catalisador tem influência na conversão do éster. Para apenas 0,1% de catalisador o rendimento foi muito pequeno, não atingindo 30% em 140 minutos de reação. A conversão em biodiesel aumenta na proporção que cresce a quantidade de catalisador no meio reacional, até atingir o valor máximo com 0,5%. Acima desta quantidade de NaOH verifica-se um decréscimo na formação dos ésteres metílicos que provavelmente pode estar relacionado com a produção de sabão. Isto afeta diretamente o processo de produção do biodiesel aumentando o custo de produção, pois em virtude do sabão há

necessidade de purificação mais demorada [10]. Além disso, há perda de óleo, pois seus ácidos graxos não são totalmente reagidos com metanol e convertidos em biodiesel.

Rinaldi e colaboradores [35] apresentaram um método para produzir biodiesel em sala de aula, no qual abordam esse tipo de problema. No artigo se discute como a variação de catalisador em relação aos demais componentes pode influenciar a separação de fases, na produção de emulsão e saponificação de triglicerídeos e do éster.

A reação é realizada em temperatura ambiente e com concentrações de 0,5, 1,0, 2,5 e 5% m/m de hidróxido de potássio, ilustrado na Figura 1.14.

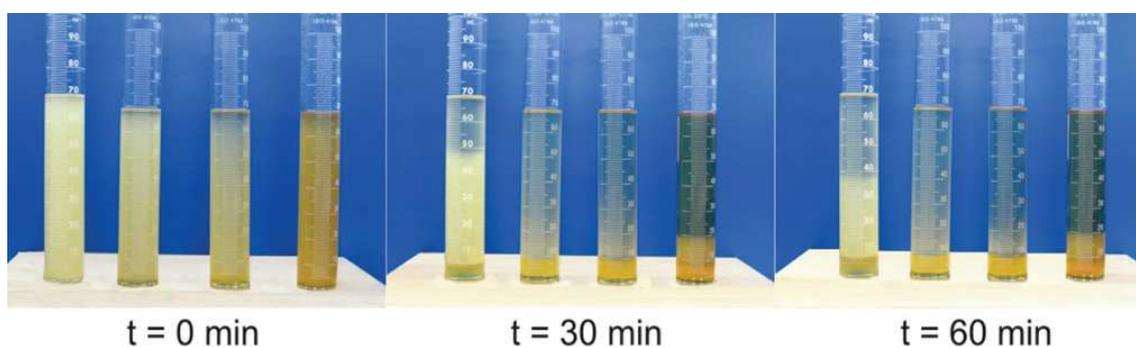


Figura 1.14: Comportamento da separação das fases com o tempo de repouso em relação à quantidade de catalisador empregada na síntese. As provetas estão dispostas, em cada foto, em ordem crescente da quantidade de catalisador (% m/m): 0,50; 1,00; 2,50; 5,00 [35].

Nesta figura tem-se o biodiesel (apolar) na parte superior, o glicerol na inferior (polar) e o álcool distribuído entre as duas fases. É possível notar que após 60 minutos as reações com 0,50 e 5,00 % m/m de catalisador não apresentaram boa separação de fase em relação às outras duas.

Quantidades grandes de catalisador podem acelerar ainda mais a reação, porém, aumenta a quantidade de água no meio reacional favorecendo a hidrólise do biodiesel e/ou do óleo, com formação de sabão. Isto foi observado na reação com 5,00 % m/m de catalisador.

No caso de menor quantidade de hidróxido de potássio (0,50 % m/m) a dificuldade da separação de fases se deve à presença de grande quantidade de monoglicerídeos e diglicerídeos que atuam como surfactantes (sabão) e assim estabilizam a emulsão biodiesel/glicerol.

## ***1.4 Estabilidade oxidativa do biodiesel***

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra à oxidação. A oxidação quando ocorre modifica as propriedades físicas e químicas do biodiesel e como consequência a sua qualidade. Com a oxidação há aumento da viscosidade, da acidez e a formação de gomas e compostos indesejados [39].

A oxidação do biodiesel pode ser um problema para o funcionamento dos motores que o utilizam. Os produtos resultantes desta degradação podem causar corrosão no motor e obstruções nos filtros e no sistema de injeção [40]. Em testes de armazenagem de longa duração foram verificados que enquanto a viscosidade e a densidade aumentaram a temperatura de combustão diminuiu [41].

Vários fatores podem influenciar na estabilidade oxidativa do biodiesel como grau de insaturação dos ésteres, impurezas, temperatura, luz, umidade e presença de antioxidantes [39].

Antioxidantes naturais e sintéticos podem ser adicionados ao biodiesel para se avaliar seus respectivos comportamentos sobre a oxidação. Seus efeitos são diferentes sobre o combustível, dependendo da matéria-prima, não devendo causar alterações em propriedades, como viscosidade, ponto de entupimento a frio, densidade e outros [6].

Os processos de oxidação do biodiesel são semelhantes ao do óleo do qual ele foi produzido. Na literatura, o processo de oxidação do biodiesel é sempre apresentado a partir dos mesmos mecanismos observados no óleo, pois é derivado deste.

A oxidação dos triglicerídeos é proveniente de sucessivas reações radicalares que ocorrem nas insaturações dos ésteres de cadeias graxas. Em contato com o oxigênio atmosférico pode ocorrer formação de peróxidos e, conseqüentemente, produtos oxidados.

A foto-oxidação de lipídios é promovida essencialmente pela radiação UV em presença de sensibilizadores, como clorofila e mioglobina, e envolve a participação de oxigênio singleto, com número ímpar de elétrons [42].

A auto-oxidação ocorre ao longo do tempo e envolve reações de radicais livres capazes de auto propagação, que dependem do tipo da ação catalítica como temperatura, luz, radicais livres, pH [42] etc. A oxidação dos óleos pode ser estudada buscando compreender como ocorre o processo no biodiesel, já que este é produzido de seus ácidos graxos. A oxidação tem três etapas: iniciação, propagação e terminação [43]. A Figura I.16 ilustra este processo que ocorre em óleos.

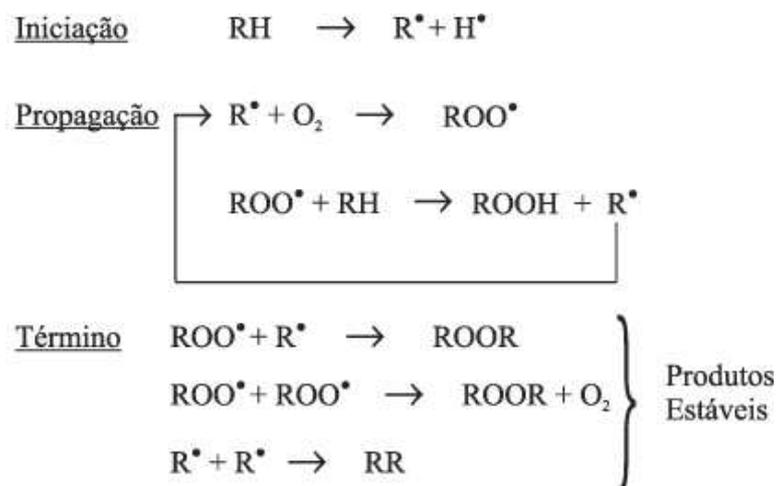


Figura 1.16:  $R^*$  = Radical livre,  $RH$  = ácido graxo insaturado,  $ROO^*$  = Radical peróxido,  $ROOH$  = hidroperóxido [43].

Na iniciação há a formação de radicais livres, espécie química que apresenta um número ímpar de elétrons que é instável e reativo, formados devido à saída de um átomo de hidrogênio do ácido graxo insaturado. Nesta primeira etapa não há alteração no sabor ou no odor do óleo, mas há o desaparecimento dos substratos de oxidação (oxigênio e lipídio insaturado) e baixa formação de peróxidos. Na segunda fase o óleo já apresenta gosto e odor desagradáveis, tendo um grande aumento na quantidade de produtos primários, os peróxidos e hidroperóxidos (cuja estrutura depende dos ácidos graxos presentes), e produtos de sua decomposição. Na terminação, última etapa, o odor e o sabor do óleo são muito fortes, além de alteração na cor, viscosidade, composição e aparecimento de produtos secundários (voláteis e não voláteis) que são estáveis [42,43].

Os peróxidos, produtos primários de oxidação, são intermediários instáveis, especialmente em temperaturas elevadas, e sua decomposição produz compostos secundários de natureza variada, como produtos voláteis (aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos e ácidos) e polímeros.

Estabilidade à oxidação na especificação da ANP se refere à situação na qual o combustível fica submetido a temperaturas elevadas por períodos de tempo curtos, é a estabilidade térmica denominada de oxidação acelerada ou termo-oxidação.

De fato, o calor é um grande acelerador da oxidação, especialmente em temperaturas acima de 60 °C. A partir deste ponto foi estimado que, para cada acréscimo de temperatura da ordem de 15 °C, a velocidade da reação da oxidação dobra [40].

É de grande preocupação a manutenção da qualidade do biodiesel após sua produção durante o armazenamento e o manuseio. Por isso a ANP publicou a

Resolução nº7 de 19/03/2008 em que estabelece a utilização do método EN 14112 para o estudo da estabilidade à oxidação deste combustível, conhecido como método Rancimat. Este é o teste oficial do estudo da estabilidade à oxidação, assim como ocorre na Europa e Estados Unidos, porém, outras técnicas [40,42- 45], que serão vistas adiante, também estão sendo utilizadas para investigar esta propriedade.

#### I.4.1 Método EN 14112

Este é o método Rancimat, denominado teste de oxidação acelerada devido à oxidação ser provocada em intervalos de tempo curtos via fornecimento de calor.

Neste processo 3g da amostra é colocada em um tubo de reação selado a uma temperatura constante de 110 °C, enquanto um fluxo contínuo (10 L/h) de ar passa através desta para oxidá-la, ilustrado na Figura I.17 [46].

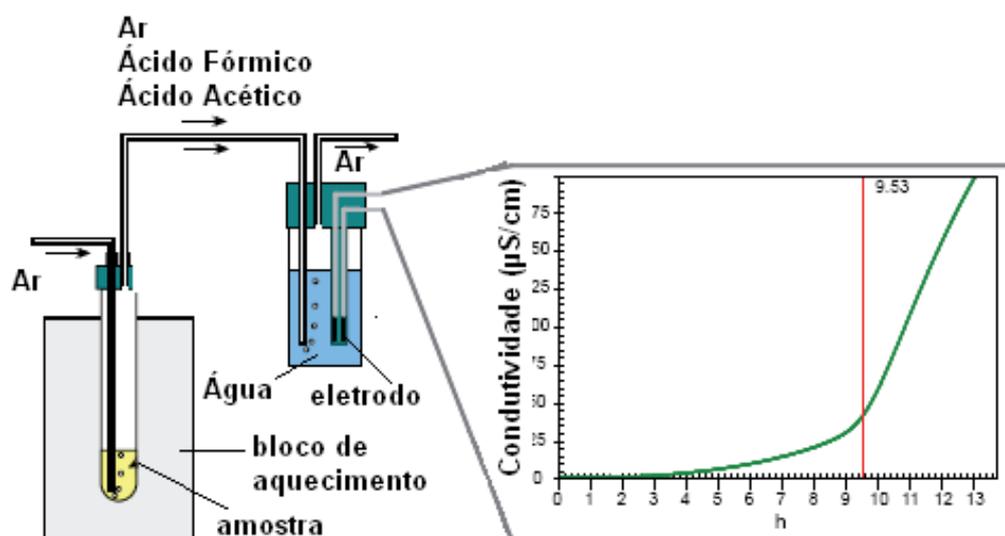


Figura I.17: Esquema da montagem de medição Rancimat de um biodiesel [46].

Os ésteres de ácidos graxos são oxidados para produtos primários de oxidação, os peróxidos, e depois para produtos de oxidação secundária, como compostos orgânicos voláteis, principalmente os ácidos fórmicos e acéticos [46].

Na técnica de Rancimat, conforme Figura I.17, o ar transporta os gases voláteis até a água destilada, que absorve os compostos da oxidação e cuja condutividade elétrica é monitorada continuamente. À medida que os compostos de oxidação são formados na amostra é verificado um aumento da condutividade elétrica da água.

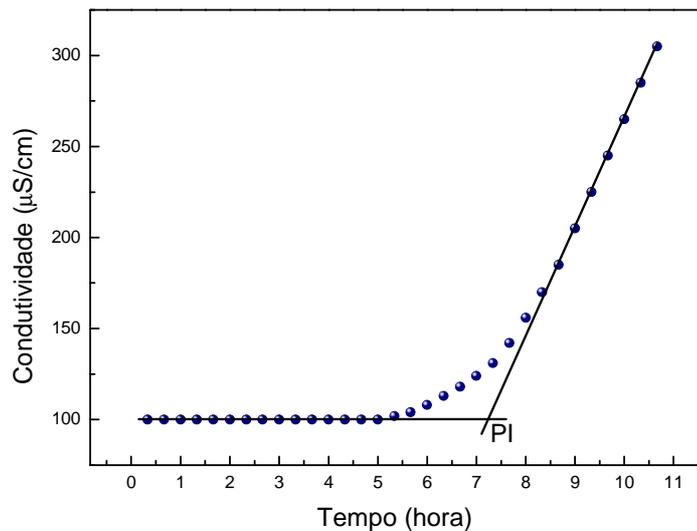


Figura I.18: Simulação da curva típica da conduktividade elétrica da água em função do tempo.

O período de indução (PI) é um ponto encontrado a partir da intersecção de duas retas traçadas onde a curva da conduktividade elétrica apresenta comportamento linear, antes e depois do início da oxidação. A estabilidade oxidativa neste método é expressa pelo PI – intervalo de tempo entre o início da medição até que ocorra aumento brusco na conduktividade elétrica, ou seja, a formação de produtos secundários da oxidação. PI, no caso, é o tempo necessário para se atingir um ponto crítico de oxidação com aceleração brusca da velocidade do processo oxidativo [47]. A partir do PI ocorre um rápido aumento da oxidação e, por consequência, da conduktividade elétrica. Quanto maior o PI, maior é a estabilidade à oxidação do biodiesel. Para a ANP o valor mínimo deve ser de 6 horas para o biodiesel se enquadrar nos padrões de qualidade por ela estabelecidos.

Os antioxidantes são utilizados no biodiesel com o objetivo de aumentar seu valor de PI. A determinação da eficácia desses inibidores do processo oxidativo corresponde freqüentemente à medição da variação do período de indução resultante de sua adição ao combustível [48]. Na Figura I.19 vemos uma situação hipotética de como isto pode ocorrer no biodiesel.

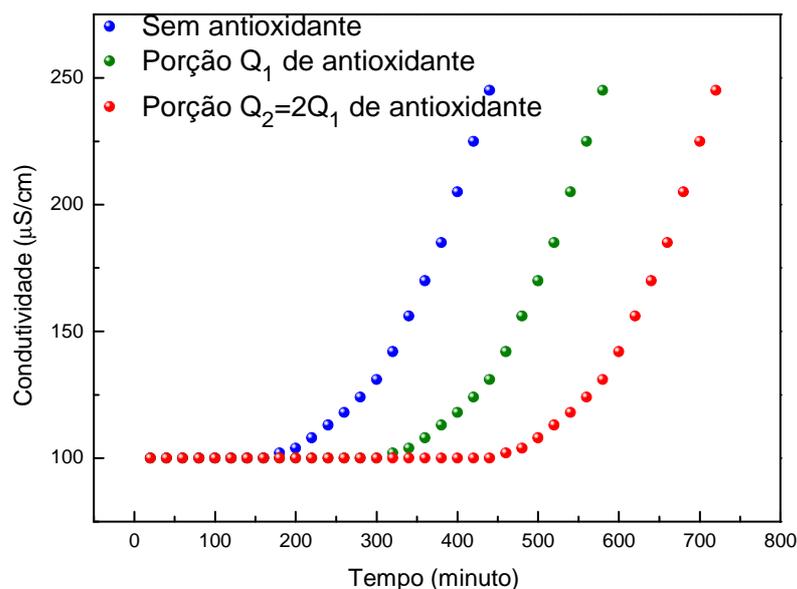


Figura 1.19: Simulação das curvas da condutividade elétrica da água referência com a oxidação em função do tempo para o biodiesel sem e com duas quantidades diferentes de antioxidante.

A distância entre as curvas ou os valores de PI podem ser utilizados para a avaliação do processo de proteção fornecido pelos antioxidantes. Quanto maior a quantidade de antioxidante adicionada, ou sua eficácia, maior será o intervalo entre as curvas.

#### I.4.2 Avaliações da oxidação por meio de técnicas convencionais

Serão apresentados a seguir alguns dados de trabalhos que empregam técnicas convencionais como um meio de investigar o processo de oxidação do biodiesel. Veremos dados calorimétricos, termogravimétricos, de viscosidade, de espectros de absorção no UV/Vis e no infravermelho e índice de peróxidos.

##### I.4.2.1 Estudo calorimétrico (DSC e PDSC)

A técnica calorimetria diferencial de varredura (DSC) é um método importante para a análise das propriedades térmicas de materiais. Um material quando passa por qualquer processo de transformação, como uma transição de fase e/ou quebra de moléculas, pode absorver ou liberar energia. Na técnica DSC utilizam-se dois porta amostras, dois cadinhos: um com a substância a ser avaliada e o outro que serve

como referência. O sistema fornece sempre a mesma quantidade de calor aos dois cadinhos para que ambos possuam a mesma temperatura nos mesmos instantes de tempo. Quando a amostra passa por alguma transformação há variação de temperatura em relação à referência havendo um fluxo de calor entre elas. O diferencial de fluxo de calor pode ser monitorado, o que demonstra se a amostra absorveu ou liberou energia. Quando a amostra absorve energia tem-se o processo endotérmico, e quando libera o exotérmico.

Raemy e colaboradores [49] realizaram um trabalho com o objetivo de determinar a oxidação dos ésteres metílicos de ácidos graxos por PDSC. O PDSC (calorimetria diferencial de varredura sob pressão) é um calorímetro diferencial acoplado a uma célula de pressão. É um equipamento de DSC, porém, com a diferença de que a análise térmica pode ser realizada em um determinado valor de pressão escolhida e não necessariamente em pressão atmosférica. O Estudo demonstrou que o aumento do grau de insaturação dos ésteres diminui o período de indução, como medido pela técnica DSC convencional. E os valores encontrados para os períodos de indução também demonstraram uma direta correlação com aqueles do teste Rancimat, com variações de 6 a 12% [50].

Algumas características que distinguem o PDSC do Rancimat é a capacidade de realizar a medição mais rapidamente, ter a pressão como variável, poder trabalhar em baixas temperaturas e necessitar de pouca amostra. Tem como característica principal a análise realizada diretamente da amostra e não de produtos resultantes da volatilização como ocorre na técnica Rancimat [43].

Dunn [50] realizou estudos sobre a influência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja. Foi utilizada a técnica PDSC como meio de estudar a oxidação do éster tanto no modo estático, sem fluxo de gás, e no modo dinâmico, com fluxo de gás de  $100 \pm 10$  mL/min fluindo através da célula fechada onde se encontrava a amostra. A Figura I.20 mostra as curvas de PDSC em função da temperatura para a amostra de biodiesel sem tratamento, sem adição de antioxidantes e pressão de  $2000 \pm 50$  kPa.

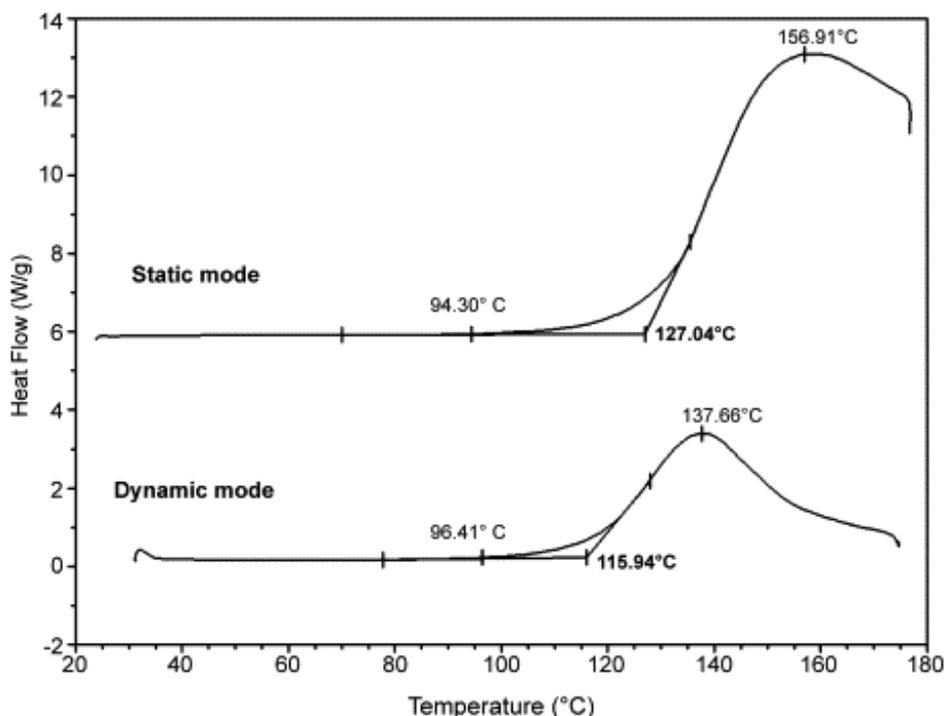


Figura 1.20: Análise da temperatura onset e de pico do biodiesel metílico de soja sem antioxidantes por PDSC nos modos estático e dinâmico com taxa de aquecimento de 5 °C/min [50]

O processo exotérmico nas curvas de PDSC é atribuído à oxidação da amostra analisada. O máximo dos picos ocorre para valores diferentes tanto de amplitude quanto de temperatura. No modo estático o fluxo de energia foi em torno de quatro vezes maior do que no dinâmico e a temperatura de pico ( $T_p$ ) foi por volta de 20 °C acima para a medição sem fluxo.

A variação do fluxo de calor nos dois modos começa a ser evidenciada em temperaturas semelhantes, por volta de 96,41 e 94,30 °C, mas as temperaturas onset (TO) de oxidação encontradas em cada caso foram diferentes, 115,94 e 127,04 °C com fluxo e sem fluxo de ar, respectivamente, influenciadas pelas inclinações diferentes em cada pico. Estes dados demonstram a influência da quantidade de oxigênio em contato com a amostra sobre a velocidade de seu processo oxidativo.

Dunn [50], ao realizar no modo estático a análise não-isotérmica por PDSC o oxigênio na célula com amostra é consumido aos poucos a partir do início da oxidação. Deste modo há diminuição de sua concentração ao longo da medição, interferindo no processo oxidativo. Se a mesma amostra for analisada no modo dinâmico é reduzido ou eliminado este problema da escassez de  $O_2$ . Deste modo, tanto a TO quanto a  $T_p$  do modo dinâmico irão ocorrer em temperaturas menores do que aquelas do modo estático [50].

Candeia [43] utilizou a técnica PDSC no modo dinâmico para estudar a degradação do biodiesel de soja na presença de oxigênio em função dos diferentes intervalos de tempo de armazenamento. Cada quantidade de biodiesel foi armazenada por três meses em recipientes de aço-carbono sob variações climáticas do ambiente externo como sol e chuva. As curvas de PDSC com 1400 kPa estão mostradas na Figura I.21.

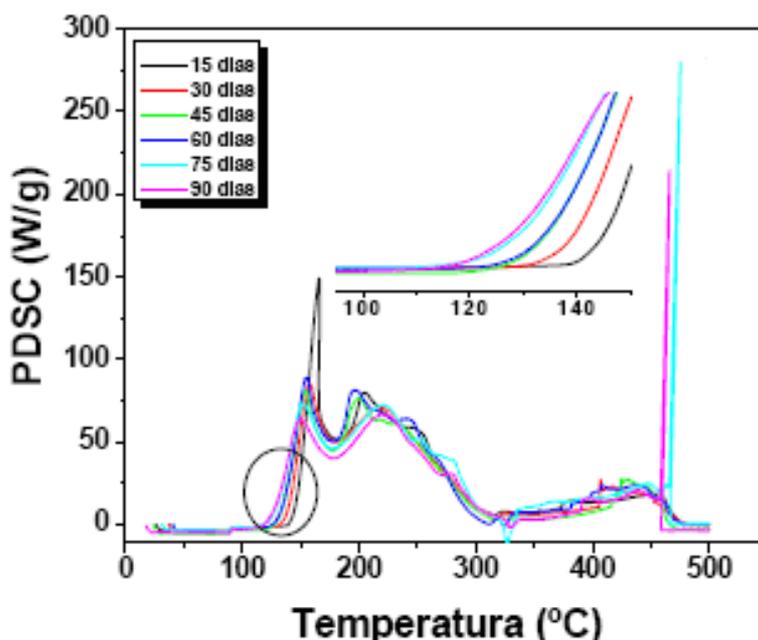


Figura I.21: Curvas dinâmicas (PDSC) para o biodiesel metílico de soja após diferentes intervalos de tempo de armazenamento [43].

Com o aumento do tempo de armazenamento ocorreram quedas nas temperaturas iniciais de oxidação e de *onset*. Em 90 dias as temperaturas iniciais de oxidação e de *onset* diminuíram para os valores de 113 e 123 °C, respectivamente. Essa oxidação pode estar associada à presença de umidade e de reações de radicais livres devido à presença de oxigênio entre o líquido e a tampa do recipiente, além da variação de temperatura e presença de traços de metais do recipiente [43].

Observa-se nesses dados que quanto mais oxidado estiver o biodiesel, menor será sua temperatura *onset*, ou seja, quanto maior a quantidade de produtos de oxidação já presentes na amostra, menor é sua estabilidade oxidativa.

Entre as limitações das técnicas DSC e PDSC está a dependência da sensibilidade em relação à taxa de aquecimento utilizada. Alguns processos induzidos pelo aquecimento podem depender da taxa de aquecimento para serem detectados. Em alguns casos se o efeito sofrido pela amostra for muito pequeno e ocorrer em intervalos de temperaturas muito estreitos, o fenômeno pode não ser detectado. Deste

modo, a utilização de métodos alternativos que permitam a realização de experimentos utilizando-se baixas taxas de aquecimento parece ser promissora para se obter novas informações sobre as propriedades da amostra.

#### 1.4.2.2 Estudo termogravimétrico

Termogravimetria, também conhecida por TG, é uma análise térmica que se baseia na variação de massa de um material submetido à temperatura controlada. Utiliza-se uma balança sensível que monitora a alteração de massa em função da temperatura e/ou do tempo.

No estudo da oxidação do biodiesel, Conceição e colaboradores [51] estudaram as amostras via TG antes e após degradação térmica. O Biodiesel de girassol obtido com o uso de metanol foi submetido ao aquecimento e permaneceu em 150 ou 210 °C por 48 horas. Nos intervalos de tempo de 1, 6, 12, 24 e 36 horas foram retiradas porções dessas amostras para a realização das análises de TG .

A Figura 1.22 mostra o TG do biodiesel não degradado no processo de aquecimento. A curva DTG é a derivada da TG e é denominada de termogravimetria diferencial de varredura.

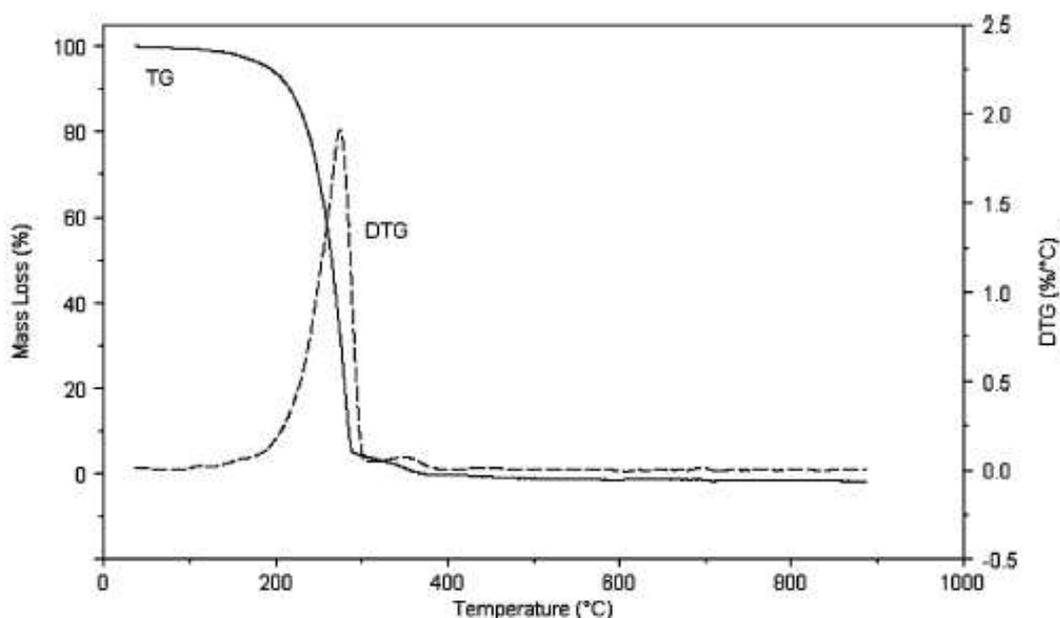


Figura 1.22: Curvas de TG/DTG do biodiesel não degradado [51].

Pode-se observar que o DTG mostra que a perda de massa do biodiesel ocorre praticamente em duas etapas, nos intervalos de temperatura de 151-297 (93%)

e de 297-382 °C (4%). Esta variação da massa é atribuída à decomposição e/ou volatilização dos ésteres [51].

As figuras I.23 e I.24 mostram como as curvas de TG podem revelar a influência da degradação das amostras nas duas temperaturas estudadas, 150 e 210 °C, respectivamente.

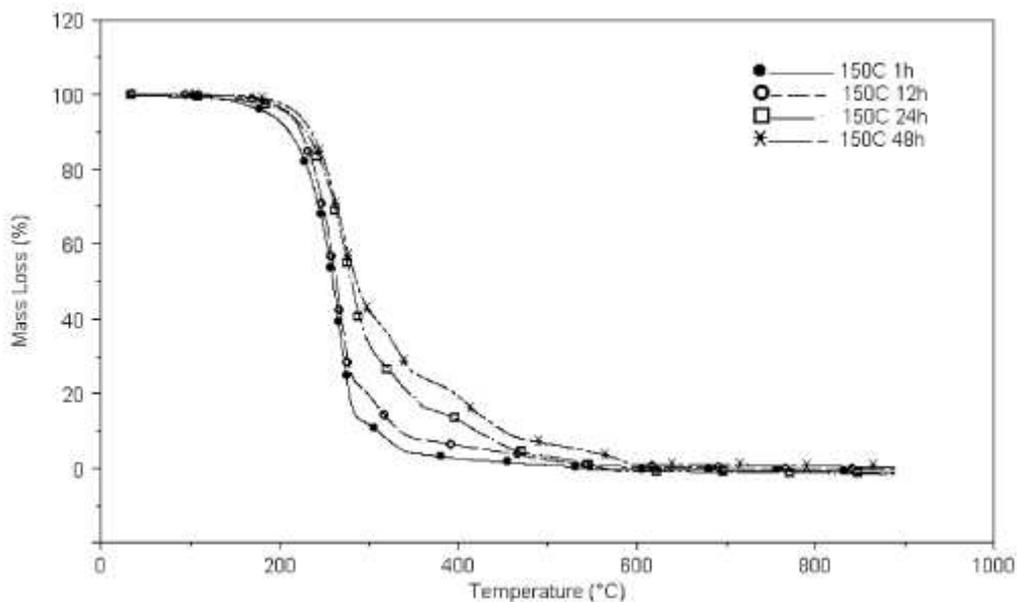


Figura I.23: Curvas de TG do biodiesel degradado a 150 °C [51].

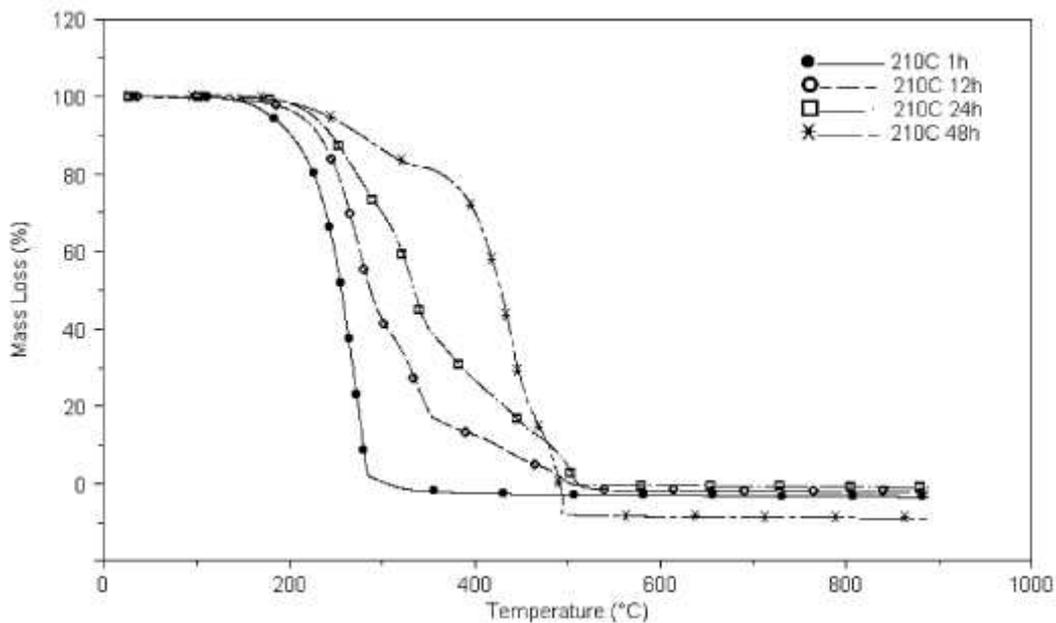


Figura I.24: Curvas de TG do biodiesel degradado a 210 °C [51].

Nota-se que nos dois casos o biodiesel aquecido por uma hora apresentou comportamento semelhante ao do não degradado, com dois processos de perda de

massa. As curvas de TG de 12 e 24 horas apresentaram mais etapas e o início da volatilização se deslocou para temperaturas mais altas, indicando a formação de compostos intermediários do processo de oxidação, que evaporam em temperaturas mais elevadas [51].

Para Conceição e colaboradores [51], essas curvas de TG de 1 a 24 horas de tratamento térmico revelam que a primeira variação de massa diminui com o tempo de degradação, enquanto que a segunda aumenta, indicando a formação de componentes de alta massa molar, que se decompõe em temperaturas mais altas. Sobre a amostra de 48 horas em 210 °C os autores sugerem que a reação de oxidação pode ter polimerizado os hidroperóxidos e formado sedimentos insolúveis e gomas.

Por meio deste trabalho é possível notar que a análise termogravimétrica foi capaz de verificar alterações no processo de perda de massa em função do tempo de tratamento térmico. Este método pode ajudar a demonstrar possíveis modificações nas amostras quando submetidas a situações de degradação. O número de estudos publicados com análise de TG para a oxidação de biodiesel ainda é pequeno, desta forma, mais trabalhos nesta linha são, então, necessários para uma melhor compreensão de como esta técnica pode ser útil no exame da estabilidade oxidativa deste tipo de material.

#### ***1.4.2.3 Espectros de absorção nas regiões UV/Vis e infravermelho***

Almeida [40] estudou a oxidação do biodiesel de milho via técnicas convencionais de espectrofotometria na região do UV/Vis.

O biodiesel foi obtido pela transesterificação com razão molar etanol/óleo de 6:1 e 1% de catalisador (hidróxido de potássio).

No estudo da termo-oxidação as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 150 °C e mantidas nesta condição por 1, 2 e 6 horas. A Figura 1.25 mostra o espectro de absorção do biodiesel antes e depois de ser submetido ao processo oxidativo.

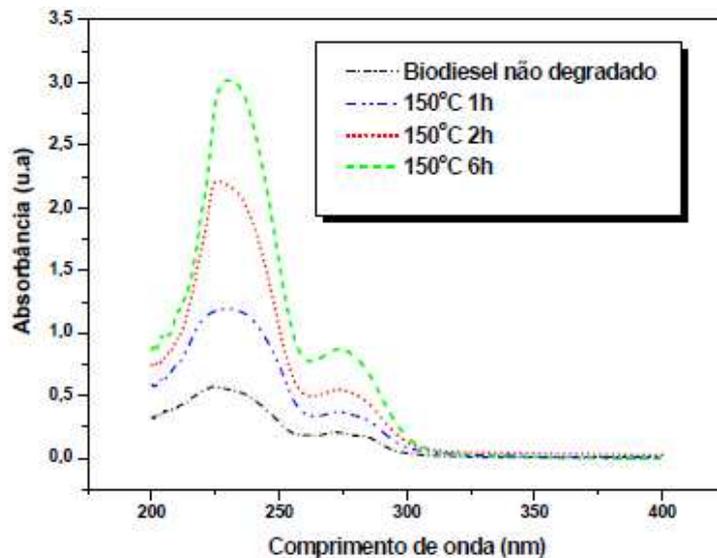


Figura 1.25: Espectros de absorção no UV/Vis do biodiesel de óleo de milho obtido com o uso de etanol antes e após tratamento térmico [40].

Após o tratamento térmico o biodiesel apresentou aumento na absorbância para os intervalos de tempo de 1, 2 e de 6 horas.

De acordo com o tempo de degradação, cada amostra apresentou aumento nas bandas de absorção em 232 e 270 nm. Segundo Almeida [40], esse aumento da absorção óptica nestes dois comprimentos de onda é causado por alterações na posição das duplas ligações dos ésteres de ácidos graxos poliinsaturados com dienos e polienos (duas ou mais duplas ligações entre dois carbonos). A formação de dienos e trienos é proporcional ao ganho de oxigênio e à formação de peróxidos durante as primeiras etapas de oxidação, apresentando alta absorbância em torno de 232 e de 272 nm, respectivamente [45].

Os peróxidos possuem absorção em 232 nm, então, quanto maior esta banda de absorção maior a presença de peróxidos, correspondendo, portanto, ao início do processo de oxidação. Se o crescimento ocorrer em torno de 272 nm, maior será a presença de produtos secundários [44].

Este tipo de análise isoladamente via bandas de 232 e 272 nm podem ser falhas. Assim como os óleos dos quais foi produzido, o biodiesel pode ser constituído de ácidos graxos com diferentes graus de insaturação podendo já possuir maior ou menor quantidade de dienos e trienos, herdados de sua matéria prima. Um determinado óleo pode possuir mais dienos que outro, mas isso não quer dizer que está mais oxidado. É possível analisar a proporção de dienos e trienos em um mesmo biodiesel de acordo com a oxidação, mas comparações referentes ao grau de oxidação de amostras de diferentes matérias primas não podem levar a um resultado conclusivo.

A região do infravermelho pode ser utilizada para identificar as ligações químicas das substâncias. As frequências de vibração e de rotação das moléculas ocorrem nesta região espectral e, assim, o espectro no infravermelho pode contribuir para a determinação da composição de um dado material.

Vários trabalhos utilizaram a espectroscopia no infravermelho como meio de analisar a composição do biodiesel ou óleos [45,51-56]. A técnica FTIR é a mais utilizada no estudo do espectro no infravermelho, tem sido empregada na análise da degradação do biodiesel. Conceição e colaboradores [51], por exemplo, analisaram amostras de biodiesel de mamona submetidas ao aquecimento em 210 °C durante 1, 6, 12, 24, 36 e 48 horas. Os autores verificaram variações de absorção das amostras relacionadas às transformações de ligações químicas durante o processo degradante. As bandas em 3007 e em 724  $\text{cm}^{-1}$  tiveram suas intensidades diminuídas com o aumento do tempo de aquecimento. Isto indica que houve diminuição da vibração relacionada à ligação HC=CH. Esta mudança indica que durante o processo de aquecimento há diminuição das insaturações, que podem ser atribuídas à polimerização oxidativa [51].

As variações de absorção por FTIR analisadas são mais evidentes quando o biodiesel é muito degradado, submetido ao tratamento térmico por muitas horas. Uma oxidação mais sutil pode não ser detectada por meio desta técnica.

#### **1.4.2.4 Índice de peróxido (IP)**

Como mencionado anteriormente, o peróxido é um produto da oxidação de óleos e do biodiesel. Com o aumento deste composto há também outra característica do material que se altera: a acidez. Quanto maior o índice de peróxido, maior a acidez da substância.

Há vários trabalhos que utilizaram este tipo de análise para verificar o processo oxidativo do biodiesel quando submetido a diferentes situações de estocagem [40,47,57,58]. Bondioli e colaboradores [57] estudaram a degradação hidrolítica e oxidativa do biodiesel metílico de colza. No estudo da oxidação as amostras utilizadas foram armazenadas em recipientes de vidro escuros. Preenchendo parcialmente os frascos, o biodiesel permaneceu em contato com o ar que ocupou a parte superior. Tiras de ferro foram adicionadas em alguns potes para simular recipientes metálicos. As amostras foram mantidas nas temperaturas ambiente (20 °C) e em 40 °C.

As amostras de biodiesel armazenadas em recipientes de vidro apresentaram aumento do índice de peróxido (IP) nas duas temperaturas. Na presença de ferro isto ocorreu apenas para aquelas mantidas na temperatura de 20 °C, enquanto que aquela que permaneceu em 40 °C apresentou redução de peróxidos. Segundo os autores isto não indica que esta última amostra oxidou menos que as demais, pelo contrário, os peróxidos foram consumidos para a produção dos produtos secundários da oxidação, e assim são encontrados em menor concentração.

O IP pode não indicar a degradação oxidativa do material, pois ao longo do processo oxidativo a concentração de peróxidos é capaz de apresentar acréscimos ou decréscimos, dependendo da etapa da oxidação em que se encontra a amostra. Por isso, a análise do valor de peróxidos deve ser usada com cautela no estudo da oxidação do biodiesel.

O método para monitoramento de IP, que consiste na medição da titulação com íon de iodeto, avalia a concentração de peróxidos e hidroperóxidos na etapa inicial do processo de oxidação. Altos valores podem ser associados à degradação, mas valores moderados podem ser atribuídos ao consumo dos peróxidos. A utilização deste método para a avaliação do biodiesel não pode ser um bom indicador da oxidação porque seus ácidos graxos com maior insaturação parecem produzir hidroperóxidos em menores rendimentos como eles são decompostos, não evidenciando a degradação [59].

## **1.5. Viscosidade**

A viscosidade é um parâmetro que pode definir a atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara [6]. O aumento do número de carbono, ou tamanho da cadeia, e do grau de insaturação pode também resultar aumento na viscosidade. Os valores encontrados para o biodiesel podem ter mudanças dependendo do tipo de álcool empregado na reação. Éster obtido via uso de metanol possui viscosidade ligeiramente menor do que aqueles obtidos com etanol, já que este álcool possui um carbono a mais que o primeiro. A posição das duplas ligações pode ter menor efeito sobre a viscosidade quando comparada com a influência da configuração dessas insaturações, sendo que duplas ligações em configuração *cis* apresentam viscosidade inferior à configuração *trans* [6].

Como já comentado, o processo de transesterificação, no qual são submetidos os triglicerídeos dos óleos, tem como objetivo a produção de um combustível com viscosidade aproximadamente 10 vezes menor do que a matéria prima (óleo) e próxima dos valores encontrados para o óleo diesel derivado de petróleo. O valor da

viscosidade cinemática do biodiesel é um parâmetro estabelecido pela ANP para que se enquadre nos seus padrões de qualidade. Para esta agência, a viscosidade cinemática avaliada em 40 °C deve apresentar valores entre 3,0 e 6,0 mm<sup>2</sup>/s.

Candeia [43] submeteu o biodiesel a temperaturas elevadas por diferentes intervalos de tempo e verificou como sua viscosidade é modificada.

A oxidação acelerada ocorreu em atmosfera de ar, filtrado via sílica, para se obter uma reação isenta de umidade. As amostras foram submetidas a 150, 170, 190 e 210 °C, e foram coletados 50 mL de biodiesel a cada 1, 6, 12, 24, 36 e 48 horas de aquecimento, conforme mostra a Figura I.26.

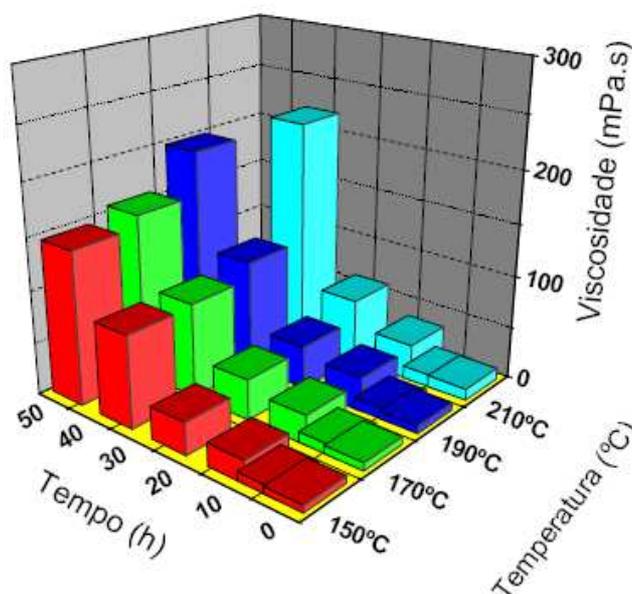


Figura I.26: Viscosidade versus tempo de degradação do biodiesel de óleo soja obtido com o uso de metanol e degradado nas temperaturas entre 150 e 210 °C [43].

Nas amostras submetidas a 210 °C os altos valores da viscosidade confirmam a presença de polímeros, como já apontado nas 3<sup>a</sup> e/ou 4<sup>a</sup> etapas das curvas termogravimétricas. É importante ressaltar que isto é indesejado para o bom funcionamento dos motores.

Segundo Santos [52], há dois fatores que concorrem para que ocorra a variação dos valores da viscosidade: a quebra das moléculas faz a viscosidade diminuir enquanto que a oxidação a faz subir. Neste caso o autor acredita que o efeito da oxidação é responsável pelo crescimento da viscosidade, que foi tão grande que não permitiu a medição para a amostra de 48 h em 210 °C. Esta amostra apresentou aspecto de goma impossibilitando realizar o processo de leitura no viscosímetro.

## Capítulo II

### Parte Experimental

#### II.1 Técnicas utilizadas

##### II.1.1 Espectroscopia de Lente Térmica

O arranjo experimental da lente térmica utilizado no presente trabalho está mostrado na Fig II.2. O sistema foi montado sobre uma mesa óptica, da marca *Melles Griot*, tamanho 1,80m x 2,00m.

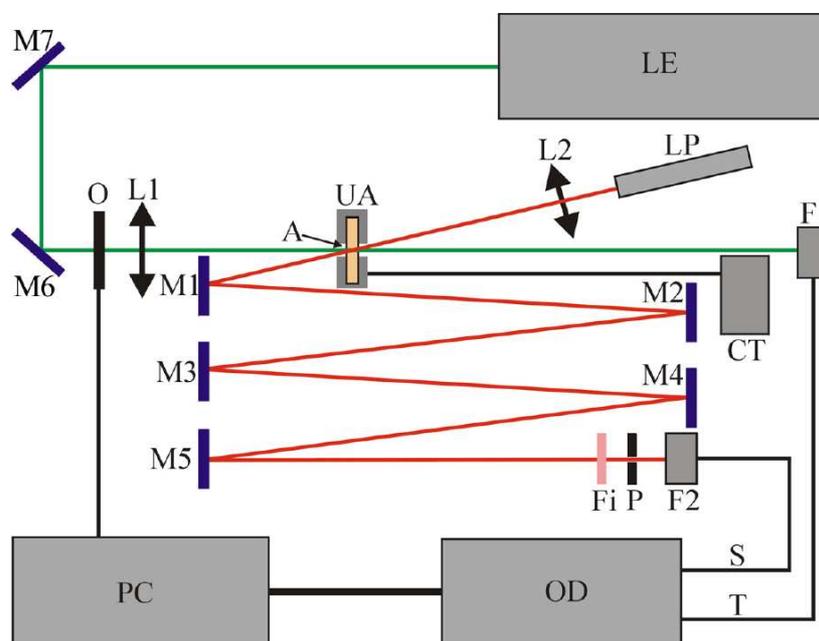


Figura II.2. Configuração experimental de lente térmica no modo descasado. LE: laser de excitação; LP: laser de prova;  $M_i$ : espelhos; O: obturador; L1 e L2: lentes convergentes; A: amostra; UA: unidade de aquecimento; CT: controlador de temperatura da unidade de aquecimento; Fi: filtro que permite a passagem o laser de prova; P: orifício com aproximadamente 2 mm de diâmetro;  $F_1$  e  $F_2$ : fotodiodos; OD: osciloscópio; PC: microcomputador para aquisição.

O laser de excitação utilizado foi um laser de  $Ar^+$  *Coherent modelo Innova 90 Plus*, com 6 watts de potência nominal e comprimento de onda fixado em 514,5 nm. O laser de prova é um laser de He-Ne, *JDS Uniphase*, com 1mW de potência nominal e comprimento de onda em 632,8 nm.

O osciloscópio é da marca *Hewlett-Packard*, modelo 54615B, 500Mhz, equipado com memória para armazenamento de dados. Os fotodiodos utilizados possuem resposta linear para a variação da intensidade da luz e com tempo de

resposta na escala de micro-segundos. O fotodiodo  $F_1$  foi utilizado como gatilho para iniciar a transferência do sinal de lente térmica detectado no fotodiodo  $F_2$ .

As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo e aquecidas na unidade de aquecimento a partir de resistores, conforme representado na Figura II.3. O aquecimento foi realizado e controlado por um controlador de temperatura *LakeShore 340*. O forno contém uma abertura que permite a passagem dos dois feixes laser de modo que ambos possam ser posicionados no centro da amostra.

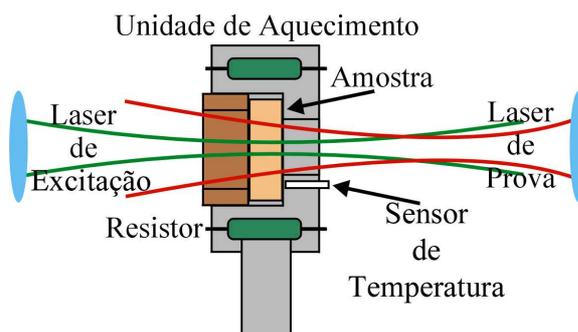


Figura II.3: Corte transversal da unidade de aquecimento (UA).

As lentes foram montadas sobre transladores XY para permitir um perfeito alinhamento dos dois feixes. A incidência do laser na amostra foi controlada por um obturador de luz da marca *Melles Griot* acionado por sinais digitais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador.

Após atravessar a amostra, o laser de prova é desviado pelos espelhos  $M_1$  a  $M_5$ , incidindo no fotodiodo  $F_2$ , que está conectado ao sistema de aquisição de dados. Junto a esse fotodiodo e na sua frente foi colocado um diafragma (P), com abertura de 2mm, que tem por objetivo analisar apenas o centro do feixe. O ângulo de inclinação do laser de prova na amostra é menor do que  $2^\circ$  em relação ao feixe de excitação. Para impedir que a luz ambiente ou do laser de argônio interferisse no sinal, um filtro com banda passante em 632,8 nm foi posicionado na frente do fotodiodo  $F_2$ .

## II.1.2 Técnicas complementares

### II.1.2.1 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG)

As medições com a Calorimetria de Varredura Diferencial e Termogravimetria foram realizadas no COMCAP (COMPLEXO DE CENTRAIS DE APOIO À

PESQUISA), localizado na UEM. O equipamento utilizado foi da marca *Netzsch*, Modelo *STA 409 PG/4/G Luxx*. Foram realizadas medições em atmosfera de nitrogênio puro (100% N<sub>2</sub>) e com ar sintético (80% N<sub>2</sub> e 20% O<sub>2</sub>)

### **II.1.2.2 Espectroscopia fotoacústica**

As medições de espectro de absorção óptica foram realizadas utilizando a Espectroscopia Fotoacústica no modo de transmissão. Foram realizados dois tipos de experimentos. No primeiro a cubeta de quartzo de 2mm de espessura foi posicionada entre o monocromador e a célula fotoacústica, que foi preenchida com carvão. A medição foi então realizada obtendo-se o espectro de absorção das amostras na temperatura ambiente. No segundo arranjo, a cubeta foi posicionada no interior de um forno e a medição realizada em função da temperatura, desde 20 até 180 °C. Neste caso utilizamos o laser de Ar<sup>+</sup> em 514,5 nm para obter o coeficiente de absorção óptica no mesmo comprimento de onda no qual a lente térmica foi realizada.

### **II.1.2.3 Espectroscopia no infravermelho via Transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos no COMCAP, no modo ATR (Reflexão Total Atenuada). A marca do equipamento utilizado é Varian série 7000; Intervalo espectral: 1500 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

## **II.2 Amostras de biodiesel**

Uma das amostras estudadas neste trabalho foi doada pelo Tecpar (Instituto de Tecnologia do Paraná) e utilizada como referência para os resultados obtidos das amostras produzidas em laboratório.

Serão apresentados aqui os passos principais para a obtenção do biodiesel sintetizado no Departamento de Engenharia Química da UEM, no laboratório de catálise.

Definida a massa de 300g de óleo a ser utilizado na reação calcula-se inicialmente a quantidade necessária de álcool e catalisador a partir da massa molar deste óleo. Foi escolhida a razão molar álcool/óleo de 9:1 e 1% de catalisador (KOH), seguindo o procedimento adotado por Gandolfi [60], em sua dissertação de mestrado.

O óleo é colocado em um balão de vidro mantido a 40 °C por um banho térmico de silicone, com agitação magnética ou mecânica, conforme mostra a Figura II.4.



*Figura II.4: Óleo no balão de vidro aquecido por banho térmico de silicone com agitação magnética.*

O catalisador em forma de lentilha é pesado e com a ajuda de um macerador é diluído totalmente em etanol. É adicionada esta mistura ao óleo já aquecido em agitação e a partir de então se inicia o registro do tempo de reação.

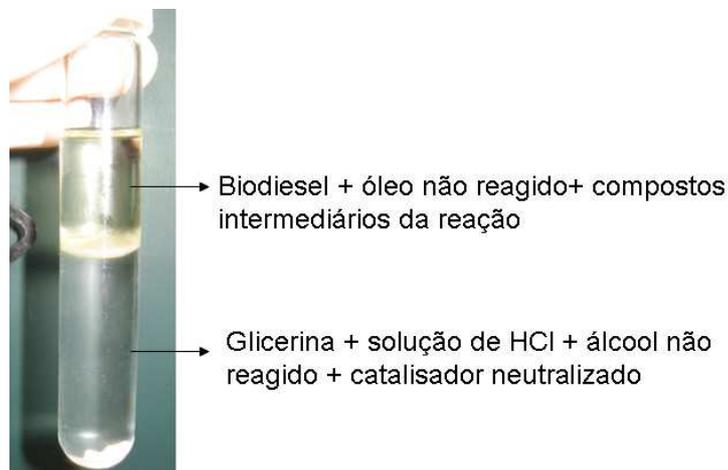
Separadamente é preparada uma solução de ácido clorídrico com água destilada na concentração de 0,1 mol/L de HCl. Esta solução é utilizada para estabilizar a reação. Para cada 0,6 ml de amostra retirada é reservado 1 mL desta solução, já devidamente separada nos tubos de ensaio.

Foram coletadas pequenas porções da mistura óleo/álcool/catalisador em diferentes intervalos de tempo, para se obter amostras em função do tempo de reação. Deste modo, as amostras podem apresentar diferentes concentrações de óleo, de éster e de produtos intermediários da reação. A primeira amostra foi coletada após 1 minuto de reação e na maioria das repetições, a última foi coletada depois de 180 minutos. Estas foram coletadas com uma pipeta e depositadas nos tubos de ensaio contendo a solução de 0,1 mol/L de HCl, agitadas e em seguida colocadas na geladeira.



*Figura II.5: Tubos de ensaio contendo a mistura óleo/álcool/catalisado de diferentes períodos de reação em solução de HCL.*

O resfriamento ajuda na decantação da glicerina livre, que é mais densa que a fase do biodiesel. Além disso, este procedimento com a solução de HCl permite neutralizar a reação e ajuda separar as impurezas como o catalisador e o glicérol. Para acelerar este processo as amostras são centrifugadas durante 30 minutos e com a ajuda de uma pipeta é retirada a fase do biodiesel. A Figura II.6 mostra a separação dos outros compostos presentes no recipiente.



*Figura II.6: As duas fases, éster e glicerina, em um tubo de ensaio com a solução de HCL.*

As amostras foram, então, colocadas no dessecador para eliminar o álcool residual presente na fase oleosa. Durante esse período de tempo são feitas pesagens pelo menos 2 vezes ao dia, e ao atingirem pesos constantes estavam prontas para as análises (Figura II.7).



*Figura II.7: Frascos contendo o biodiesel pronto para análise após separação da glicerina e evaporação do excesso de álcool.*

Para as análises deste trabalho foram produzidos 3 lotes de amostras. Dois lotes de óleo de girassol, denominados de G1 e G2, e um lote de soja, denominado de S1. As letras G e S correspondem a biodiesel feito de óleo de girassol e de soja, respectivamente, e os números 1 e 2 se referem aos lotes de amostras.

## Capítulo III

### Resultados e Discussão

#### III.1 Degradação térmica do biodiesel de girassol: amostra Tecpar

Neste capítulo são apresentados resultados do biodiesel etílico de girassol fornecido pelo Tecpar, que será a amostra referência. Foi realizada a análise de seu processo de oxidação por meio da lente térmica e outras técnicas como FITR, DSC, TG e fotoacústica, além de observações a respeito da matéria prima, o óleo de girassol.

Para melhor compreensão da constituição do biodiesel a Figura III.1 mostra o seu espectro de absorção na região do infravermelho por FTIR em comparação com a medida no óleo de girassol.

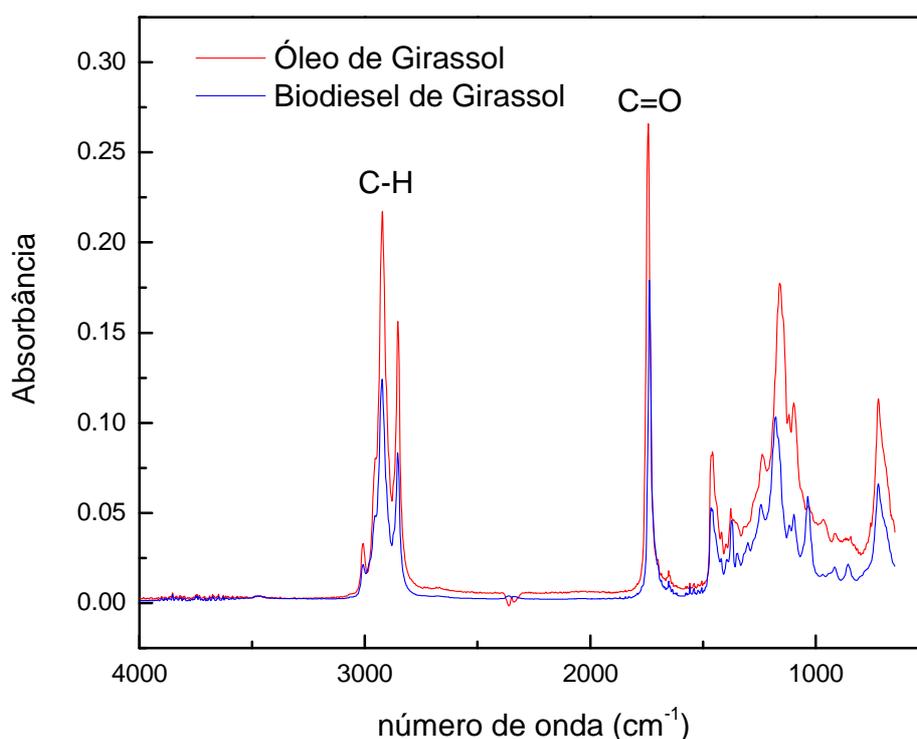


Figura III.1: FTIR para o biodiesel etílico de girassol do Tecpar e do óleo de girassol utilizado na sua produção.

Os dois espectros são semelhantes, apresentando amplitudes de absorbância maiores para o óleo. Isto nem sempre ocorre porque dependendo dos ácidos graxos presentes no óleo empregado, os espectros no IR para o óleo e o biodiesel podem ser diferentes. Os picos maiores em 2923, 2853 e 1743  $\text{cm}^{-1}$  são típicos do biodiesel, devido às vibrações das ligações C-H e C=O presentes nos ésteres.

O efeito de lente térmica é um fenômeno que pode ser observado em materiais transparentes e ocorre quando a energia luminosa de um feixe laser incidente é parcialmente absorvida e transformada em energia térmica. Com o aumento da energia cinética das moléculas da amostra há variação de temperatura e conseqüentemente do índice de refração, ambos com dependência similar à distribuição espacial de energia do feixe laser incidente. Este processo faz com que a região excitada se comporte como uma lente para o feixe que passe através dela.

Shen e colaboradores [61] desenvolveram um modelo teórico para quando se utiliza um laser de excitação para a formação da lente térmica e outro laser de prova para monitorar a sua formação. Este modelo é utilizado se o feixe de prova tem raio maior que o de excitação, configuração que é denominada de modo descasado, e será apresentado no Apêndice A.

A intensidade do feixe de prova sofre variação pela formação da lente térmica. Esta variação é o transiente de lente térmica, que é ajustado pelo modelo teórico e que fornece valores de dois parâmetros:  $\theta$  e  $t_c$ . Tem-se que  $\theta$  é um parâmetro termo-óptico relacionado à diferença de fase de um feixe que atravessa a lente térmica formada na amostra. Os valores de  $t_c$  indicam o quão rápido o calor induzido na amostra se difunde através dela, fornecendo a difusividade térmica ( $D$ ) do material em análise. Para melhor compreensão desta técnica indica-se a leitura do Apêndice A.

A Fig. III.2 mostra um transiente de LT obtido nesta amostra de biodiesel de girassol. Observa-se que a partir de aproximadamente 500 ms a amplitude do sinal de LT começa a diminuir. O modelo teórico apresentado no Apêndice A foi desenvolvido considerando-se que após determinado intervalo de tempo a lente térmica deve atingir o estado estacionário, conforme ilustrado na curva simulada da Figura III.2. Transientes semelhantes foram obtidos por Pedreira e colaboradores [62] no estudo de amostras de água contendo complexos de  $Cr^{6+}$ . Tal comportamento foi atribuído à ocorrência de efeito fotoquímico e difusão de massa na região excitada pelo laser. Desta forma, parte da energia absorvida é utilizada para a reação, tendo como conseqüência a diminuição da amplitude do sinal de LT ao longo do período de excitação [62]. Nessas amostras é observado, ainda, que ao interromper a incidência do laser de excitação na amostra enquanto o transiente estava sendo gerado, a amplitude do sinal do laser de prova retornava para um valor superior ao da amplitude  $I_0$  inicial. Nota-se que somente depois de transcorrido aproximadamente 4 s este valor é atingido, conforme mostra a Fig.III.3.

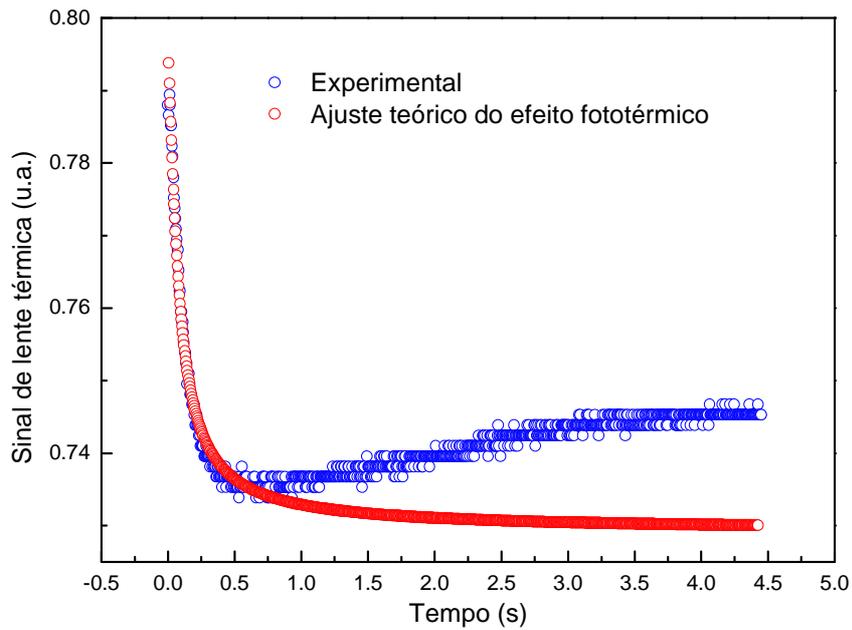


Figura III.2: Transiente de LT na amostra de biodiesel do Tecpar com possível presença de efeito fotoquímico e/ou difusão de massa. A curva em preto foi simulada considerando-se apenas a ocorrência do efeito de LT.

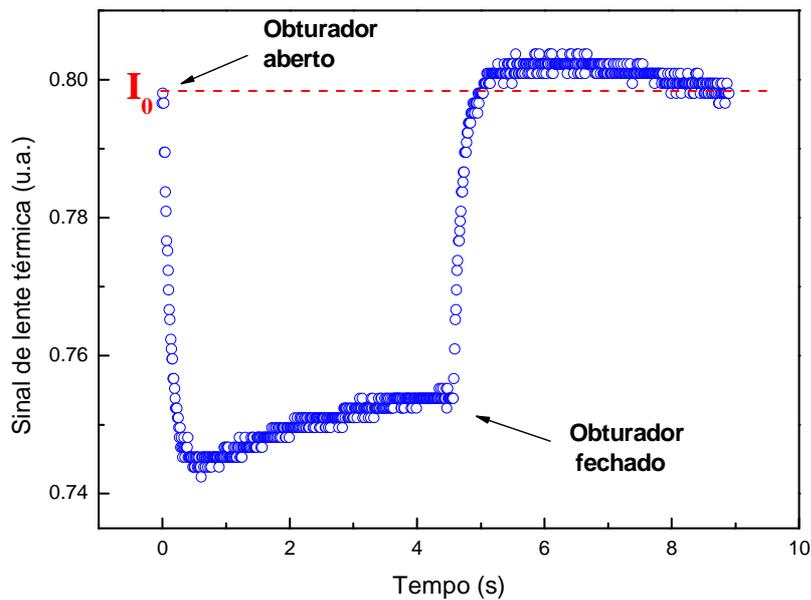


Figura III.3 : Transiente de lente térmica de biodiesel com interrupção do feixe de excitação

Desta forma, foi adotado como procedimento realizar todas as medições de LT com os disparos do laser de excitação com duração de no máximo 180 ms e um intervalo de tempo entre eles de 20 s. Esta condição foi suficiente para: a) minimizar a ocorrência destes efeitos que podem interferir na amplitude do sinal; b) permitir a obtenção da relaxação completa da lente térmica induzida e, assim, evitar a existência de efeitos residuais no pulso subsequente do laser.

A Figura III.4 mostra a média de 10 transientes de lente térmica obtidos nesta condição de tempo curto, os quais foram realizados na temperatura ambiente. O ajuste teórico foi realizado via equação II.7, fornecendo os valores dos parâmetros  $\theta$  e de  $t_c$ .

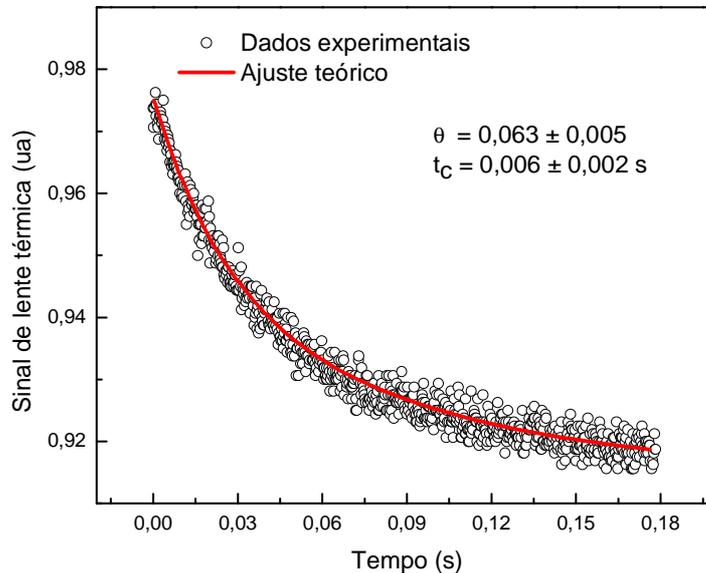


Figura III.4: Transiente do sinal de lente térmica com  $P_e=10 \text{ mW}$ .

Os valores encontrados para os parâmetros foram  $\theta = (0,063 \pm 0,005)$  e  $D = (1,07 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  utilizando  $D = \frac{\omega_{1e}^2}{4t_c}$ . Foi utilizado  $\omega_{oe} = 5,1 \times 10^{-3} \text{ cm}$  (raio do feixe de excitação na amostra).

As medições em função da temperatura foram realizadas com taxa de aquecimento de  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde a temperatura ambiente até aproximadamente  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . A Figura III.5 mostra o parâmetro  $\theta(T)$  determinado na medição realizada no biodiesel do Tecpar, no intervalo de temperatura entre  $20$  e  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  com obtenção de transientes a cada  $20\text{s}$ . Deste modo, com esta taxa de aquecimento foram obtidos  $3$  transientes em cada temperatura e aproximadamente  $480$  transientes ao longo de toda a medição. É importante ressaltar que o intervalo de tempo para concluir a rampa de aquecimento foi de aproximadamente  $2,5$  horas.

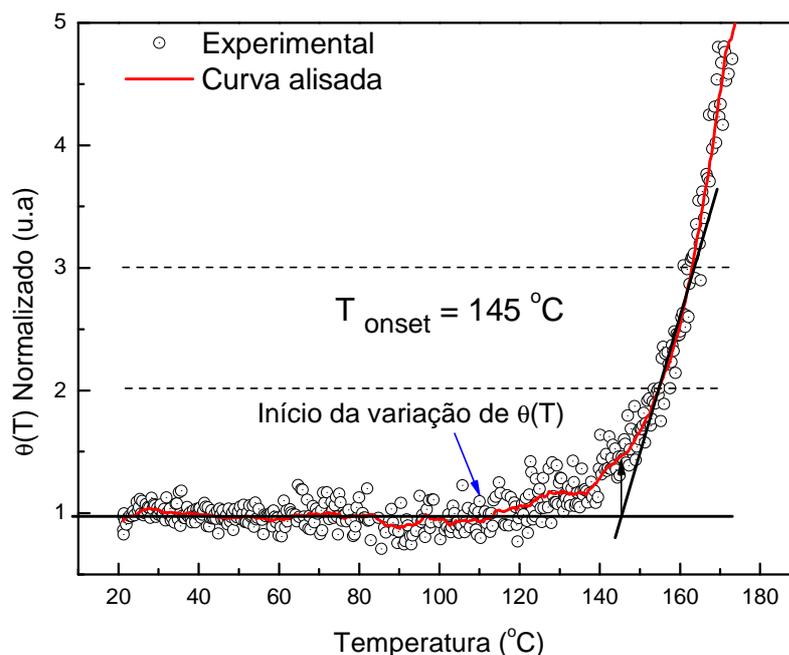


Figura III.5:  $\theta(T)$  da amostra de biodiesel de girassol etílico (Tecpar). Aquecimento =  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Esses dados foram normalizados pela potência e pelo valor inicial de  $\theta(T)$  com o intuito de avaliar a variação de  $\theta$  em função do aquecimento da amostra. A curva em vermelho é o alisamento realizado com a média dos 10 pontos mais próximos do dado experimental.

Na curva média nota-se pelo menos três regiões principais. Na região de baixa temperatura  $\theta(T)$  normalizado apresenta um comportamento quase constante. A partir de  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$  nota-se um aumento exponencial, enquanto que na terceira região acima de aproximadamente  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  o aumento é quase linear, observando-se que em torno de  $155\text{ }^{\circ}\text{C}$  o valor de  $\theta(T)$  obtido é aproximadamente o dobro em relação ao inicial.

Fixou-se um critério para encontrar a temperatura no qual o crescimento de  $\theta(T)$  normalizado é mais acentuado. Uma reta foi traçada a partir dos valores iniciais e outra construída sobre os pontos em que  $\theta(T)$  normalizado seja dobrado e triplicado. Com este critério, adotou-se o encontro dessas duas retas como sendo a temperatura *onset*. Neste caso a temperatura *onset* encontrada foi  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O ponto *onset* é a temperatura em que o crescimento do sinal de lente térmica tem maior inclinação. Este tipo de análise é limitado por ser um ajuste manual não baseado em um modelo matemático. Critérios semelhantes são utilizados nas técnicas calorimétricas quando se pretende determinar estas temperaturas nas quais as amostras passam por transformações. Assim, foi repetido este procedimento para todas as amostras estudadas neste trabalho, o que permitiu realizar comparações entre elas.

O segundo parâmetro físico que pode ser medido com a LT é a difusividade térmica, determinada a partir dos valores de  $t_c$  de cada transiente. A Figura III.6 mostra  $D(T)$  desta amostra de biodiesel em função da temperatura.

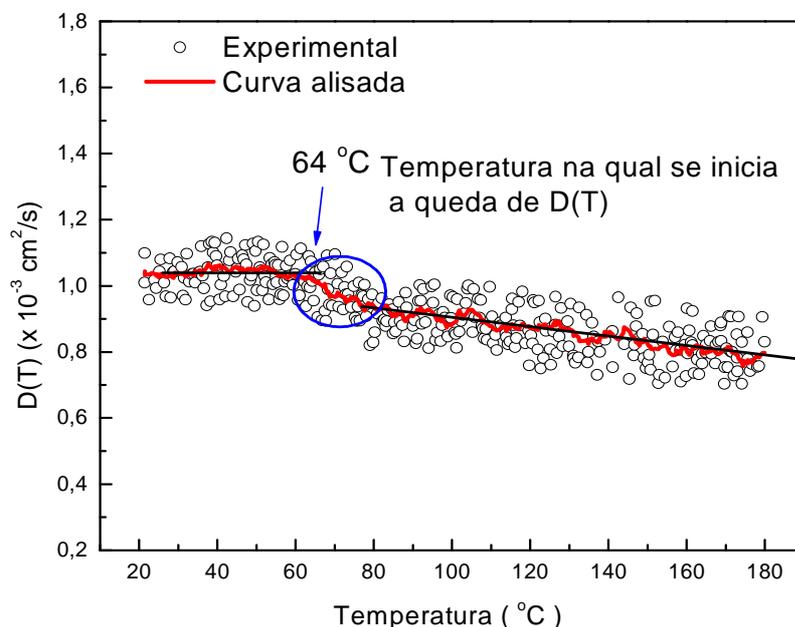


Figura III.6: Difusividade térmica do biodiesel de girassol etílico determinada em função da temperatura, utilizando-se a rampa de aquecimento de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Nota-se que a difusividade térmica em função da temperatura apresenta três comportamentos distintos: praticamente constante entre a temperatura ambiente até próximo de  $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ , queda acentuada até  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  e finalmente com decaimento linear até o final da rampa de aquecimento. A difusividade térmica de materiais não cristalinos, em primeira aproximação, pode ser descrita pelo Modelo de Debye, dada por [63]:

$$D = \frac{1}{3} v_s l \quad \text{Eq. III.1}$$

Em que  $l$  é o livre caminho médio e  $v_s$  é a velocidade média do som no meio dada por  $\sqrt{k/m}$ , sendo  $k$  a constante elástica caracterizando a força de união entre dois átomos vizinhos, com massas  $m_1$  e  $m_2$  [ $m = (m_1 + m_2)/2$ ] [63].

Deve-se esperar que a difusividade varie suavemente com o aumento da temperatura devido à diminuição da constante elástica da interação intermolecular, porém há rápida mudança de comportamento de  $D(T)$  após  $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ , uma queda acentuada. Isto sugere que nesta região pode ter ocorrido quebra e/ou mudança de conformação molecular. Posteriormente retornaremos a esta análise.

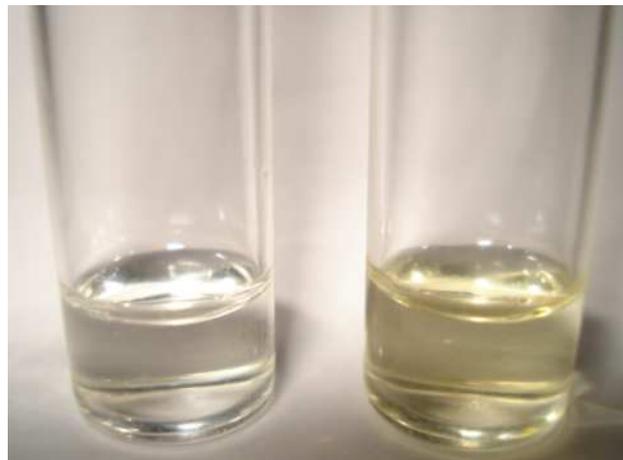
A equação III.3 relaciona  $\theta(T)$ ,  $D(T)$  e demais parâmetros envolvidos na medição de lente térmica em função da temperatura, como segue:

$$\frac{\theta(T)\lambda_p}{P_e L} = -\frac{A_e(T)}{\rho(T)c_p(T)D(T)}\left(\frac{dn}{dT}\right)_p(T) \quad \text{III.3}$$

Os parâmetros  $P_e$ ,  $L$  e  $\lambda_p$  são constantes na medição. Assim, foi mantido no lado direito da equação todos os parâmetros desconhecidos até agora e que são dependentes da temperatura. A combinação entre estes resulta o comportamento de  $\theta(T)$  mostrado anteriormente.

As variações de  $D(T)$  durante a rampa são da ordem de no máximo 20% e exceto na região de máximo mostram decréscimo de valores com  $T$ . Os dados mostram que o crescimento de  $\theta(T)$ , em especial na região de temperatura mais alta, não é governado por  $D(T)$ .

Após a realização da medição de LT em função da temperatura era visível a alteração da cor da amostra analisada, conforme mostram as fotos da Figura III.7.



*Figura III.7: Biodiesel antes e depois de ser aquecido na realização da medição de lente térmica em função da temperatura.*

Estas observações motivaram a obtenção dos espectros de absorvância do biodiesel antes e depois de aquecido até 180 °C, que foi realizado com a Espectroscopia Fotoacústica. Os Espectros estão mostrados na Figura III.8

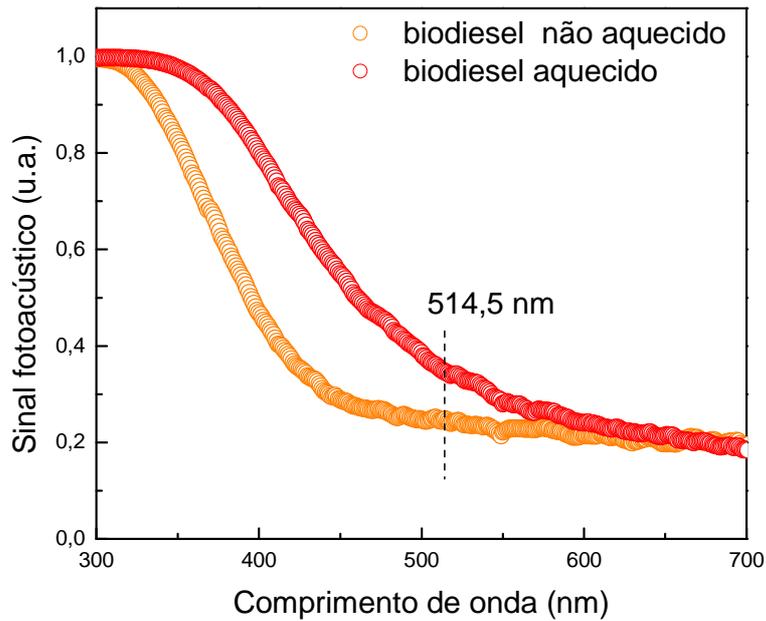


Figura III.8: Espectro na região do visível para o biodiesel do Tecpar aquecido e não aquecido.

Observa-se que mesmo em 514,5 nm a amostra aquecida mostra maior absorvância do que a outra. Este é o comprimento de onda do laser de  $Ar^+$  utilizado para a formação da lente térmica, mostrando que o coeficiente de absorção óptica contribui para a variação observada em  $\theta(T)$ .

Esta alteração na cor do biodiesel é relacionada ao processo de oxidação [64,65]. As Figuras III.7 e III.8 sugerem que durante o aquecimento a amostra passou por processos de degradação. A variação de  $\theta(T)$  pode ser a demonstração da termo-oxidação do biodiesel, e seria possível utilizar a respectiva temperatura *onset* encontrada para se analisar a estabilidade oxidativa da amostra.

Tendo como objetivo a análise da influência da absorvância em  $\theta(T)$ , foi realizada a medição deste parâmetro em função da temperatura. Nesta medição foi utilizada a espectroscopia fotoacústica no modo de transmissão empregando-se o mesmo laser de excitação utilizado nas medições de lente térmica. Os resultados estão mostrados na Fig. III.9.

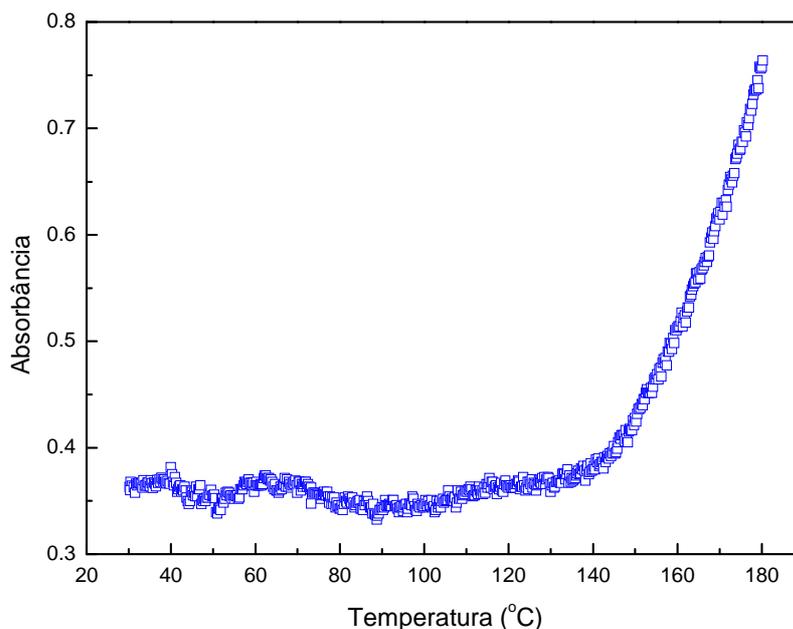


Figura III.9: Absorbância do biodiesel etílico de mamona em função da temperatura utilizando o laser de Ar+ sintonizado em  $\lambda_e=514,5$  nm e taxa de aquecimento de  $10$  °C/min.

A absorbância está relacionada ao comportamento do coeficiente de absorção óptica ( $A_e$ ), mostrando que  $A_e(T)$  tem um comportamento semelhante ao de  $\theta(T)$ .

As outras variáveis da Equação III.3 que ainda não foram discutidas neste trabalho já foram estudadas anteriormente por Constantino [24]. O calor específico,  $c_p(T)$ , e a densidade,  $\rho(T)$ , apresentaram variação linear, com seus valores aumentando e diminuindo, respectivamente, de modo que o produto dessas duas variáveis pudesse ser considerado pouco influente sobre o comportamento de  $\theta(T)$ . No caso do parâmetro  $(dn/dT)_p(T)$ , a variação foi de pequena intensidade se comparado ao que ocorre com a curva de  $\theta(T)$ . Assim, os resultados indicam que  $A_e(T)$  seja o maior responsável pelo comportamento de  $\theta(T)$  apresentado, em especial na região acima de  $100$  °C.

Um modo de verificar a termo-oxidação do biodiesel é por meio da análise de DSC e de TG com taxas de aquecimento de  $10$  °C/min. O primeiro passo foi concluído com as medições simultâneas de DSC e de TG, realizadas em atmosfera de 100% de nitrogênio. Os resultados estão mostrados na Figura III.10

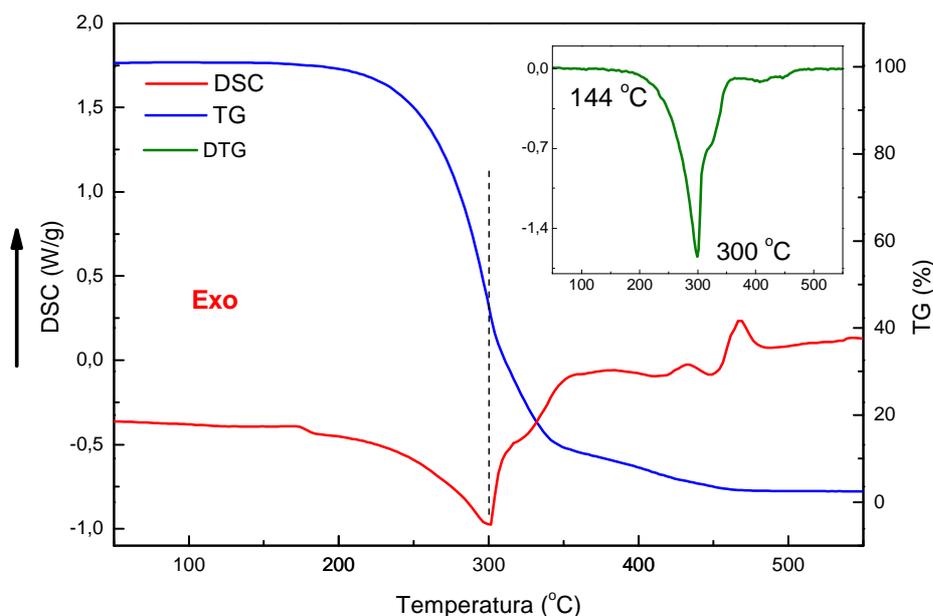


Figura III.10: DSC, TG e DTG do biodiesel do Tecpar, atmosfera de  $N_2$  e taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Nesta medição em atmosfera de  $N_2$  há um grande processo endotérmico com um ponto de mínimo em  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , mesma temperatura em que a derivada da curva de TG é mínima. Isto indica que a curva de DSC está evidenciando a perda de massa ou evaporação da amostra neste primeiro processo sofrido pela amostra. Após a volatilização da maior parte da amostra há alguns processos exotérmicos que não se pode indicar a que mudanças o biodiesel está passando, mas podem estar relacionados com sedimentos que podem estar na amostra. Cabe ressaltar que este biodiesel foi doado há aproximadamente 18 meses antes desta medição e embora mantido em um vidro vedado, pode ter sofrido degradação neste período de tempo.

As medições foram também realizadas com ar sintético, 80% de  $N_2$  e 20% de  $O_2$ . Os resultados estão mostradas na Figura III.11.

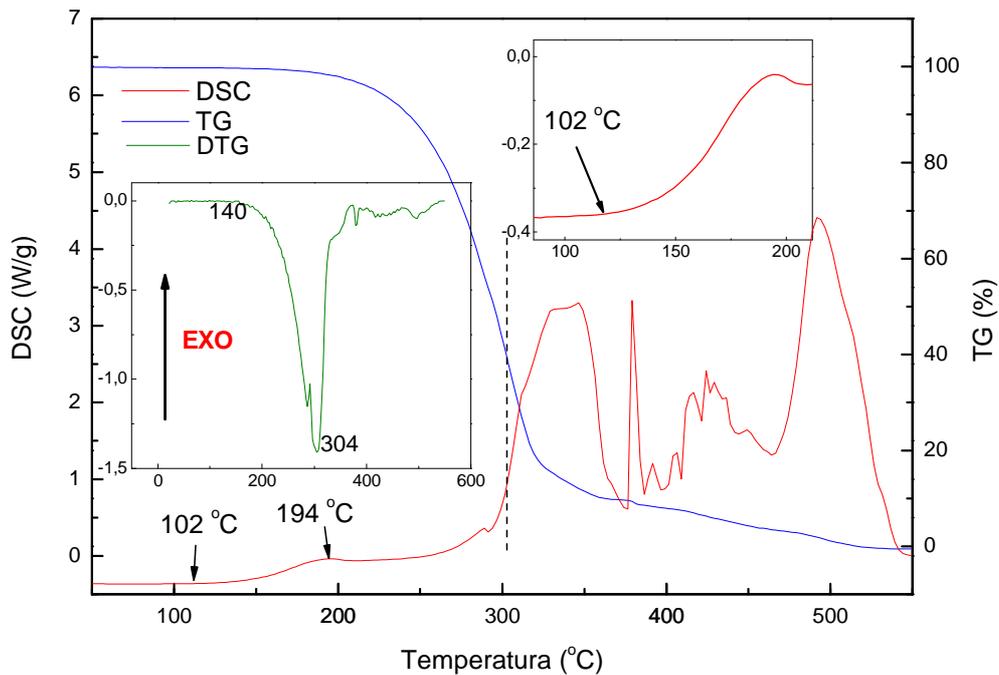


Figura III.11: DSC, TG e DTG do biodiesel etílico de girassol em atmosfera contendo 20% de  $O_2$  e 80% de  $N_2$

Na análise de DSC com presença de oxigênio a reação endotérmica mostrada na Fig. III.10 não é evidenciada. Neste caso provavelmente este processo ocorre, pois há grande perda de massa como na condição anterior medição, mas é superposto pelos processos exotérmicos que parecem ser dominantes. O valor de fluxo de energia, por exemplo, em 250 °C é -0,59 W/g na medição sem oxigênio enquanto que no outro caso este valor é de -0,02 W/g, demonstrando variação entre as medições.

Na medição de DSC feita com a amostra sob atmosfera de oxigênio a primeira reação observada na curva é exotérmica, que se inicia em torno de 102 °C e apresenta-se como um degrau, com máximo por volta de 194 °C. Como já mencionado no Capítulo I, a oxidação do biodiesel é sempre evidenciada por um processo exotérmico. Nota-se que o primeiro pico da Figura III.11 não ocorre na Figura III.10, ou pelo menos não é tão evidente como na amostra na presença de oxigênio. Isto sugere que este acréscimo na curva de DSC a partir de aproximadamente 102 °C é a demonstração da oxidação do biodiesel e pode ser relacionada com a curva oxidativa de  $\theta(T)$ .

As duas curvas de TG apresentam um comportamento bem similar com início e o máximo da perda de massa ocorrendo em temperaturas próximas para os dois sistemas de medição. Nas medições de lente térmica também é possível que haja decréscimo de massa pela evaporação da amostra, já que a cubeta utilizada é aberta e a amostra fica por pelo menos três horas em contato com o ar e em temperaturas

superiores à ambiente. No entanto, pôde-se observar visualmente que esta perda de massa foi muito pequena, quase imperceptível.

Com o objetivo de relacionar a oxidação demonstrada pela lente térmica e a curva de DSC foi realizado o mesmo ajuste nesta, encontrando sua temperatura *onset* de oxidação, como mostrado na Figura III.12.

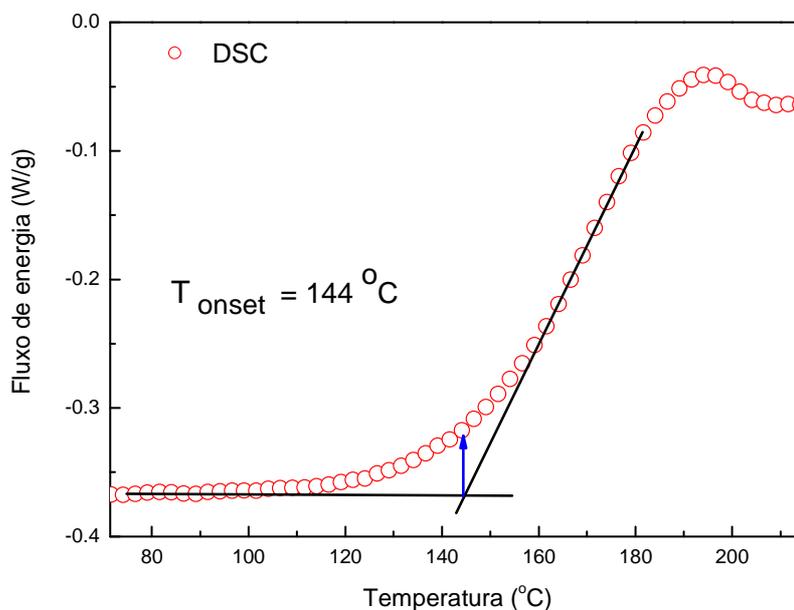


Figura III.12: Temperatura *onset* de oxidação da curva de DSC para o biodiesel etílico de girassol.

A temperatura *onset* de oxidação da curva de DSC foi encontrada em torno de 144 °C, praticamente o mesmo valor do obtido pela lente térmica. Entretanto, na maioria das vezes isto pode não ocorrer, pois são várias as causas que podem resultar o deslocamento desta temperatura nas duas técnicas apresentadas. Essas diferenças podem ser atribuídas a alguns fatores. A proporção de massa utilizada e a área de contato com o ar são bem diferentes. Na LT o contato com o ar é muito pequeno, pois a cubeta é de 1 mm de espessura, enquanto que na medição de DSC a amostra é depositada em um cadinho, tendo a proporção de área  $A$  de amostra em contato com o ar e o volume  $V$  de amostra muito maior do que na medição de LT, como pode-se visualizar na Figura III.13. Esta proporção é de aproximadamente 0,3 para a LT e 5 para DSC. Quanto maior este valor menor o tempo necessário para que ocorra a oxidação da amostra.



Figura III.13: Porta amostras: (a) cadinho e (b) cubeta.

Outro fator importante é a escolha da taxa de aquecimento. Neste trabalho a lente térmica foi realizada na taxa de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , ao passo que na medição de DSC a taxa foi de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A influência da velocidade de aquecimento é grande pois, quanto mais lenta é a variação de temperatura mais energia por unidade de tempo é fornecida à amostra. Assim, os processos de transformação que sofrer podem ocorrer em temperaturas mais baixas quando comparadas com taxas de aquecimento maiores.

Foi realizada ainda uma medição de DSC e de TG na amostra de biodiesel já degradado pela termo-oxidação, experimento feito na mesma amostra utilizada na medição de lente térmica em função da temperatura. Utilizou-se neste caso atmosfera de ar sintético, com 20% de  $\text{O}_2$  e 80% de  $\text{N}_2$ . Os resultados estão mostrados na Figura III.14.

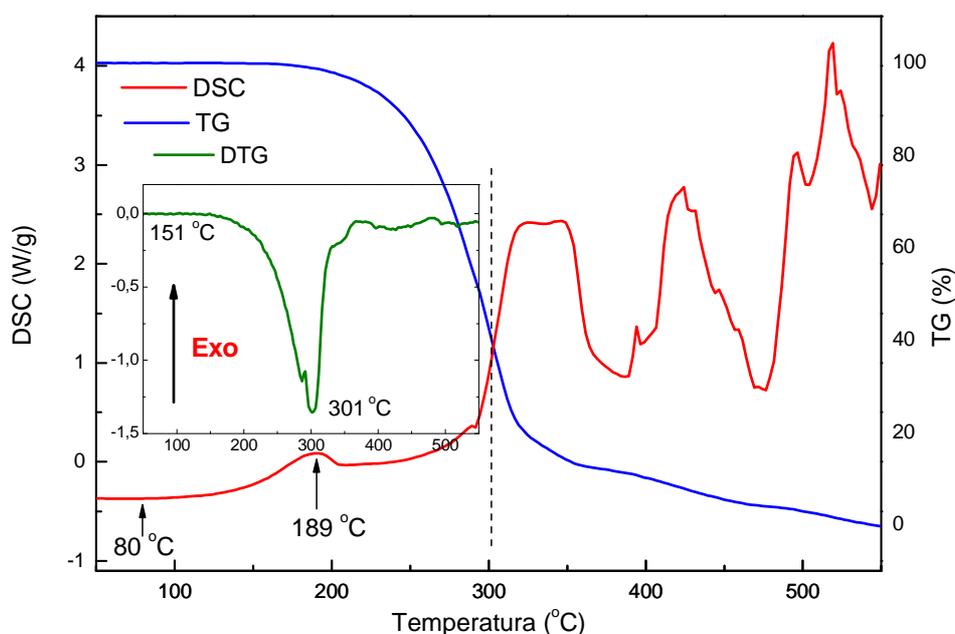


Figura III.14: DSC, TG e DTG do biodiesel depois de aquecido até  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A curva de DTG da amostra degradada mostra que as temperaturas de início e de maior perda de massa são muito próximas das encontradas para a amostra que não foi aquecida.

O ponto máximo do processo exotérmico relacionado à oxidação ocorre em torno de 189 °C, mas seu aparecimento já se inicia em torno de 104 °C.

Os dados de DSC do biodiesel aquecido e não aquecido foram comparados, a fim de calcular a temperatura *onset* de oxidação do biodiesel degradado, conforme mostra a Figura III.15.

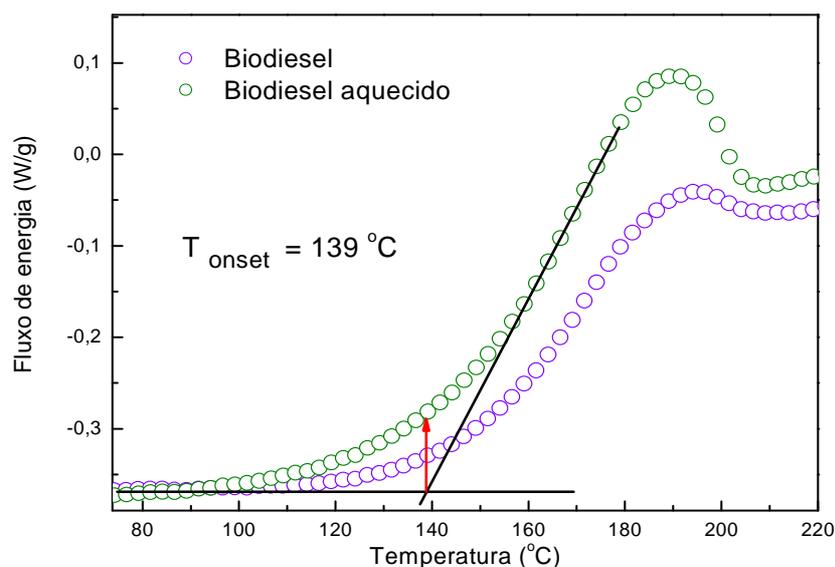


Figura III.15: Curvas de DSC do biodiesel antes e depois de ser aquecido até 180 °C.

A temperatura *onset* de oxidação do biodiesel aquecido é 139 °C, 5 °C abaixo do não aquecido. Além disso, esta amostra aquecida inicia o processo de oxidação antes da não aquecida com maior intensidade de fluxo de energia.

Como descrito no Capítulo I, quanto mais oxidado estiver o biodiesel mais suscetível à oxidação estará. Isto é mais uma confirmação de que a amostra foi oxidada ao ser aquecida até 180 °C, e que a curva de  $\theta(T)$  da LT está relacionada com o processo de oxidação.

Os resultados de TG antes e depois da amostra ser aquecida são mostrados na Figura III.16.

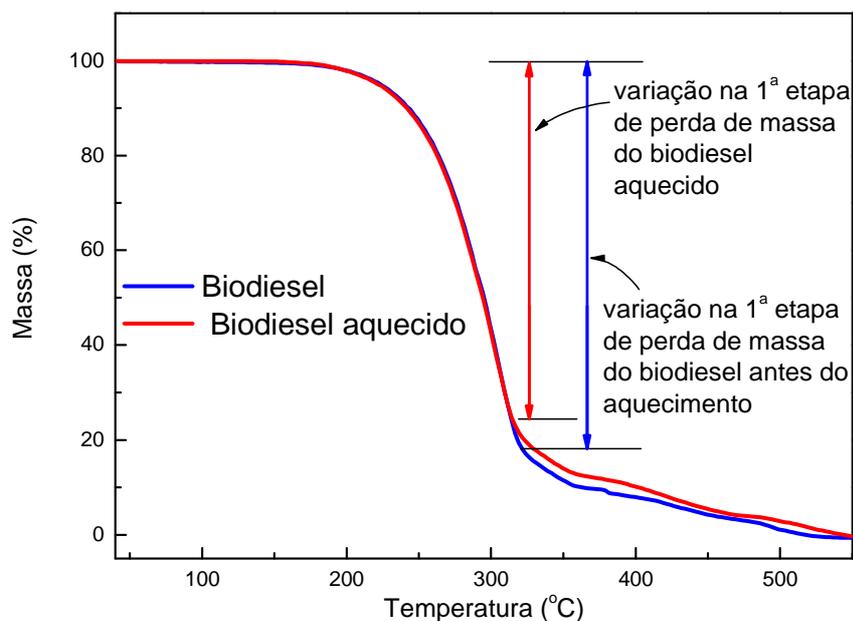


Figura III.16: Curva de TG do biodiesel antes e depois de ser aquecido na medição de lente térmica em função da temperatura.

Como se pode observar na Figura III.16, a temperatura de evaporação das duas amostras parece não variar, mas as etapas da perda de massa foram diferentes. O biodiesel degradado perde em torno de 5% menos de massa na primeira etapa. Isto indica que este possui maior porcentagem de substâncias que necessitam de mais energia para serem decompostas. Essas substâncias podem ser produtos da oxidação produzidos quando o biodiesel foi submetido ao aquecimento durante a realização das medições de lente térmica.

Uma medição semelhante ao do método Rancimat foi realizada usando a espectroscopia de lente térmica feita na condição estática (sem presença de fluxo de ar). Para tal fim, deixou-se a amostra depositada na cubeta de quartzo aberta e mantida a alta temperatura por várias horas. Inicialmente aqueceu-se a amostra até 110 °C e esperou-se a temperatura estabilizar, processo que durou em torno de 20 min. Com a temperatura constante, assim como se procede na medição com a técnica Rancimat, iniciaram-se as medições de lente térmica. A cada 5 minutos um conjunto de cinco transientes foi medido, e a média foi obtida. O ajuste forneceu o respectivo valor de  $\theta$  e de  $t_c$ . Assim, obteve-se o comportamento de  $\theta(t)$  em 110 °C. A Figura III.17 a seguir mostra os resultados obtidos.

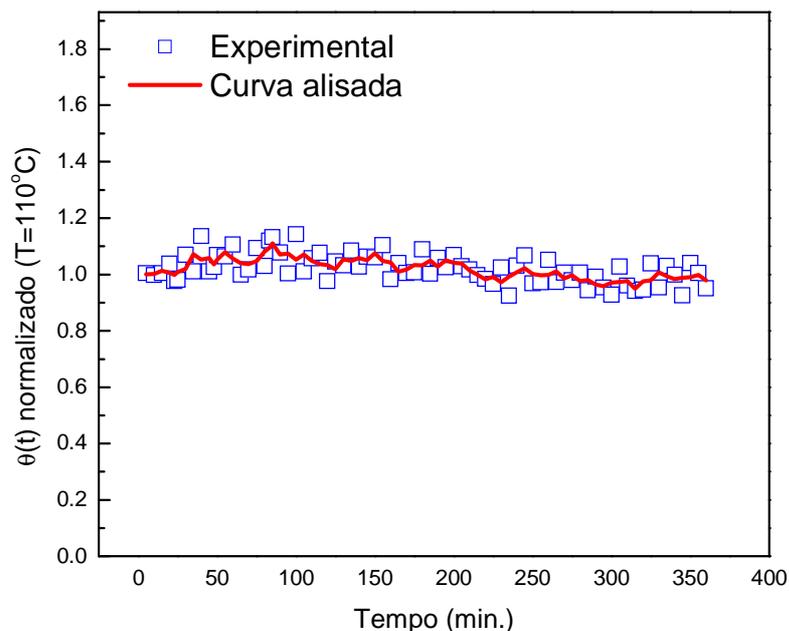


Figura III.17: Valores de  $\theta(t)$  para a medição realizada com a temperatura fixa em 110 °C na amostra do Tecpar. A curva em vermelho foi obtida via alisamento dos dados.

Nota-se que não houve alteração significativa de  $\theta(t)$  em 110 °C, indicando que não houve oxidação da amostra até o tempo de 6 horas de aquecimento.

A medição de lente térmica do óleo de girassol utilizado no processo de produção do biodiesel foi realizada para avaliação da sua estabilidade oxidativa. A Figura III.18 mostra a rampa para este óleo comparada com a do biodiesel do Tecpar.

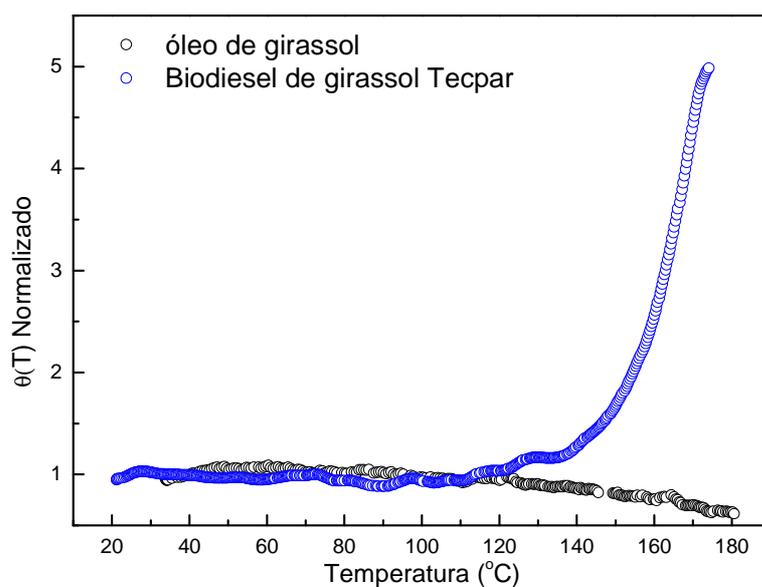


Figura III.18: Medição da lente térmica em função da temperatura do biodiesel do Tecpar e do óleo de girassol.

Nota-se que o óleo de girassol, ao contrário do biodiesel de girassol, apresenta uma ligeira queda nos valores de  $\theta(T)$  normalizado em função de  $T$ . Este dado mostra, como esperado, que o biodiesel é mais susceptível à oxidação do que os óleos vegetais dos quais é produzido.

A Figura III.19 mostra a difusividade térmica em função do tempo, obtida nesta mesma medição.

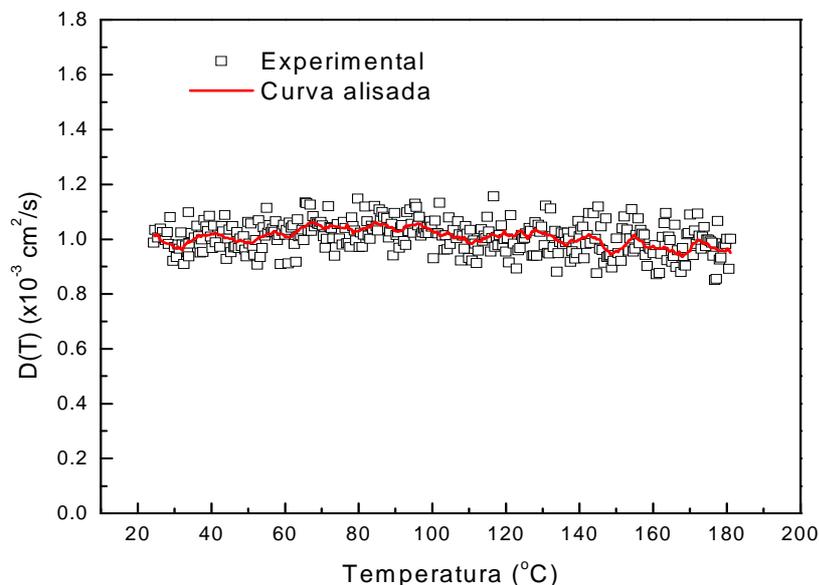


Figura III.19: Difusividade térmica em função da temperatura do óleo de girassol.

Os valores de  $D(T)$  também não apresentam variação significativa em todo intervalo de aquecimento.

A Figura III.20 mostra os resultados de DSC e TG do óleo de girassol.

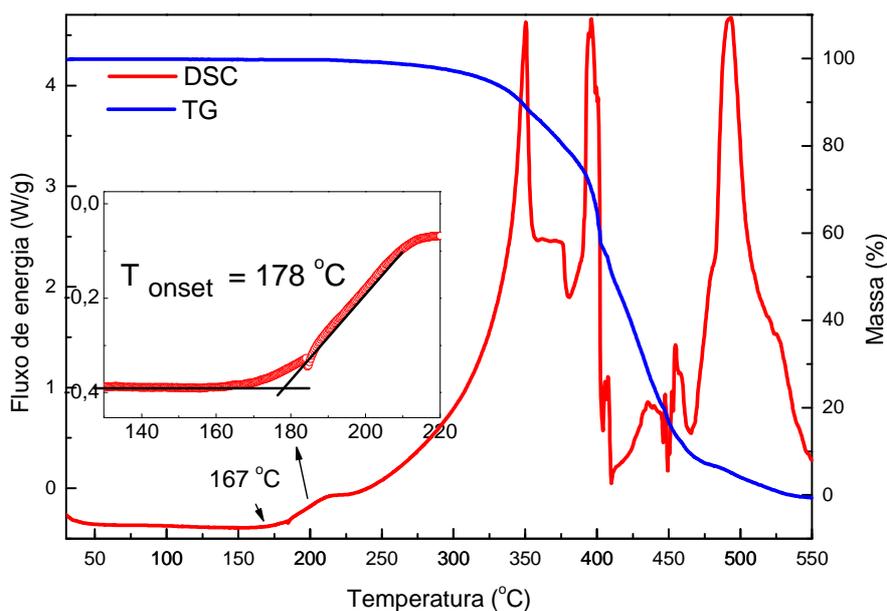


Figura III.20: DSC e TG do óleo de girassol.

A variação da massa se inicia em mais ou menos 210 °C, e o início do processo exotérmico em 167 °C, em torno de 70 e 65 °C, respectivamente, acima das temperaturas dos mesmos eventos apresentados pelo biodiesel. A temperatura *onset* de oxidação também ocorre em temperatura mais alta no óleo, em 178 °C, a 35 °C da calculada para o éster não aquecido. Isto corrobora a hipótese de que o biodiesel oxida mais facilmente que o óleo.

Foi produzida uma mistura de óleo de girassol e biodiesel na proporção de 50% do volume de cada e realizada a medição de lente térmica em função da temperatura para a análise da influência do óleo no biodiesel em relação a sua estabilidade oxidativa. A Figura III.21 mostra o resultado para esta mistura em comparação com a medição no biodiesel puro.

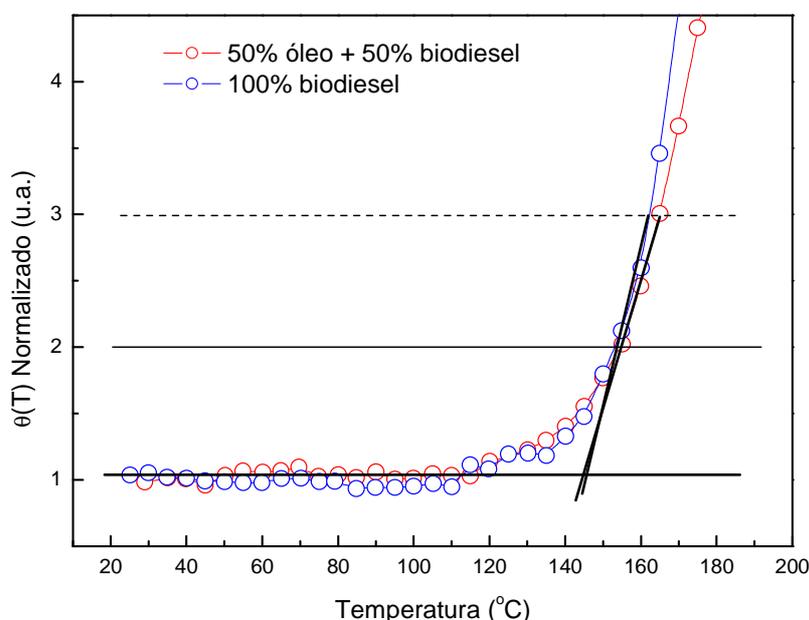


Figura III.21: Curva de  $\theta(T)$  do biodiesel puro e com 50% de óleo de girassol.

A partir de  $\theta(T) = 3$  as curvas possuem pequenas diferenças, indicando que a temperatura *onset* de oxidação foi um pouco menor pra mistura. Mais uma vez os resultados mostram que o óleo é mais resistente à oxidação, sendo que, por exemplo,  $\theta(160\text{ °C})$  é ligeiramente maior para o biodiesel puro, ou seja, este se apresenta mais oxidado nesta temperatura.

O que se pode concluir desses dados apresentados é que o biodiesel, quando submetido ao aquecimento, é degradado na presença de oxigênio, degradação denominada de oxidação acelerada. Pelos dados apresentados a LT demonstra ser

capaz de monitorar esta degradação ao longo do aquecimento da amostra e concorda com os resultados obtidos pelas técnicas de DSC e de TG.

### **III.2 Análise do tempo de reação do processo de transesterificação de óleos**

Como já apresentado, o processo de transesterificação de triglicerídeos é influenciado por diversos fatores como proporção de álcool:óleo, porcentagem e tipo de catalisador, temperatura, entre outros. O tempo para se obter a maior conversão de óleo em éster, ou biodiesel, depende dessas variáveis. Se a reação é interrompida antes de se atingir o número máximo de moléculas de óleo quebradas o rendimento da produção é menor. Podemos, portanto fazer os seguintes questionamentos: Além da perda de matéria prima e menor conversão de óleo em biodiesel quais as implicações que a reação incompleta pode trazer? O combustível produzido pode apresentar características distintas quando preparado em reação com intervalos de tempo deferentes?

A fim de responder a essas questões realizou-se o estudo da estabilidade oxidativa de amostras produzidas a partir do óleo de girassol e de soja em função do tempo de reação de transesterificação. As medições foram realizadas em função da temperatura com a Espectroscopia de Lente Térmica e com as técnicas DSC, TG e FTIR.

#### **III.2.1 Amostras produzidas do óleo de girassol**

##### **III.2.1.1 Lote G1**

Realizou-se o estudo da oxidação acelerada, oxidação antecipada pelo aquecimento, para estas amostras fazendo a aquisição de transientes de lente térmica em função do aquecimento. As rampas de aquecimento foram realizadas com taxa de 1 °C/min de ambiente até 190 °C. O intervalo entre dois transientes consecutivos foi de 20 segundos. A Figura III.22 mostra os resultados para  $\theta(T)$ .

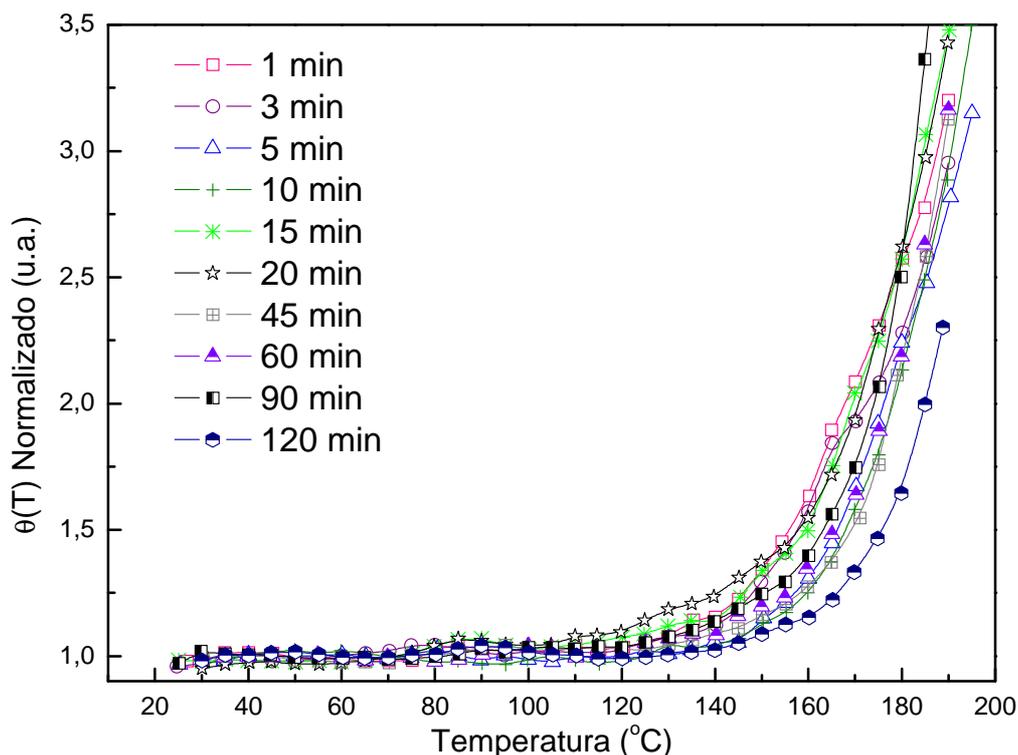


Figura III.22: Valores de  $\theta(T)$  em função da temperatura para as amostras obtidas em diferentes intervalos de tempo durante o processo de transesterificação.

A variação de  $\theta(T)$  é semelhante àquela mostrada anteriormente no estudo do biodiesel de girassol do Tecpar. Neste caso, as curvas indicam que a oxidação pode depender da duração da reação de transesterificação na produção das amostras.

A Figura III.23 mostra, como exemplo, a rampa da amostra de 45 min de reação submetida ao tratamento térmico, com o dado experimental em preto e a curva alisada em vermelho. As retas construídas sobre o gráfico são utilizadas para se encontrar a temperatura *onset* de oxidação do material em análise. Uma das retas passa pelos valores iniciais de  $\theta(T)$  e a segunda quando seu valor é dobrado e triplicado, como realizado na seção anterior para o biodiesel de girassol do Tecpar.

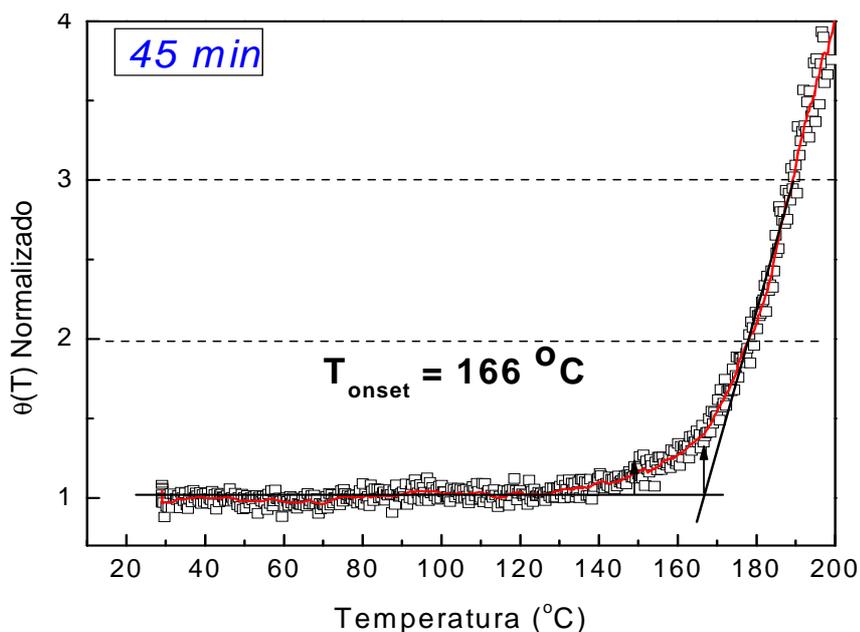


Figura III.23: Valores de  $\theta(T)$  da amostra de 45 min de reação do lote G1.

Para evitar repetição de curvas com comportamentos semelhantes, as rampas realizadas nas demais amostras de diferentes intervalos de tempo de reação são mostradas no Apêndice B. Os ajustes para as temperaturas *onset* de oxidação também foram mostrados em cada figura. Os resultados para a temperatura *onset* de oxidação em função do tempo de reação de cada amostra estão mostrados na Figura II.23.

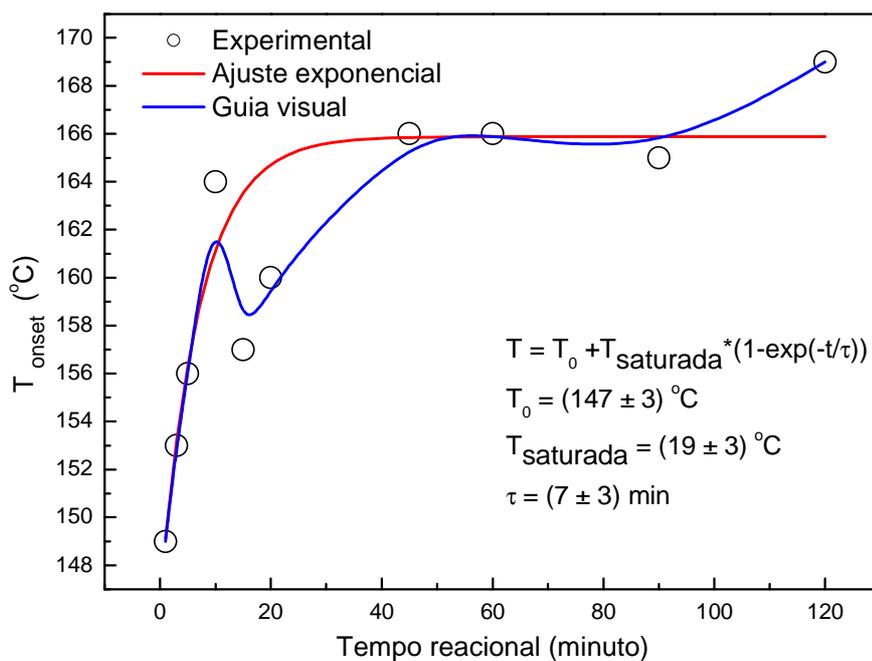


Figura III.24: Temperatura *onset* de oxidação em função do tempo de reação das amostras do lote G1, determinada por lente térmica.

Pode-se notar que a temperatura *onset* de 1 min e de 120 min estão separadas por aproximadamente 20 °C, ou seja, o tempo de reação modificou a resistência à oxidação das amostras. Este fato é verificado já que a temperatura *onset* é um parâmetro que demonstra a estabilidade oxidativa.

Foi ajustada a curva desta figura com uma equação exponencial que prevê a saturação dos valores da temperatura *onset*, dada por:

$$T = T_0 + T_{\text{saturada}} * (1 - \exp(-t/\tau)) \quad \text{Eq. III.2}$$

em que T é a temperatura *onset*, T<sub>0</sub> é o valor inicial, T<sub>saturada</sub> é a amplitude máxima e τ é uma constante de tempo que determina o crescimento da curva. Consideramos t = 5τ o tempo para a saturação ou para a obtenção de valores constantes de T (99,3 % da amplitude máxima) que neste caso seria em torno de 35 min de reação. Isto indica que este foi o tempo suficiente para se obter uma substância com maior estabilidade oxidativa possível. Até por volta de 35 min de reação a estabilidade oxidativa é maior quanto maior o intervalo de tempo no qual os componentes do processo de transesterificação permaneceram reagindo. Assim, as amostras retiradas no início da reação apresentaram menor estabilidade oxidativa do que aquelas acima de 35 min, ou seja, acima de 5τ.

A Figura III.25 mostra a difusividade térmica em função da temperatura (D(T)) para a amostra de 45 min.

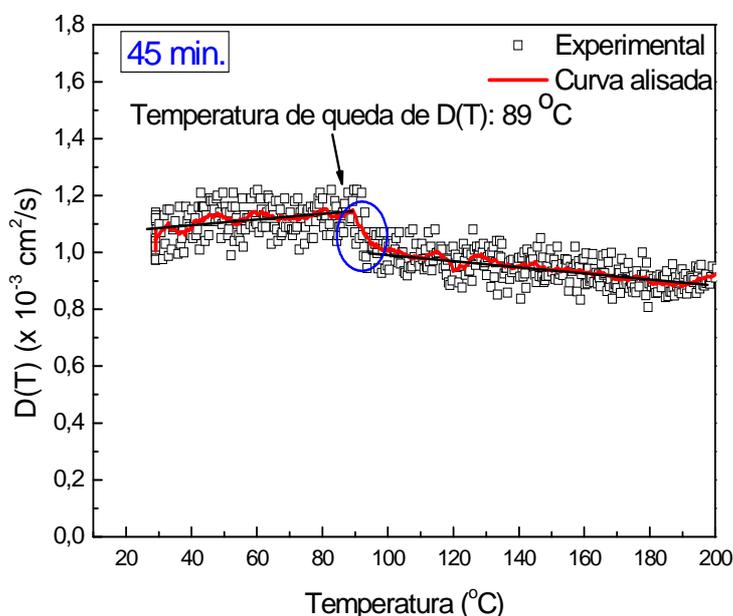


Figura III.25: Difusividade térmica em função da temperatura para a amostra de 45 min de reação, lote G1.

Como mostrado no primeiro estudo da oxidação, a difusividade térmica apresenta variações de comportamento ao longo do aquecimento da amostra. Observa-se um leve crescimento desta propriedade até atingir um ponto máximo, que na figura III.25 é em torno de 89 °C, seguido de uma diminuição significativa e novamente um comportamento linear é apresentado até o final da rampa.

A Figura III.26 mostra a temperatura em que se inicia a queda acentuada de  $D(T)$  em função do tempo de reação para todas as amostras.

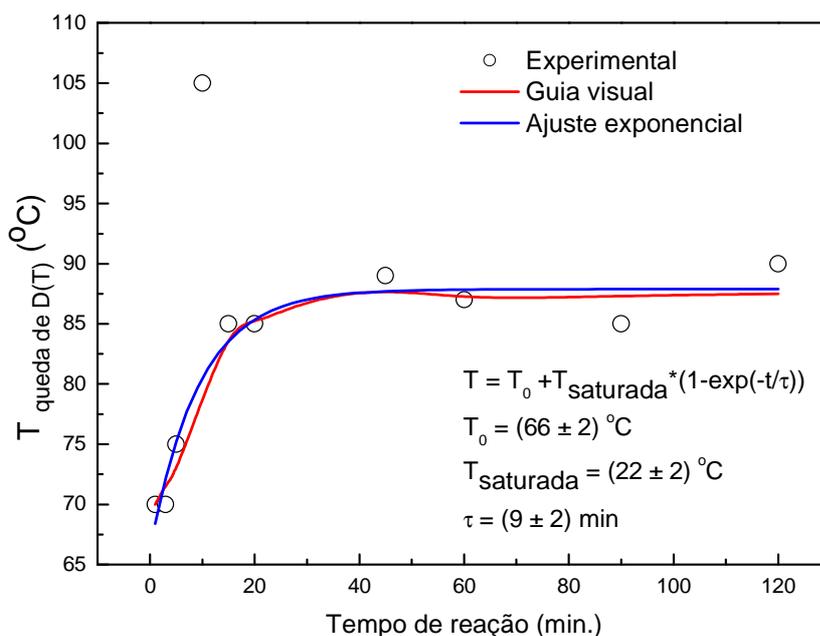


Figura III.26: Temperatura em que  $D(T)$  decresce acentuadamente em função do tempo de reação, lote G1.

Nota-se um deslocamento para temperaturas maiores à medida que o tempo de reação aumenta, semelhante ao observado na Figura III.24. Por exemplo, nas amostras de 1 e 120 min a temperatura da queda significativa de  $D(T)$  é em torno de 70 °C antes da temperatura onset de oxidação. Algumas amostras intermediárias apresentaram esse intervalo um pouco menor, porém é possível verificar a relação entre essas duas temperaturas. O tempo transcorrido para a curva atingir comportamento constante foi de aproximadamente 45 min, de acordo com o ajuste exponencial.

Reafirmou-se uma das observações importantes que se pôde obter até aqui, a de que a variação brusca de  $D(T)$ , que ocorre sempre em temperaturas inferiores à temperatura onset de oxidação, é uma forte indicação da detecção, em tempo real, da quebra de moléculas e/ou complexos induzida pelo aquecimento.

### III.2.1.1.a Presença de impurezas

Os dados apresentados do lote G1 foram das amostras de 1 a 120 min. São apresentadas aqui, em separado, as medições realizadas na amostra de 180 min. A Figura III.27 mostra os resultados de  $\theta(T)$ .

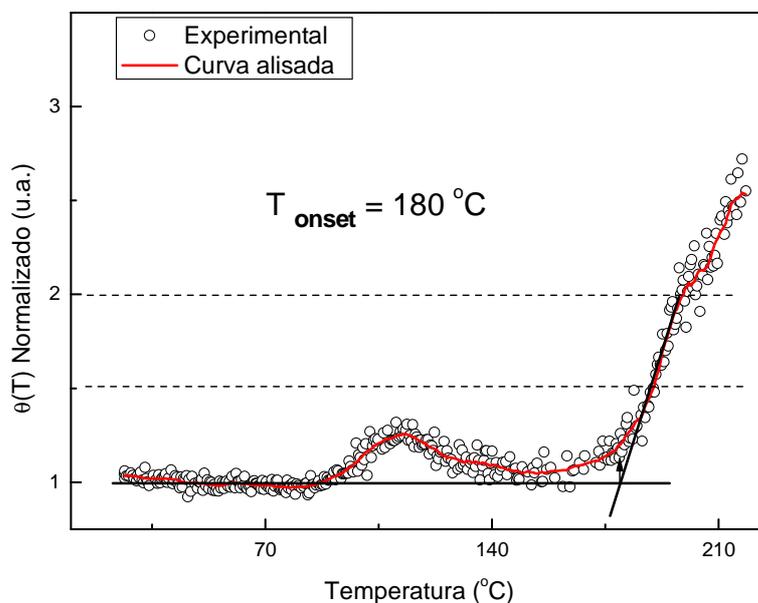


Figura III.27: Valores de  $\theta(T)$  da amostra com 180 min de reação, lote G1.

Neste caso o ajuste da temperatura *onset* de oxidação não foi como os demais, já que não se obtiveram valores de  $\theta(T)$  iguais a 3 até 180  $^{\circ}\text{C}$ , como nas medições anteriores. Para esta amostra a intersecção entre as retas ocorreu em 180  $^{\circ}\text{C}$ , acima das antecedentes.

Vê-se um pico com máximo em 110  $^{\circ}\text{C}$ , que é muito pronunciado em relação ao que é observado nas curvas da Figura III.22 e para o biodiesel do Tecpar. Foi realizada a medição de absorção na região do infravermelho nesta amostra. Os resultados estão mostrados na Figura III.28. Os resultados para a amostra de 120 min foram incluídos para comparação.

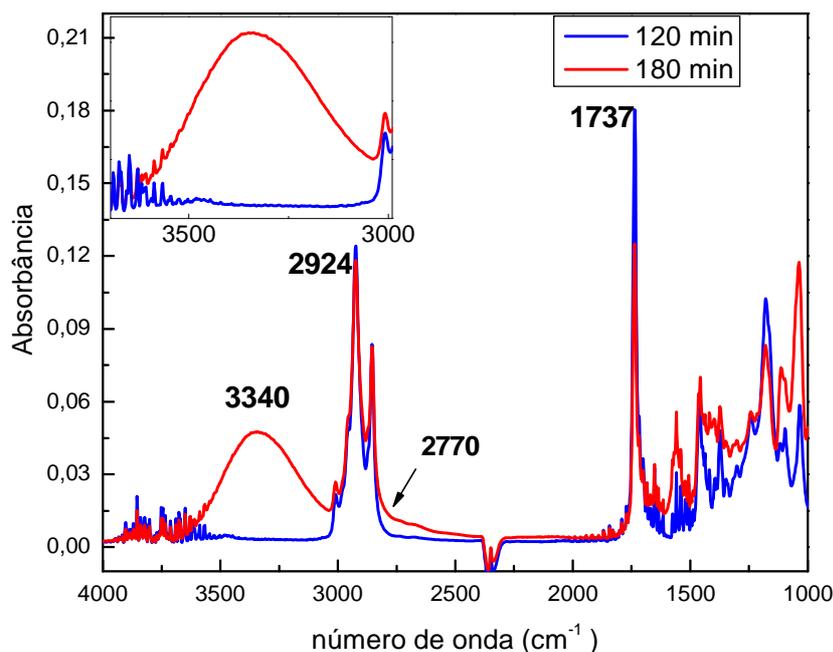


Figura III.28: Espectro no infravermelho das amostras de 120 e 180 min, lote G1.

Os picos em 2924 e 1737  $\text{cm}^{-1}$  são característicos do biodiesel, que provêm dos ácidos graxos presentes no óleo, e apresentam intensidades um pouco maiores na amostra de 120 min. A curva em vermelho mostra um pico em 3340  $\text{cm}^{-1}$ , que é próprio da ligação OH. Esta banda de absorção só é observada na amostra de 180 min. Estes resultados mostram que, ao contrário do esperado, a amostra de 180 min tem menor concentração de éster do que a de 120 min. Como já mencionado, o óleo de girassol não tem a hidroxila que é encontrada no ácido ricinoleico. Como é sabido, biodiesel produzido a partir do óleo de mamona possui este pico devido à presença do ácido ricinoléico, entretanto, os produzidos de óleo de girassol não devem apresentar.

A fórmula molecular do glicerol é  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ , ou seja, possui três ligações OH em sua estrutura, o que provoca um pico em 3340  $\text{cm}^{-1}$ . Os mono- e diglicerídeos, gliceróis ligados, também apresentam uma e duas hidroxilas, respectivamente. Pelo menos um desses três compostos pode estar presente no biodiesel e ser o responsável pela absorbância nesta região. Tanto os mono- quanto os diglicerídeos são encontrados na fase do biodiesel nos primeiros minutos de reação, porém, tendem a desaparecer com o final do processo. Se depois de 180 minutos de reação esses compostos ainda estivessem presentes também seriam evidenciados nas amostras com menor tempo de reação, como na amostra de 120 min. Portanto, é descartada a hipótese de que os mono- e diglicerídeos sejam responsáveis por esta absorção referente à ligação OH presente na amostra de 180 min. Assim, o pico em 3340  $\text{cm}^{-1}$  e em 110 °C em  $\theta(T)$  pode ser associado à presença de glicerol, que provavelmente

tenha contaminado a amostra no momento em que a fase do biodiesel foi retirado dos tubos de ensaio, no final da produção das amostras. Outra evidência da presença do glicerol foi a presença de substância gelatinosa e levemente esbranquiçada no fundo do frasco da amostra, quando esta foi armazenada por um período de tempo mais longo.

A Figura III.29 mostra os espectros da amostra de 180 min e os da glicerina comercial, PA.

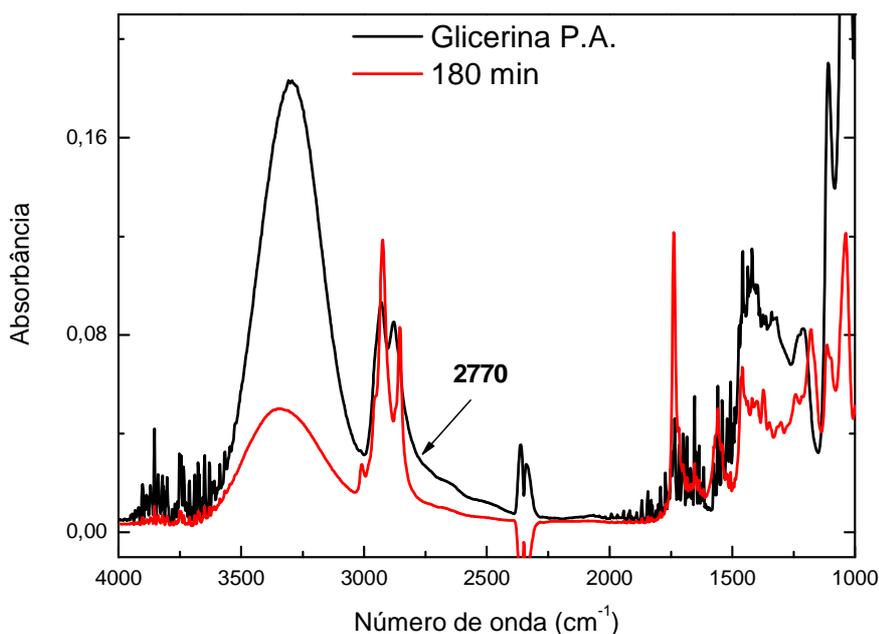


Figura III.29: Espectro no infravermelho da amostra de 180 min, lote G1, e da glicerina PA.

A intensidade da banda de absorção relacionada ao pico da molécula de OH é bem mais intensa na glicerina PA, já que é glicerol puro. Os picos característicos do éster em 2924 e 1737 cm<sup>-1</sup> estão mais pronunciados na amostra de biodiesel. A maior absorbância nesta amostra na região em torno de 2770 cm<sup>-1</sup> também é observada no espectro da glicerina, mais uma evidência da presença deste composto na amostra de 180 min. Outra substância que poderia estar presente na amostra seria o sabão, produto da saponificação dos triglicerídeos, reação indesejada no processo. Segundo Mirghani e colaboradores [53], a presença de sabão em óleos vegetais refinados pode ser detectada pela técnica de FTIR. A quantidade de sabão produzido com hidróxido de sódio (R-COONa) é confirmada pelos picos nos intervalos de 2990-2800 e 1675-1500 cm<sup>-1</sup>, respectivamente [53]. No entanto, analisando os dados de FTIR nota-se que não se pode determinar a presença de sabão já que não há variações significativas nessas bandas de absorção quando se compara os espectros das

amostras de 180 e de 120 min. Deste modo, não é atribuído ao pico na Figura III.27 à presença de sabão nesta amostra. Além disso, a substância no fundo do frasco não apresentava cor branca forte, como geralmente se vê quando há formação de sabão.

Foi realizada as medições de TG e DSC simultaneamente na amostra de 180 min utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, como mostrado na Figura III.30.

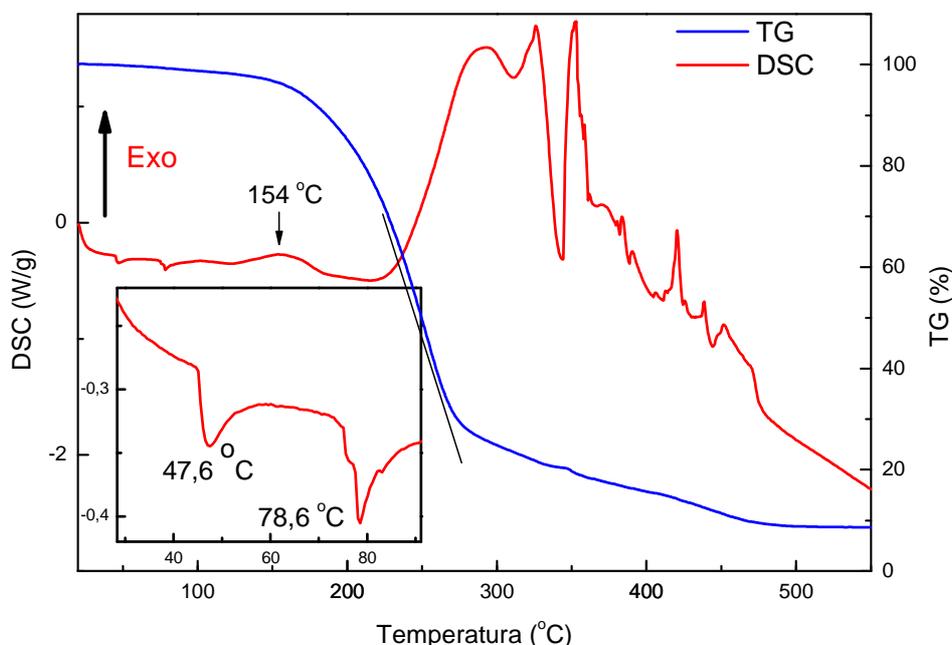


Figura III.30: DSC e TG da amostra de 180 min, lote G1.

A amostra apresenta variação na curva de TG a partir de 130 °C até aproximadamente 270 °C, possuindo apenas 30% da massa inicial contra 20% do biodiesel do Tecpar ao final desta etapa. A partir desta temperatura a variação do TG é menos intensa. Em 154 °C nota-se um pico que se inicia por volta de 122 °C, cujo decaimento pode ter sido influenciado pela perda de massa. No entanto, ao se comparar esses dados com aqueles obtidos na amostra do Tecpar, tem-se que o processo exotérmico é atribuído à oxidação da amostra. A curva de DSC apresenta dois processos endotérmicos em 47,6 e 78,6 °C. Este comportamento não é observado em amostras que não apresentem o pico nos dados de  $\theta(T)$  da lente térmica, que foi associado à presença de impurezas na amostra. Portanto, os dados apresentados sugerem que o pico de  $\theta(T)$  em torno 110 °C na LT e estes processos endotérmicos na curva de DSC podem estar ligados à presença de um contaminante da amostra de 180 min, que é possivelmente o glicerol.

Para comparação, foram realizadas ainda as medições de DSC e TG na glicerina PA, conforme mostra a Figura III.31.

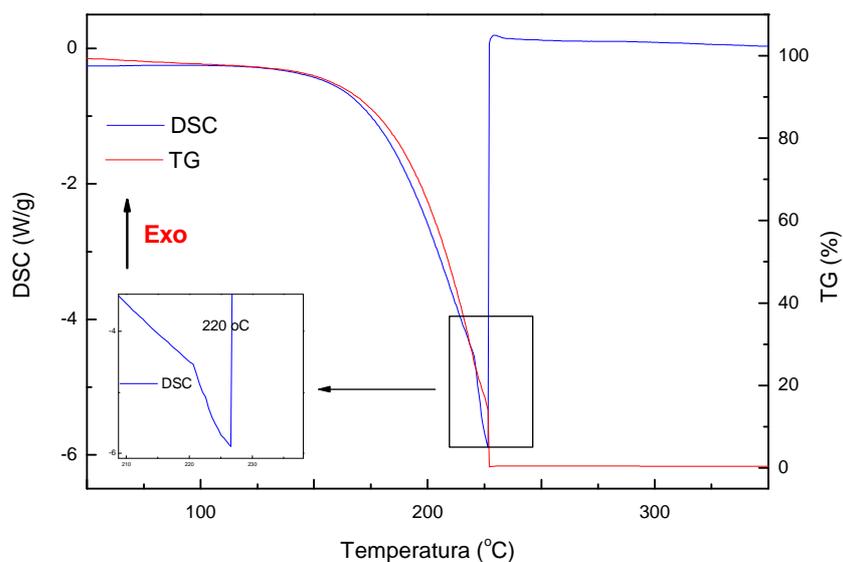


Figura III.31: DSC e TG da glicerina PA

Nota-se que a glicerina pura não apresenta nenhum processo endotérmico como aqueles mostrados na Figura III.30. Assim, pode ser que quando presente na emulsão com o biodiesel a glicerina possa apresentar algum tipo de ligação com o éster e, então, esta estrutura possa se romper com o aquecimento, diferentemente do que ocorre quando se encontra pura, podendo apresentar os processos endotérmicos da figura III.30.

Este pico característico de  $\theta(T)$  normalizado em 110 °C na LT, foi observado anteriormente por Constantino [24] no estudo do biodiesel de óleo de mamona. Porém, não se conseguiu verificar a presença de aumento da banda de OH dessas amostras por FTIR. Como o óleo de mamona possui o ácido ricinoléico, já apresenta maior absorção nesta região se comparada com os demais óleos. Visualmente os frascos do biodiesel de mamona também continham a substância gelatinosa e esbranquiçada.

Os resultados indicam que o pico na Figura III.27 está associado à presença de impurezas na amostra. As possíveis contaminações podem ser sabão e/ou glicerol do processo de produção, mas há maiores evidências de que seja a presença de glicerina. Esta pode provavelmente ter sido coletada junto com a fase do biodiesel no momento em que a esta foi coletada do tubo de ensaio. Este resultado é uma indicação de que a técnica de lente térmica pode detectar a presença de impurezas no biodiesel.

### III.2.1.2 Lote G2

A Figura III.32 mostra  $\theta(T)$  de todas as rampas das medições de LT em função dos diferentes intervalos de tempo de reação obtidos em amostras de uma nova reação.

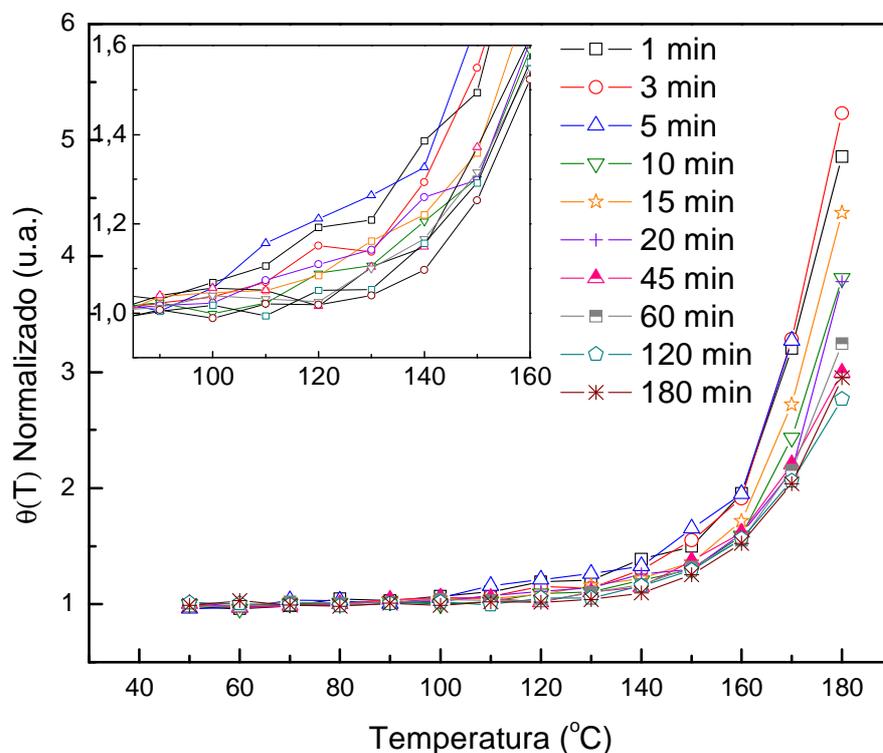


Figura III.32:  $\theta(T)$  normalizado das amostras de diferentes períodos de tempo de reação, lote G2.

Todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento de oxidação em relação àsquelas do Lote G1. É possível observar na ampliação que mais uma vez a degradação é iniciada em temperaturas diferentes. As amostras de 1, 3 e 5 min apresentam aumento de  $\theta(T)$  normalizado em torno de 100 °C, enquanto que aquelas de períodos de tempo de reação mais longos apresentam este crescimento em temperaturas mais elevadas. A Figura III. 33 mostra  $\theta(T)$  da amostra de 60 min, para ilustrar mais uma vez como se obteve a temperatura *onset*.

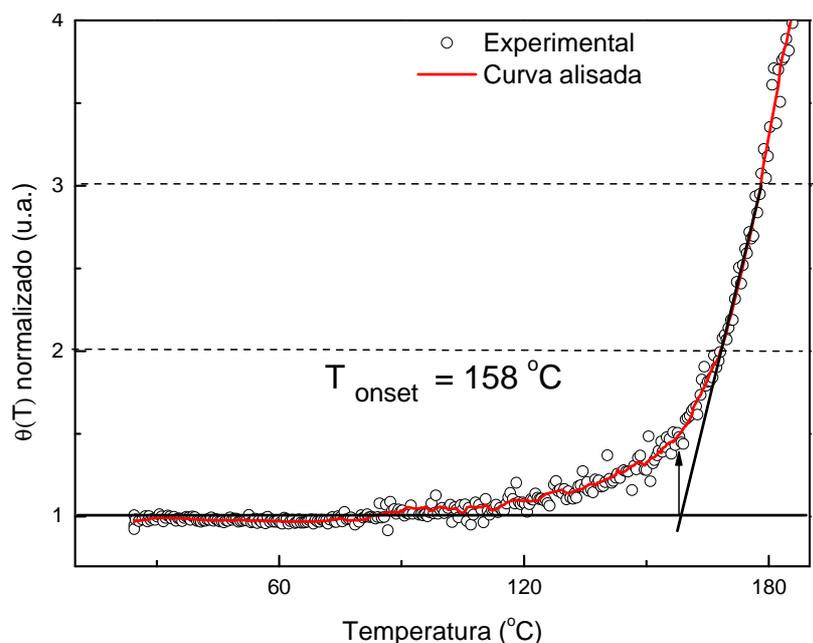


Figura III.33: Ajuste de lente térmica para encontrar o valor da temperatura onset da amostra de 60 min, lote G2.

Para esta amostra também foram escolhidos os valores 2 e 3 de  $\theta(T)$  para o ajuste das rampas. Os dados de todas as temperaturas onset de oxidação em função do tempo de reação estão mostrados na Figura III.34.

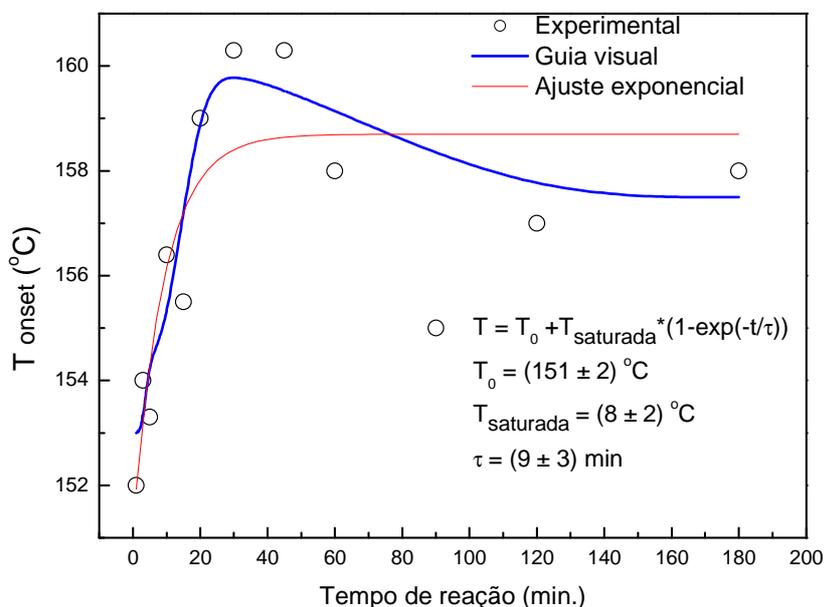


Figura III.34: Valores da temperatura onset em função do tempo de reação, lote G2. Critério utilizado: ajuste linear em  $\theta(T)$  normalizado passando pelos valores 2 e 3.

Observa-se que em algumas amostras  $\theta(T)$  normalizado começa a apresentar aumento linear para temperaturas mais elevadas. Desta forma, se realizou outro ajuste para que a segunda reta cruzasse os pontos em  $\theta(T)$  iguais a 2,5 e a 3,5. Buscamos melhorar os resultados e fazer comparações entre os ajustes. Os resultados estão mostrados na Figura III.35.

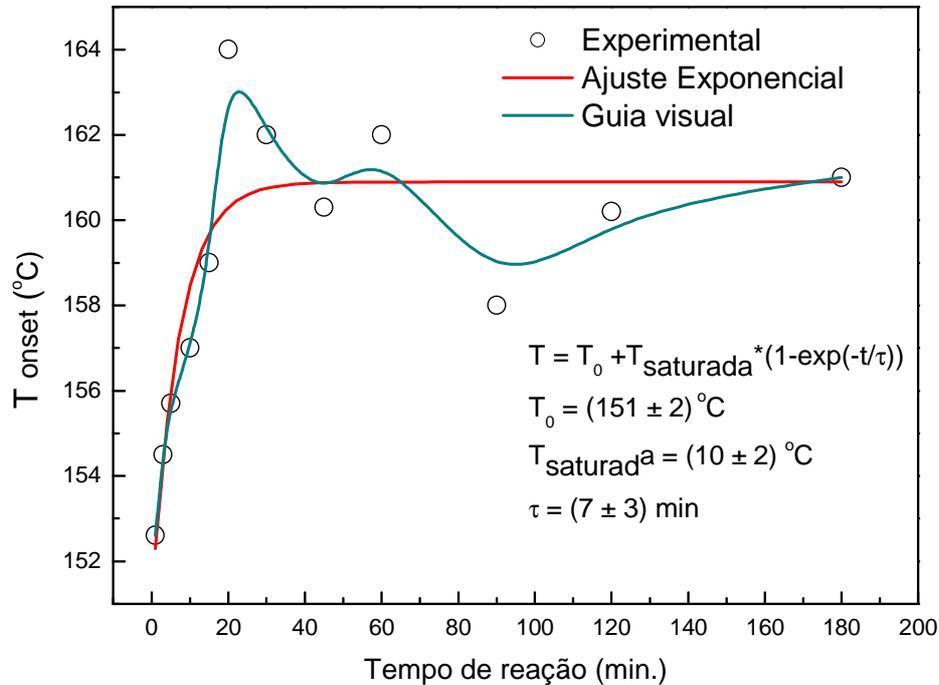


Figura III.35: Valores da temperatura onset em função do tempo de reação do lote G2, para valores 2,5 e 3,5 de  $\theta(T)$ .

As figuras III.34 e III.35 apresentam comportamentos parecidos, com  $\theta(T)$  constante ( $\sim 5\tau$ ) ocorrendo a partir de 45 e 35 min, respectivamente. Após este intervalo de tempo as amostras apresentam maior estabilidade oxidativa.

Outro procedimento adotado para se obter o comportamento da oxidação foi a partir do valor de  $\theta(T)$  determinado com a amostra em 180 °C, como mostrado na Figura III. 36.

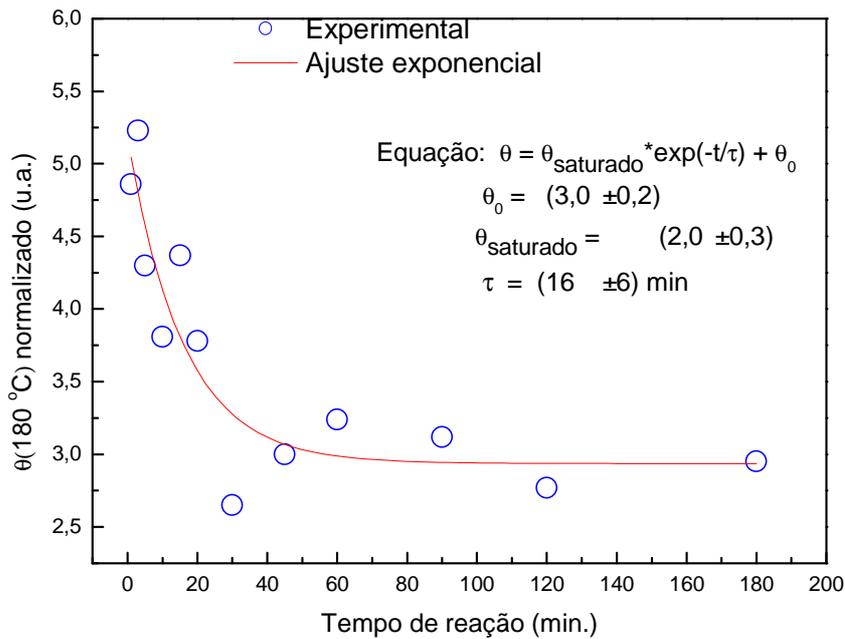


Figura III.36: Valores de  $\theta$  normalizado em 180 °C, em função dos diferentes intervalos de tempo de reação, lote G2.

A Figura III.36 mostra a estabilidade oxidativa de outra forma, por meio dos valores de  $\theta(180 \text{ }^\circ\text{C})$ . Quanto maior o sinal de lente térmica em 180 °C maior a oxidação sofrida pela amostra até atingir esta temperatura.

O ajuste com decaimento exponencial forneceu  $\tau = 80 \text{ min}$ , com o valor de  $5\tau$  de 26 min, maior que os dois resultados mostrados nas figuras III.34 e III.35.

A Figura III.37 mostra os valores da difusividade térmica em função da temperatura para a amostra de 60 min.

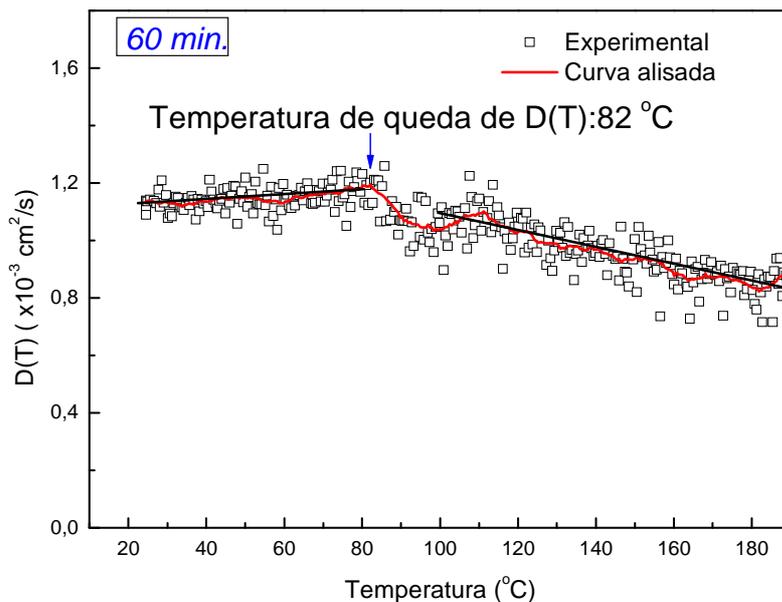


Figura III.37: Difusividade térmica em função da temperatura para a amostra de 60 min, lote G2.

Vê-se novamente que  $D(T)$  apresenta três comportamentos distintos: crescimento linear até um ponto de máximo, seguido de diminuição significativa e decréscimo linear para as temperaturas mais altas. As temperaturas para as quais  $D(T)$  inicia o decréscimo acentuado estão mostradas na Figura III.38.

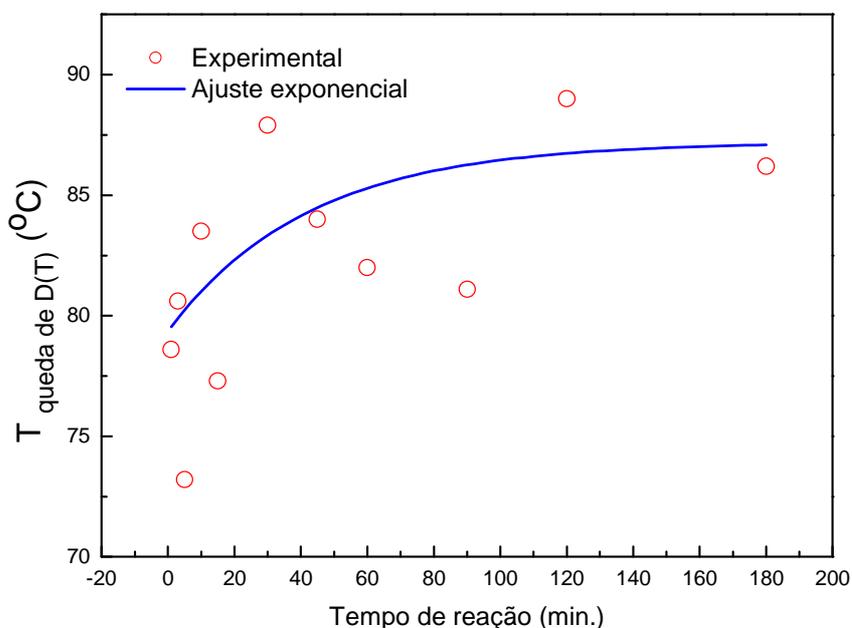


Figura III.38: Temperaturas que  $D(T)$  decresce acentuadamente em função do tempo de reação, lote G2.

Nota-se que ocorre crescimento da temperatura na qual  $D(T)$  tem o máximo, entretanto, em razão da dispersão dos dados optou-se por não ajustar a curva obtida.

De acordo com a norma nº 42 da ANP, o método rancimat deve ser utilizado para monitorar a oxidação do biodiesel em 110 °C, durante um período de indução de no mínimo 6 horas.

De modo semelhante foi realizada esta medição com a ELT. Com a amostra depositada em uma cubeta de 1 mm de espessura, a mesma foi submetida ao aquecimento numa taxa de 5 °C/min até atingir a temperatura de 110 °C, procedimento que durou aproximadamente 20 minutos. Após alguns minutos e com a temperatura estabilizada em 110 °C, se iniciou a aquisição do sinal de lente térmica, o que foi feito a cada 5 minutos por um período de 6 horas.

Essa medição foi realizada com 2 amostras do conjunto, a de 5 e a de 90 min. Essas amostras foram escolhidas porque tinham quantidades suficientes para as medições e por serem de regimes diferentes na curva de oxidação, conforme determinado via temperatura *onset*. Os resultados estão mostrados na Figura III.39

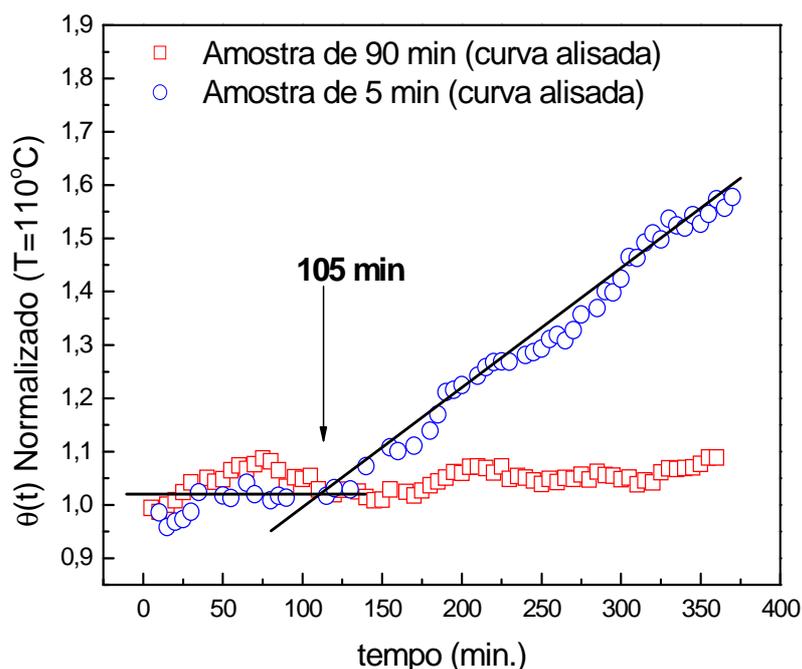


Figura III.39: Medição de lente térmica nas amostras de amostras de 5 e 90 min de reação.

A amostra de 90 min manteve praticamente os mesmos valores de  $\theta(t)$  durante todo o tempo de medição. No entanto, a de 5 min de reação não ficou estabilizada por muito tempo. Após aproximadamente 105 minutos a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nota-se que  $\theta(t,110^{\circ}\text{C})$  aumenta indicando a ocorrência de oxidação. Estes dados sugerem que a amostra de 5 min é mais suscetível à oxidação do que a de 90 min. Não foi possível obter o período de indução oxidativo da amostra de 90 min porque a mesma não apresentou variação em  $\theta(t)$ , porém na de 5 min ele foi de aproximadamente 105 min.

Deve-se lembrar que estes dados podem não ser os mesmos se obtidos pelo método rancimat, pois há importantes diferenças no modo da realização de cada medição nestas técnicas. Como mencionado anteriormente, a proporção de massa da amostra e a quantidade de ar em contato com a mesma são diferentes, não havendo fluxo de ar na LT. Isto distingue os resultados de LT daqueles que são obtidos pelo método oficial rancimat.

Aqui também realizamos medições com as técnicas DSC e TG. A amostra de 60 min foi escolhida para realizar as medições em atmosfera de ar sintético (20 % de oxigênio e 80% de nitrogênio), e em atmosfera de nitrogênio puro. As curvas da Figura III.40 mostram os resultados obtidos pela técnica de DSC e TG, além da curva de DTG (primeira derivada de TG).

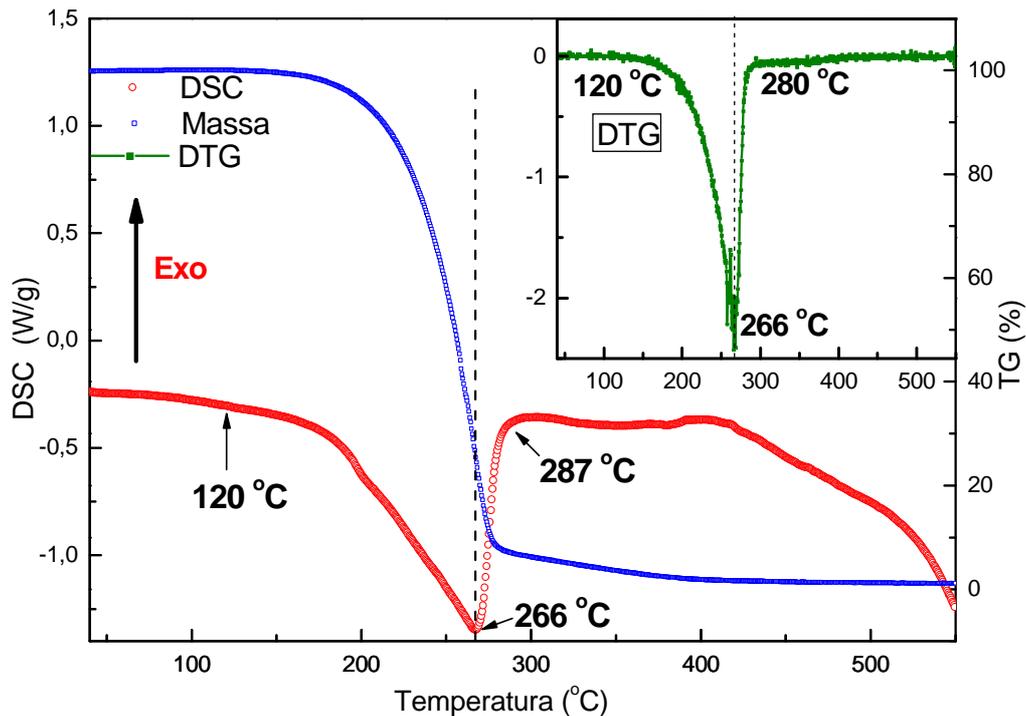


Figura III.40: DSC, TG e DTG da amostra de 60 min de reação, lote G2, em atmosfera de  $N_2$  e taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

A curva de TG possui comportamentos diferentes em duas regiões: de 120 a 280  $^\circ\text{C}$  e de 280 a 550  $^\circ\text{C}$ . A amostra apresenta pela curva de DSC primeiro um processo endotérmico que é acentuado com o início da perda de massa em 120  $^\circ\text{C}$ , temperatura encontrada pela curva de DTG. Nesta primeira etapa esta utiliza a energia fornecida para transição de fase da amostra, diminuindo em torno de 92% a massa inicial. Em 266  $^\circ\text{C}$  há o ponto mínimo da curva de DTG, ponto de perda de massa mais acentuado. A partir de 280  $^\circ\text{C}$  a curva de DSC apresenta um patamar no sinal no qual o fluxo de energia se torna mais estável. Esta estabilidade nos dados de DSC permanece até por volta de 420  $^\circ\text{C}$ , quando uma nova reação endotérmica ocorre e, neste caso, não há evidência a que processo ela está relacionada.

A Figura III.41 mostra as medições realizadas em atmosfera de ar sintético.

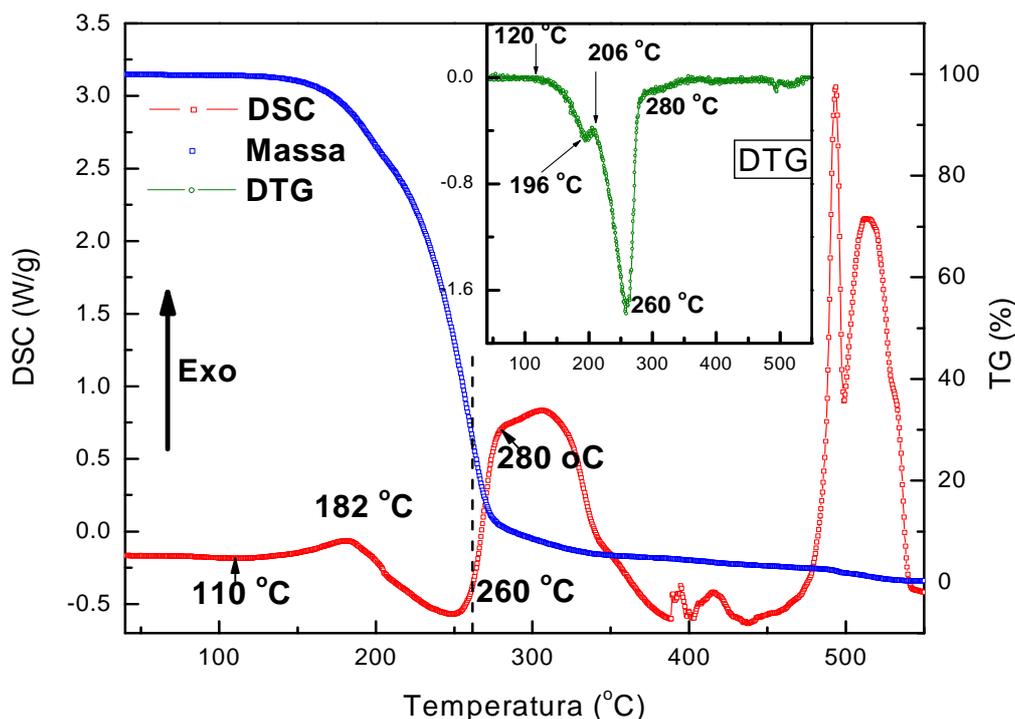


Figura III.41: DSC, TG e DTG da amostra de 60 min, lote G2, em atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Analisando a curva de TG da Figura III.41 e comparando com a anterior pode-se notar que estas iniciam a perda de massa na mesma temperatura de 120 °C, contudo, quando a varredura é feita em atmosfera de ar apresenta 3 etapas de 120 a 206 °C, de 206 a 280 °C e de 280 a 550 °C.

A curva com a técnica DSC apresenta um processo exotérmico seguido de um endotérmico. Este último é relativo à transição de fase, assim como discutido na análise da Figura III.40, que a mesma não é responsável pela primeira reação. O pico em 182 °C só é observado quando a amostra está em contato com a atmosfera que contém oxigênio. Isto indica que este processo exotérmico é a primeira evidência da oxidação da amostra. Acima de 260 °C, a amostra inicia um processo exotérmico e os processos seguintes parecem estar ligados à oxidação, já que não são identificados quando a amostra é submetida à atmosfera de N<sub>2</sub>. O primeiro pico tem máximo em 182 °C e sofre influência do processo endotérmico visto na figura III.40, que se inicia em temperatura mais baixa. Se este processo endotérmico não ocorresse nesta região de temperatura, é provável que este pico se deslocasse para temperaturas mais altas e/ou com um degrau como observado na amostra de biodiesel de girassol do Tecpar. Assim, a análise via temperatura do ponto máximo parece não ser indicada para esta análise, pois na região do pico o processo endotérmico já é bem acentuado.

As medições de DSC e de TG em atmosfera de ar sintético foram realizadas em todas as amostras de diferentes intervalos de tempo de reação. Os dados de DSC para a região de interesse, o primeiro processo exotérmico, é mostrado na Figura II.41.

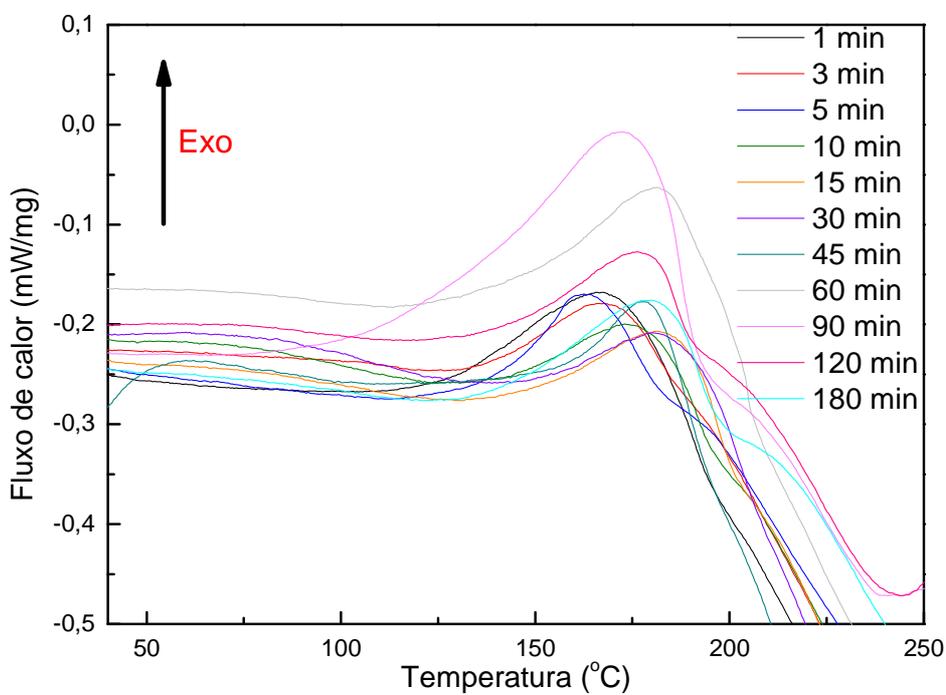


Figura III.42: Primeiro pico de DSC em atmosfera de ar sintético para as amostras de diferentes períodos de tempo de reação, lote G2.

As curvas para os diferentes intervalos de tempo de reação se distinguem ,principalmente, pela temperatura do início do seu surgimento. A Figura III.43 mostra as curvas de DSC para apenas duas amostras, a de 1 e a de 15 min de reação, com ajuste de temperatura *onset*.

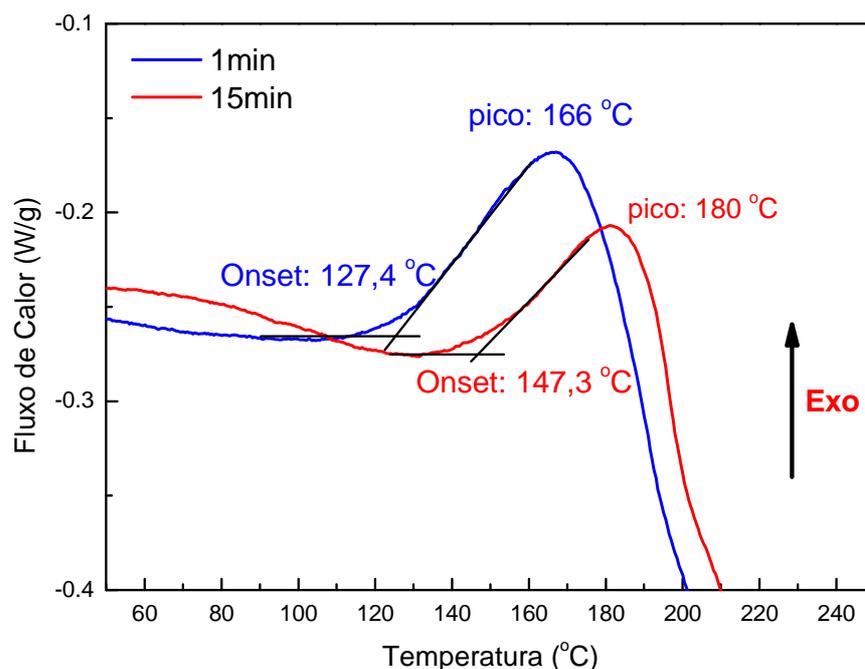


Figura III.43: Ajuste para a temperatura onset das curvas de DSC das amostras de 1 e de 15 min de reação, lote G2.

As temperaturas *onset* ocorreram com uma diferença de 20 °C, enquanto que as temperaturas de pico apresentaram diferença de 15 °C. Mesmo adotando este critério da temperatura *onset* para o estudo das curvas de DSC, assim como feito nas de lente térmica, há considerações que devem ser avaliadas durante a análise. O primeiro processo endotérmico não influencia apenas a temperatura do pico, mas na própria inclinação do mesmo, influenciando no valor da temperatura *onset* encontrada. No caso da amostra de 15 min este processo é mais influente que na amostra de 1 min e devido a isto não é possível determinar com exatidão a temperatura inicial do processo exotérmico. Mesmo utilizando o próprio programa de análise de DSC e TG, os valores encontrados dependem do intervalo de temperatura adotado para delimitar a extensão do ajuste, que podem interferir no resultado.

A Figura III.44 é um gráfico da temperatura *onset* em função do tempo de reação das amostras.

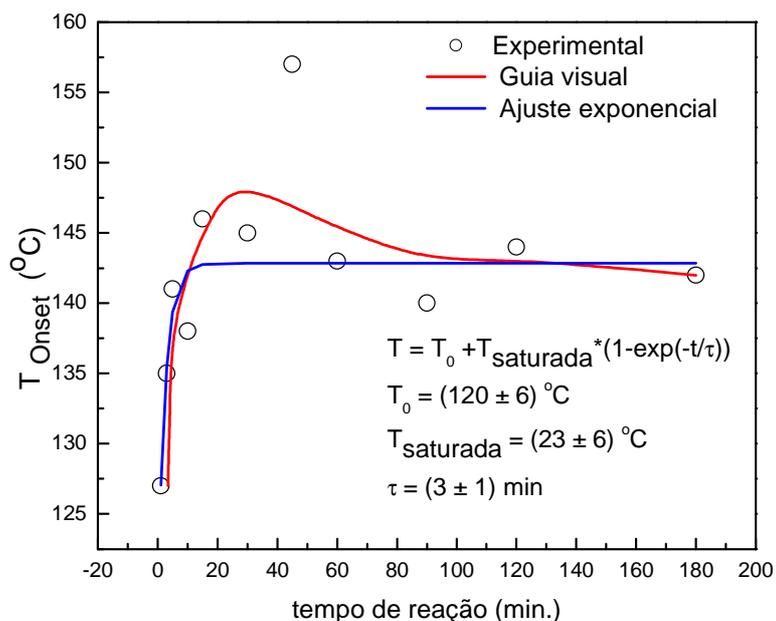


Figura III.44: Temperatura onset de oxidação obtidas das curvas de DSC, em função do tempo de reação das amostras, lote G2.

A curva da Figura III.44 é muito semelhante ao da temperatura *onset* obtida com a lente térmica, mostrados nas Figuras III.34 ou III.35. Esta também indica uma leve diminuição dos valores desta temperatura para as amostras com maior tempo de reação. Nestes dados de DSC a temperatura indicada pelo ajuste exponencial mostra que em torno de 15 min os valores da temperatura *onset* começam a ser constantes, em bom acordo em relação àqueles da LT mostrados na Figura III.34 ou III.35.

Há diferenças entre a Figura III.43 (DSC) e as figuras III.34 e III.35 (LT). Nos dados de DSC o intervalo entre as temperaturas *onset* das amostras de 1 e de 180 min de reação foi de aproximadamente 15 °C, enquanto que para os da LT eles foram em torno de 8 e 12 °C, dependendo do critério de ajuste. A amostra de 1 min teve  $T_{\text{onset}}$  igual a 152 e 127 °C para a LT e para a DSC, respectivamente, confirmando que a técnica DSC geralmente fornece valores menores para todas as amostras. Conforme discutido anteriormente, essas diferenças entre os dois métodos são atribuídas, em especial, à rampa de aquecimento e a proporção de massa e área de contato com o ar que a amostra tem em cada técnica.

Simultaneamente aos dados de DSC foram obtidas as curvas termogravimétricas de cada amostra, como mostra a Figura III.45.

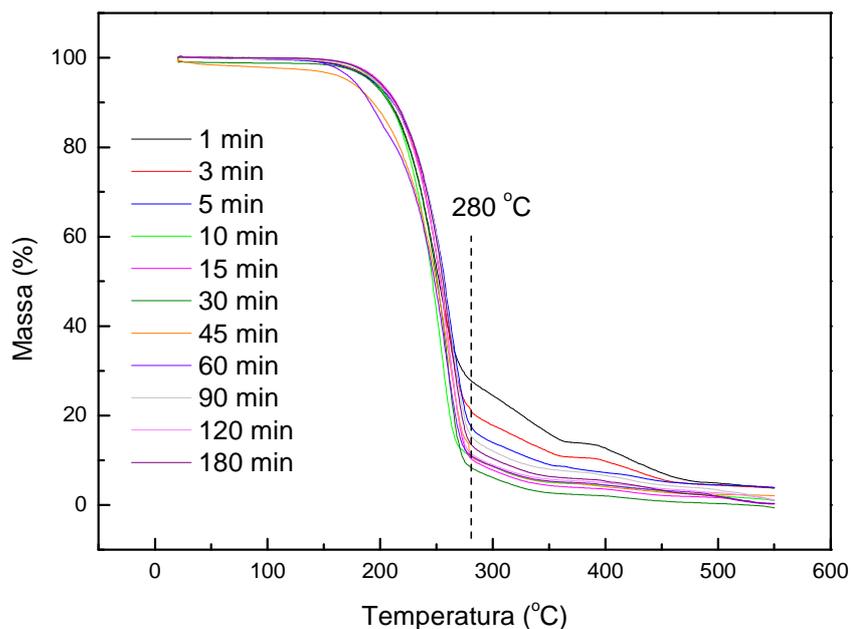


Figura III.45: TG das amostras para diferentes intervalos de tempo de reação.

A Figura III.45 mostra como as massas das amostras variam com o aquecimento. Era visível que ao final da medição algumas amostras apresentavam certa quantidade de resíduo no cadinho, enquanto que para outras isso não era imperceptível. Após a primeira etapa de perda de massa a temperatura de 280 °C foi escolhida para analisar o quanto de massa ainda estava presente em cada amostra. A Figura III.46 demonstra como foi realizada esta análise para as amostras de 1 e de 15 min.

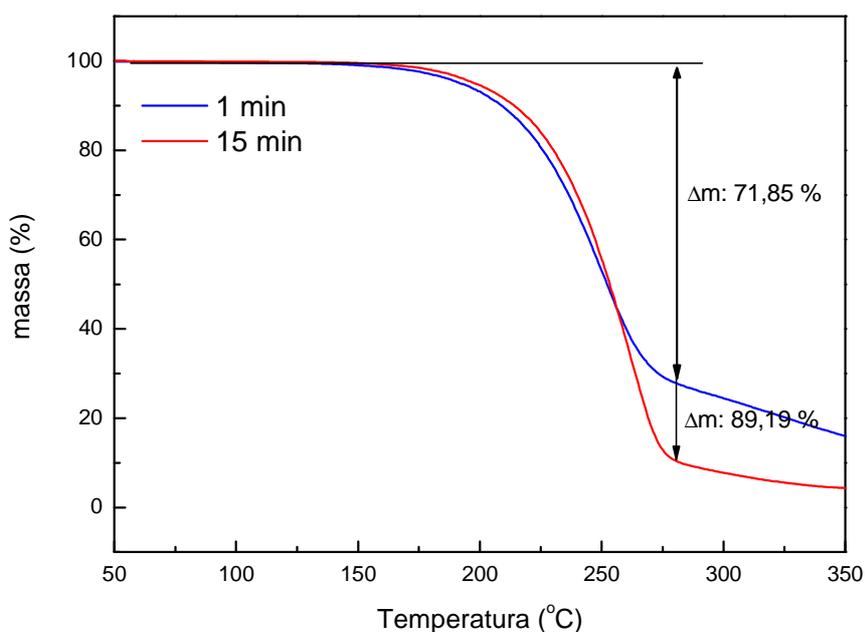


Figura III.46: Análise da perda de massa entre a temperatura ambiente e 280 °C para as amostras de 1 e de 15 min.

Observou-se nesta amostra de 1 min que a variação de massa foi de 71,85 %, enquanto na de 15 min obteve-se 89,19%. As temperaturas *onset* de oxidação de ambas foram 127,4 e 147,3 °C, respectivamente. Repetindo-se o procedimento para todas as amostras, obteve-se a Figura III.47.

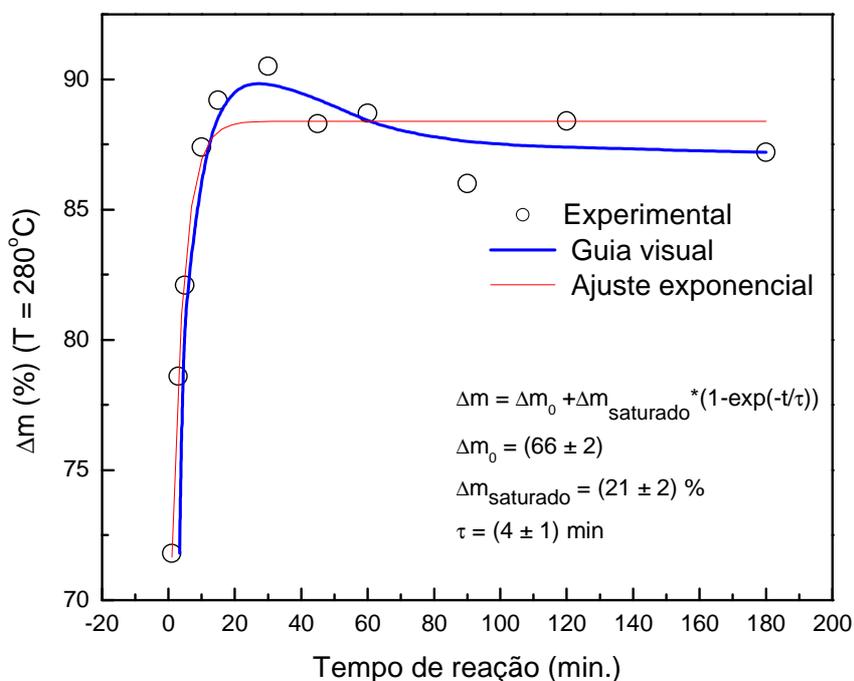


Figura III.47: Variação da massa entre ambiente e 280 °C em função do tempo de reação.

Como anteriormente, as amostras com menores períodos de tempo de reação apresentaram menores variações de massa no intervalo de temperatura. As substâncias que podem estar presentes em maiores quantidades nessas amostras produzidas nos primeiros minutos de reação são os mono-, di e triglicerídeos.

Este comportamento da curva mostrado na Figura III.47 parece repetir nos dados de temperatura *onset* das técnicas de LT e DSC. Como mostrado nos dados do biodiesel do Tecpar, o óleo parece não interferir na estabilidade oxidativa do biodiesel (Figura III.21). Desta forma, os resultados indicam que a concentração de mono- e diglicerídeos governa a estabilidade à oxidação das amostras obtidas em função do tempo de reação assim como a variação de massa pela técnica TG.

A Figura III.48 mostra os dados da difusividade térmica das amostras em função dos diferentes estágios da reação, obtidos na temperatura ambiente.

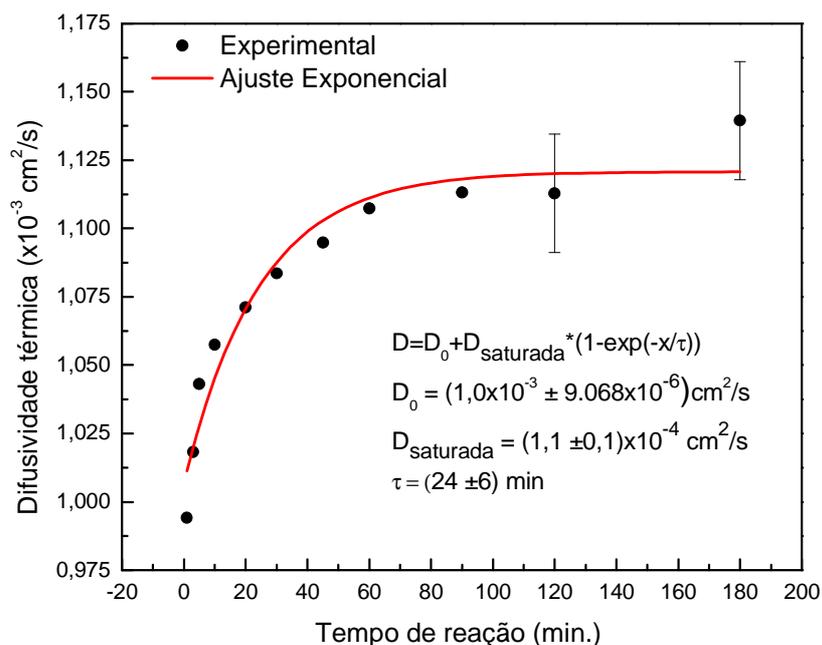


Figura III.48: Difusividade térmica das amostras em temperatura ambiente em função dos diferentes estágios da reação.

Nota-se que a difusividade térmica aumenta em função do tempo de reação, com tendência de permanecer constante a partir de certo tempo de reação. Este resultado revela que há significativa mudança do tamanho das moléculas das amostras, uma vez que, conforme descrito anteriormente, a difusividade térmica deve aumentar com a diminuição do tamanho molecular. A presença das moléculas maiores de mono- di- e triglicerídeos diminui com o tempo de reação e podem estar governando o comportamento desta curva. Esta é mais uma indicação de que após certo tempo a reação de obtenção do biodiesel já se estabilizou, com conversão suficiente de óleo em biodiesel.

Para auxiliar nas análises foi realizada a aquisição do espectro no infravermelho por FTIR. Estes dados estão mostrados na Figura III.49, os quais demonstram diferenças na composição das amostras em função do tempo de reação.

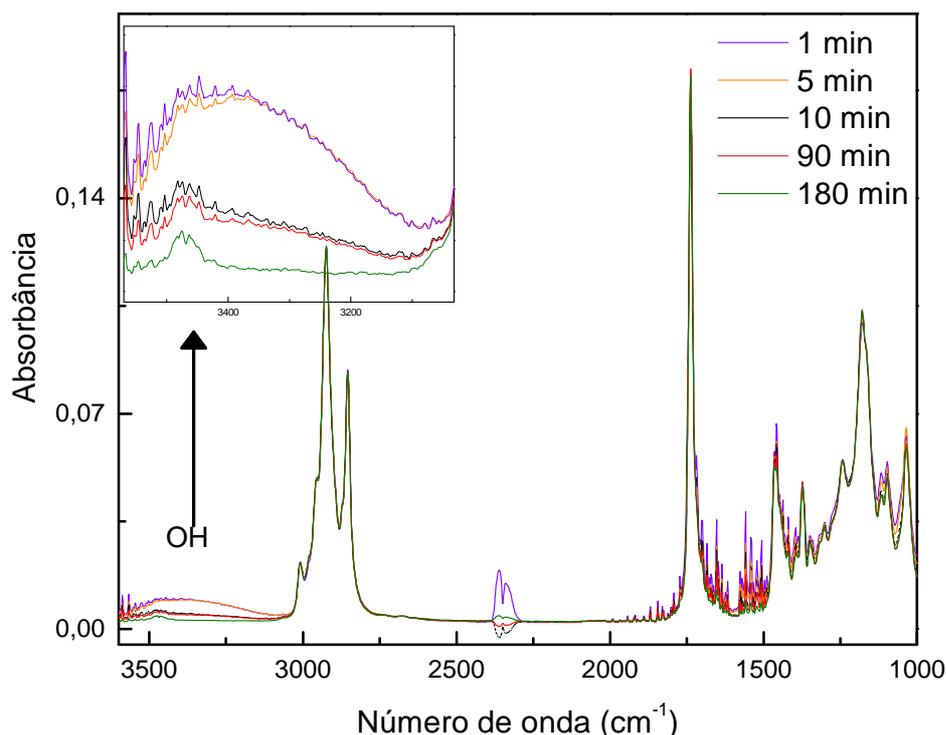


Figura III.49: FTIR das amostras de diferentes períodos de tempo de reação.

Todos os espectros mostrados na Figura III.49 apresentam os picos característicos dos ésteres, porém, a absorvância na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  que é mais evidente nas amostras de 1 e de 5 min, com menor intensidade nas outras, está relacionada com a presença da hidroxila OH proveniente da glicerina livre, com três hidroxilas em sua estrutura, ou da ligada, com uma ou duas hidroxilas, conforme ilustra a Figura III.50.

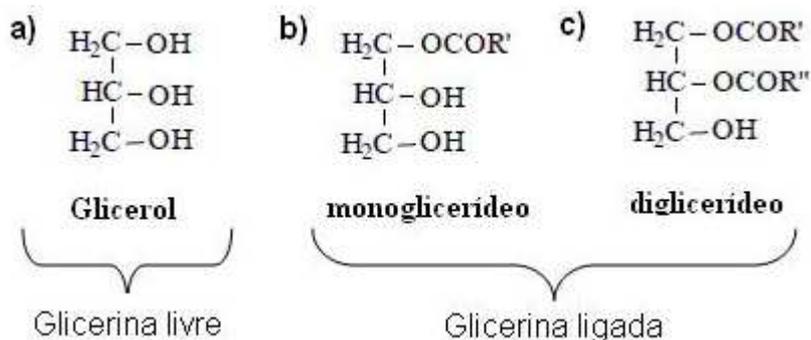


Figura III.50: Glicerinas produzidas durante a reação de transesterificação de triglicerídeos.

Não haveria razão para a presença da glicerina livre, ou para o glicerol estar presente de forma decrescente nestas amostras. Porém, a concentração de mono- e

diglicerídeo diminuem gradativamente durante o tempo de reação, ou seja, quanto menor o intervalo de tempo de reação maior a quantidade de mono- e diglicerídeos. Isto seria o motivo das variações da absorbância na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  e concorda com os dados já discutidos com as técnicas anteriores.

A conversão da reação pode ser observada na Figura III.51, obtida por Gandolfi [60], e que foi determinada via cromatografia gasosa para as três temperaturas de reação, 40, 50 e 60 °C. Neste estudo a razão molar utilizada foi de 6:1 ao invés de 9:1 das nossas amostras.

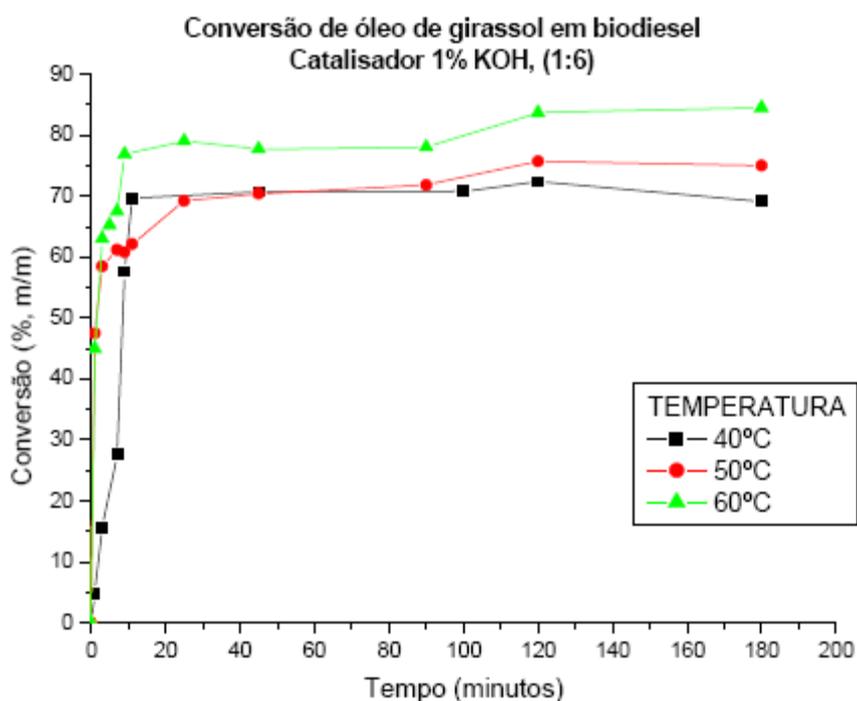


Figura III.51: Conversão de óleo de girassol em biodiesel em função do tempo de reação para as temperaturas de reação de 40, 50 e 60 °C, com 1% de KOH [60].

Segundo Gandolfi [60], a conversão atinge a condição de equilíbrio entre 20 e 30 min. Essas curvas da Figura III.51 estão em acordo com os resultados da presente investigação, pois apresenta perfil de dependência com o tempo de reação semelhante às curvas de temperatura *onset*, da queda acentuada da difusividade térmica  $D(T)$ , após atingir a região de máximo, e das curvas de perda de massa em função do tempo de reação. Estes dados também confirmam que pode haver maior presença de produtos intermediários nos primeiros momentos da reação, já que a reação ainda não se estabilizou nesses intervalos de tempo.

## III.2.2 Amostras produzidas do óleo de Soja

### III.2.2.1 Lote S1

Foram realizadas praticamente as mesmas análises nas amostras obtidas do óleo de soja. A Figura III.52 mostra as curvas de  $\theta(T)$  das amostras de diferentes períodos de tempo de reação.

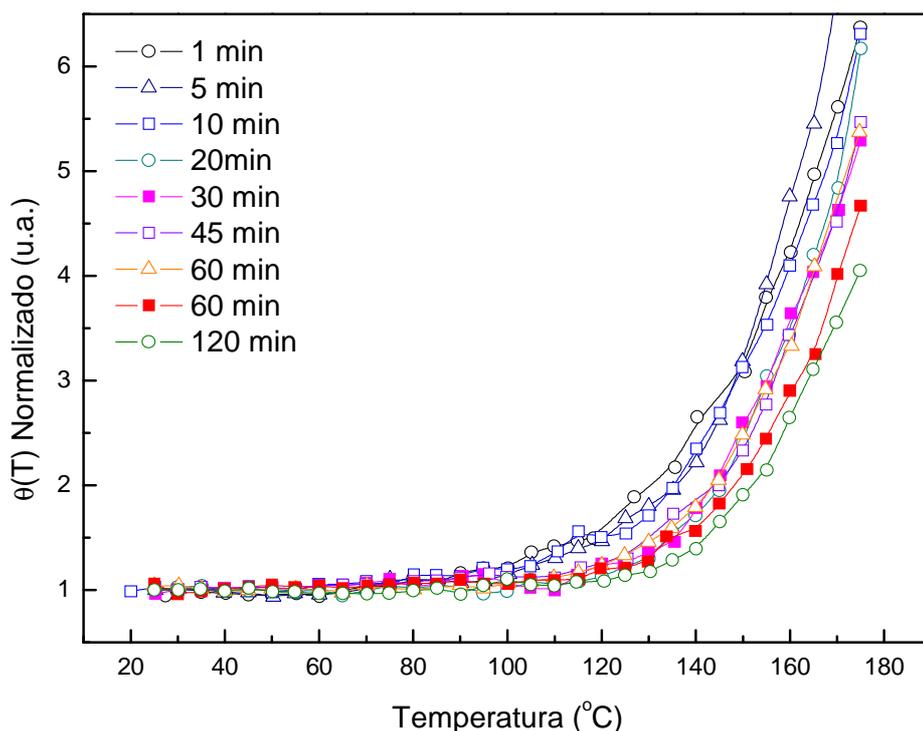


Figura III.52: Valores de  $\theta(T)$  das amostras de diferentes intervalos de tempo de reação.

As curvas de  $\theta(T)$  normalizados apresentaram comportamentos um pouco diferentes daqueles das amostras obtidas do óleo de girassol. Neste lote as temperaturas *onset* são um pouco mais baixas. O ajuste linear foi realizado com a segunda reta passando entre os pontos de  $\theta(T)$  em 2,5 e 3,5, respectivamente. A Figura III.53 mostra a curva de oxidação da amostra de 60 minutos.

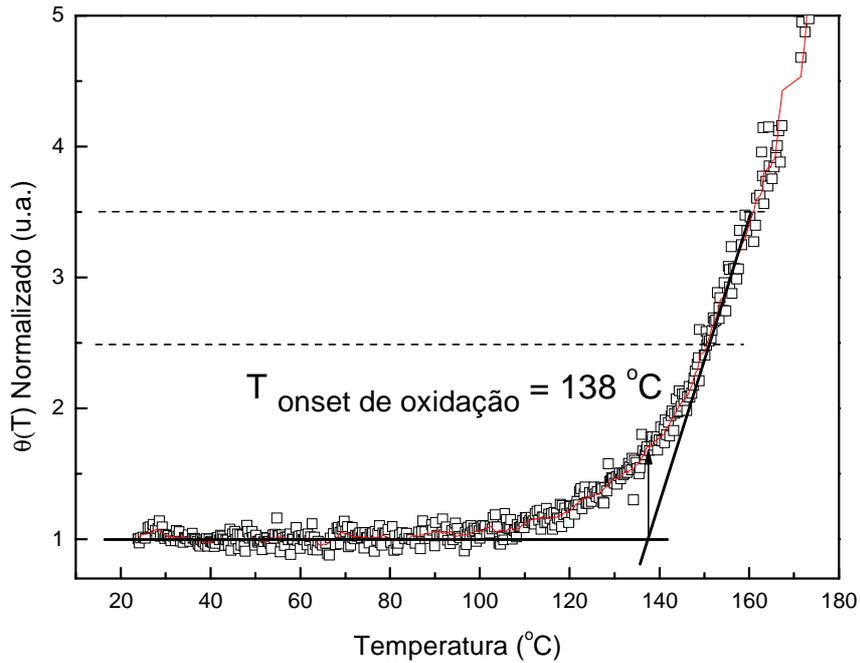


Figura III.53: Ajuste da temperatura onset da amostra de 60 min de reação, do lote S1.

As curvas de  $\theta(T)$  das medições de lente térmica para todas as amostras do lote S1 estão mostradas no Apêndice B. A Figura III.54 mostra o comportamento da temperatura onset de oxidação em relação ao tempo de reação de cada amostra.

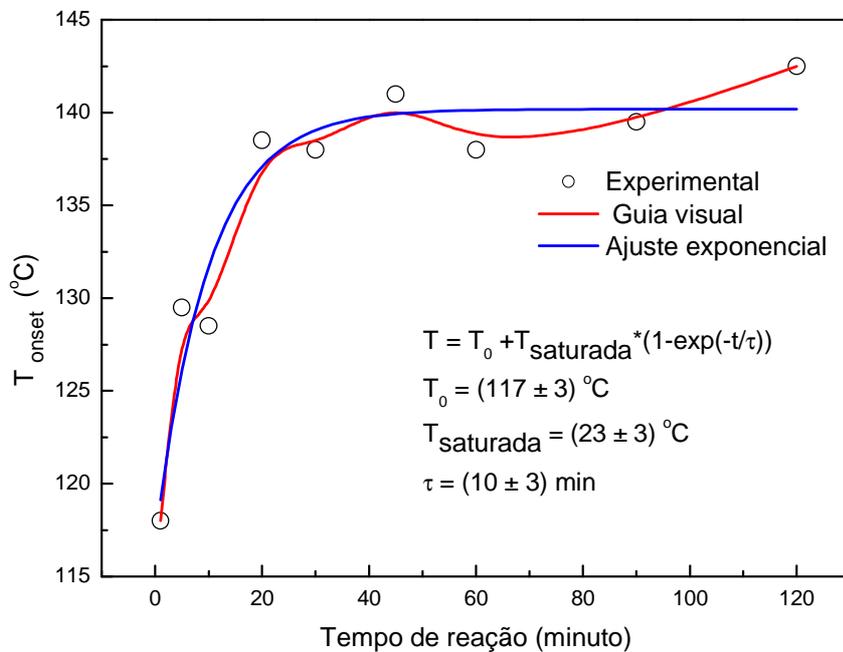


Figura III.54: Valores da temperatura onset de oxidação obtida por LT em função do tempo de reação, lote S1,.

O período de tempo,  $5\tau$ , para que os valores da temperatura *onset* fossem constantes, foi de 50 minutos. Esta curva mostra que a partir das medições de LT tem-se que as amostras obtidas do óleo de soja apresentam menor estabilidade oxidativa, com as temperaturas *onset* da ordem de 20 °C menores do que aquelas das amostras do óleo de girassol, dos lotes G1 e G2.

A Figura III.55 mostra as temperaturas nas quais  $D(T)$  tem decaimento acentuado em função do tempo de reação.

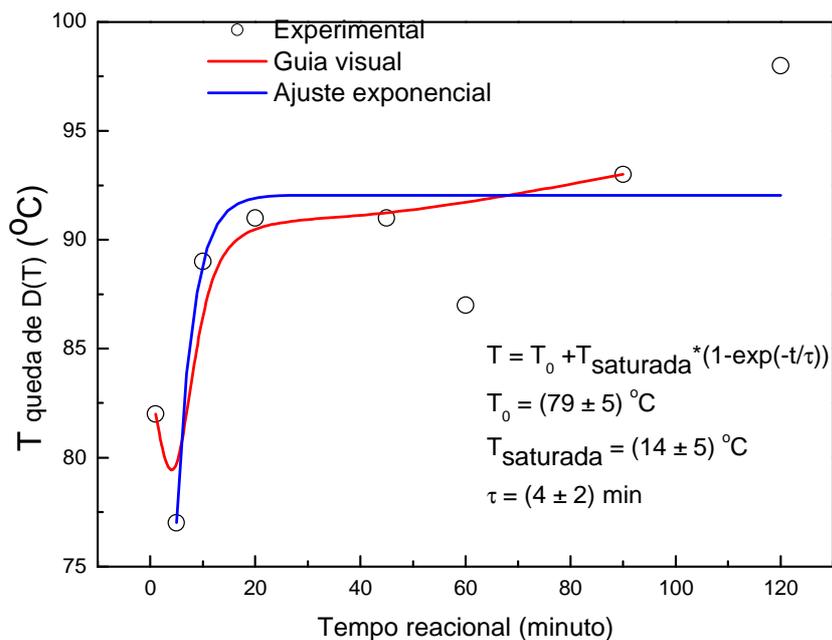


Figura III.55: : Temperaturas que  $D(T)$  decresce acentuadamente em função do tempo de reação, lote S1.

A duração necessária para se obter o valor constante ocorre em torno de 20 min, no entanto, foi excluída a amostra de 1 min para ser possível o ajuste exponencial.

As medições de DSC e de TG estão mostradas nas figuras III.56 e III.57, as quais foram realizadas na amostra de 120 minutos.

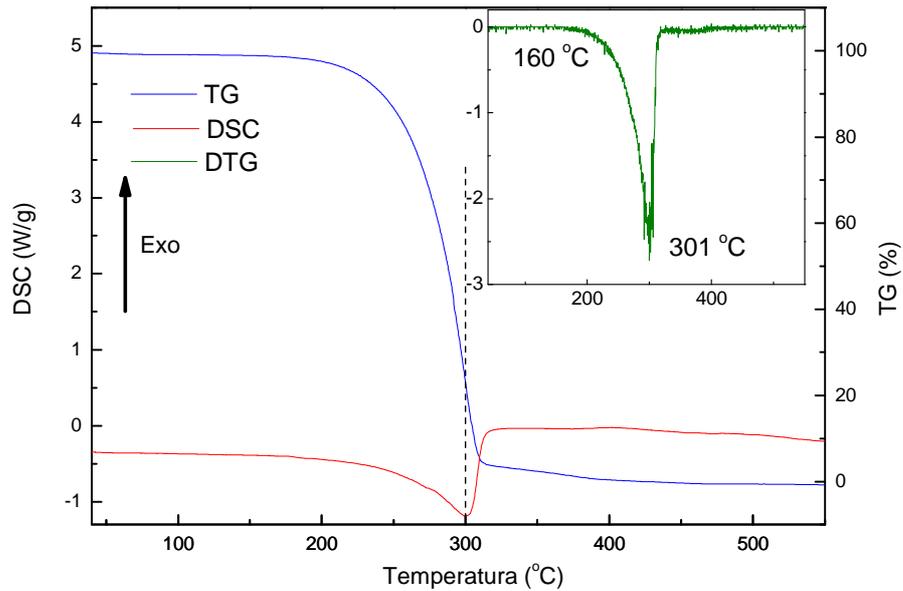


Figura III.56: DSC e TG em atmosfera de  $N_2$  para amostra de 120 min, lote S1.

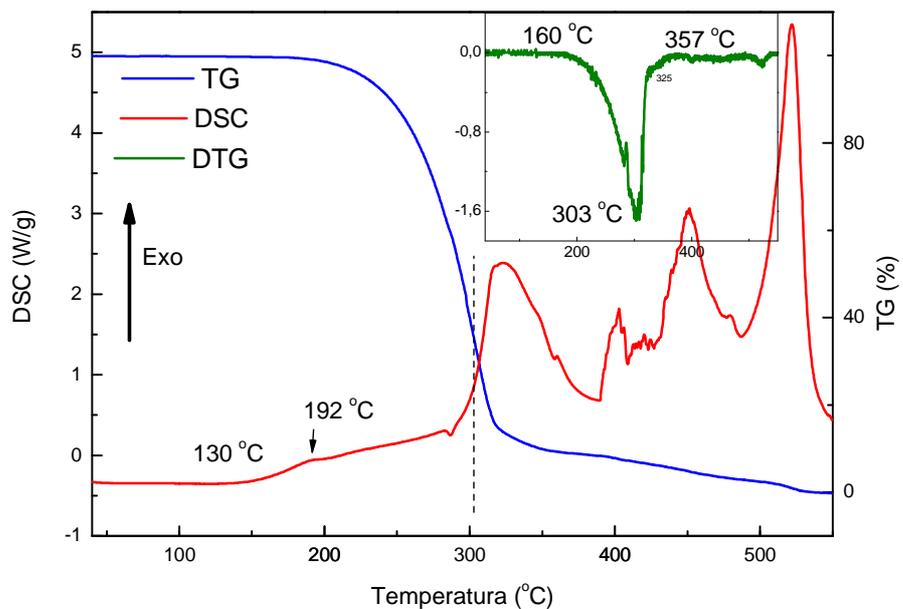


Figura III.57: DSC e TG da amostra de 120 min, lote S1.

Novamente na medição com a presença de oxigênio o primeiro processo exotérmico indica o início da oxidação da amostra. A volatilização se iniciou por volta de 160 °C, 40 graus acima da observada para a amostra obtida do óleo de girassol, do lote G2.

No presente caso a oxidação não é demonstrada por um pico, mas sim por um degrau, ao contrário dos lotes anteriores analisados. Isto ocorre porque o processo endotérmico se inicia em temperaturas mais altas e mais distantes da oxidação. Assim, sem a influência deste só há o processo oxidativo, que é exotérmico.

A Figura III.58 mostra os dados de DSC para as várias amostras.

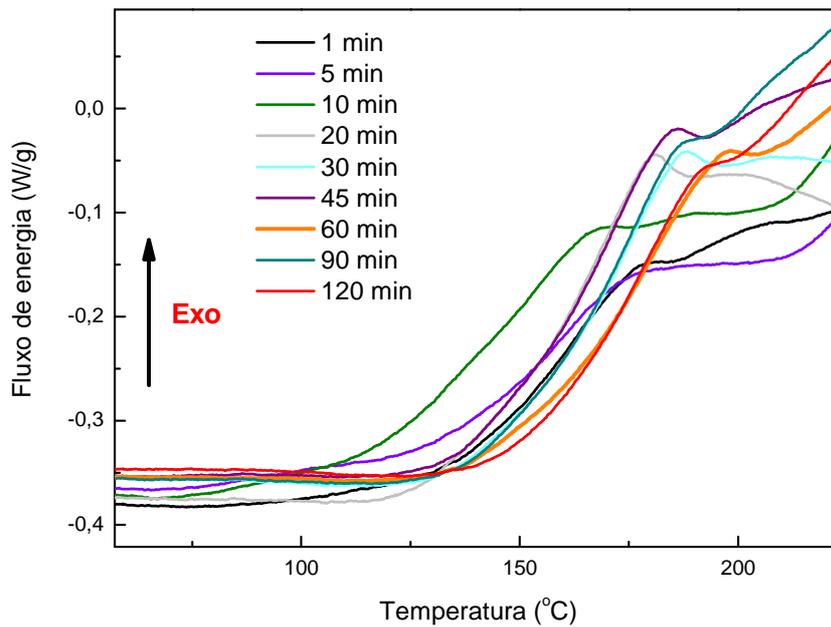


Figura III.58: Primeiro pico de DSC em atmosfera de ar sintético para as amostras de diferentes períodos de tempo de reação, lote S1.

Nota-se que o formato e a amplitude do aumento do fluxo de energia são diferentes, assim como as temperaturas em que se inicia a oxidação. Em algumas amostras parece haver dois processos exotérmicos superpostos, como mostra a Figura III.59.

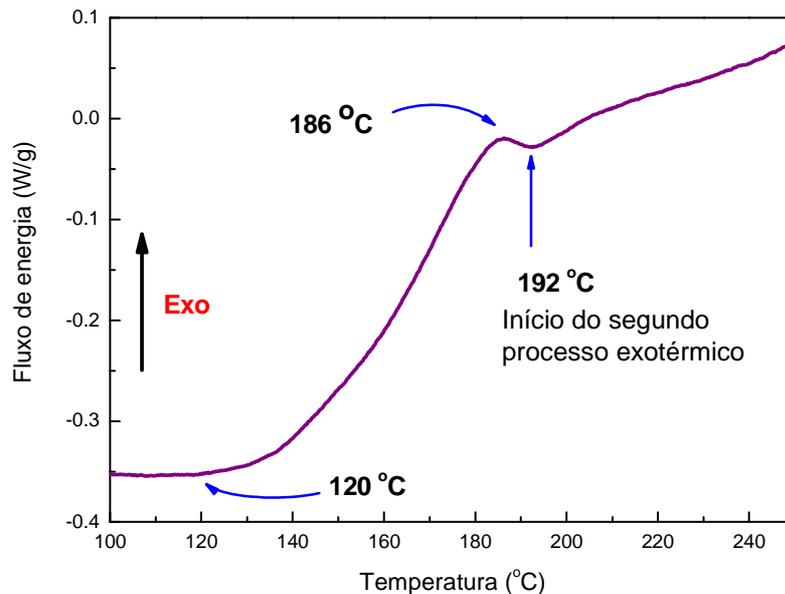


Figura III.59: Processo exotérmico referente à oxidação da amostra de 45 min, obtido por DSC.

Calculando-se a temperatura *onset* de oxidação para todas as amostras, obtém-se a Figura III.60.

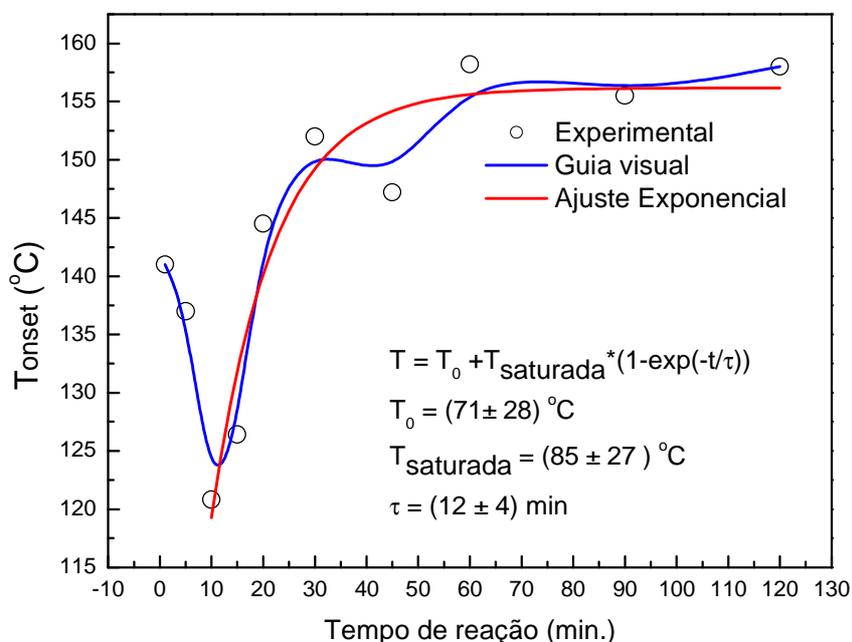


Figura III.60: Temperatura *onset* de oxidação medida por DSC em função do tempo de reação, lote S1.

A temperatura *onset* de oxidação obtida pela técnica DSC novamente apresenta um comportamento similar aos dados da LT, porém, com tempo de saturação um pouco mais alto, em torno de 60 minutos contra 50 da LT. Esse acréscimo no  $\tau$  do DSC se deve ao fato de as primeiras amostras não obedecerem à curva que descreve o comportamento das demais amostras.

Nestas amostras foi realizada outra de análise dos dados de DSC, feito com o objetivo de encontrar um melhor modo de examinar os resultados. Foi medido o fluxo de energia no ponto máximo do primeiro pico da oxidação. A Figura III.61 mostra os resultados.

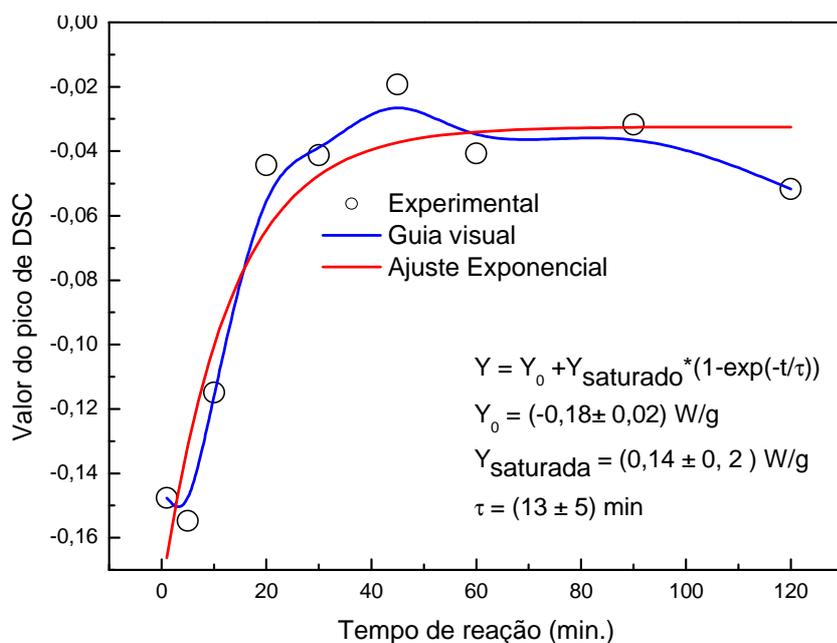


Figura III.61: Fluxo de energia no ponto de máximo do primeiro processo exotérmico da curva de DSC.

Neste caso os dados das duas primeiras amostras seguem o comportamento da curva em função do tempo. Os dados de DSC das amostras de 1 e de 5 min mostram menor estabilidade oxidativa em relação às outras.

O período de tempo para a saturação dos valores de pico de DSC, por meio do ajuste exponencial em torno de 65 minutos.

Simultaneamente ao DSC foram obtidas as curvas termogravimétricas, mostradas na Figura III.62.

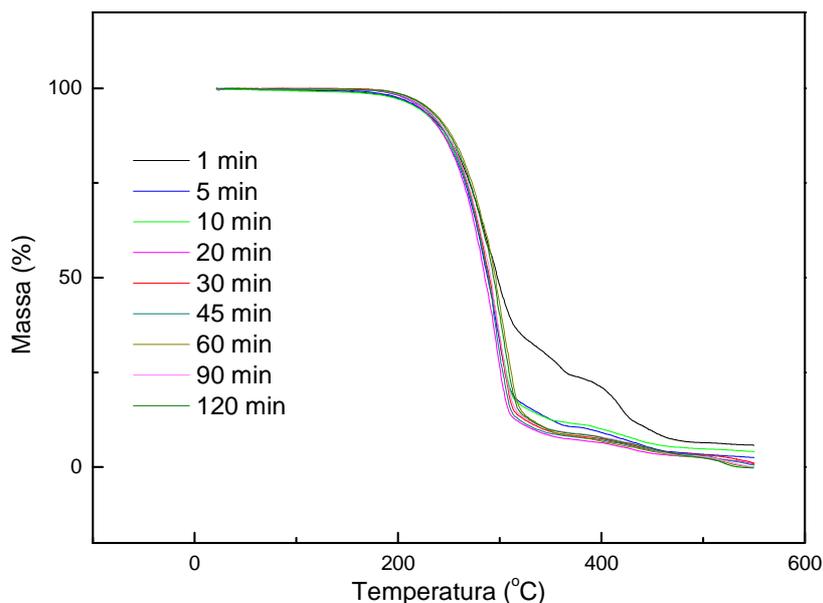


Figura III.62: TG das amostras para diferentes intervalos de tempo de reação, lote S1.

Observa-se que a amostra de 1 min novamente se distingue das demais. A amostra inicia a perda de massa praticamente como as outras, mas com menor variação de massa, pois inicia a segunda etapa em temperatura mais baixa, em torno de 300 °C.

Na Figura III.63 mostra-se a variação da massa das amostras no intervalo entre 40 e 350 °C.

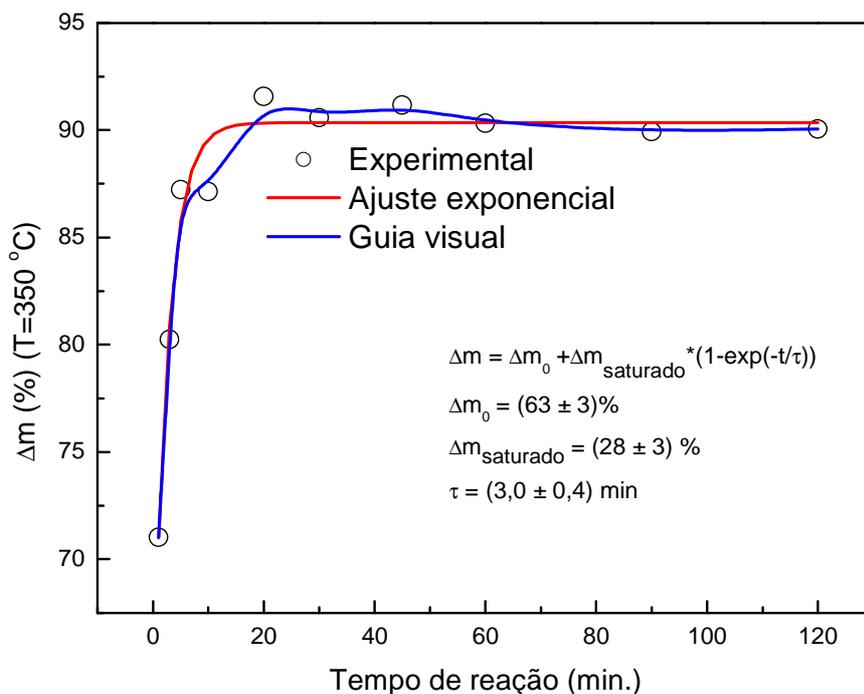


Figura III.63: Variação da massa em função do tempo de reação obtida durante aquecimento das amostras entre 40 e 350 °C, do lote S1.

Como esperado, a amostra de 1 min teve perda de massa menor neste intervalo de temperatura, da ordem de 70%. Após aproximadamente 15 min de reação todas as amostras praticamente perdem a mesma quantidade de massa, por volta de 90%. Esta curva concorda com a obtida da mesma medição realizada no lote G2, sugerindo mais uma vez que ocorre variação de composição das amostras à medida que o tempo de reação de transesterificação aumenta.

Como mencionando anteriormente, a difusividade térmica é um parâmetro que pode apresentar mudança quando medida em materiais com diferentes composições. A Figura III.64 mostra os valores desse parâmetro medido na temperatura ambiente, para as amostras do lote S1.

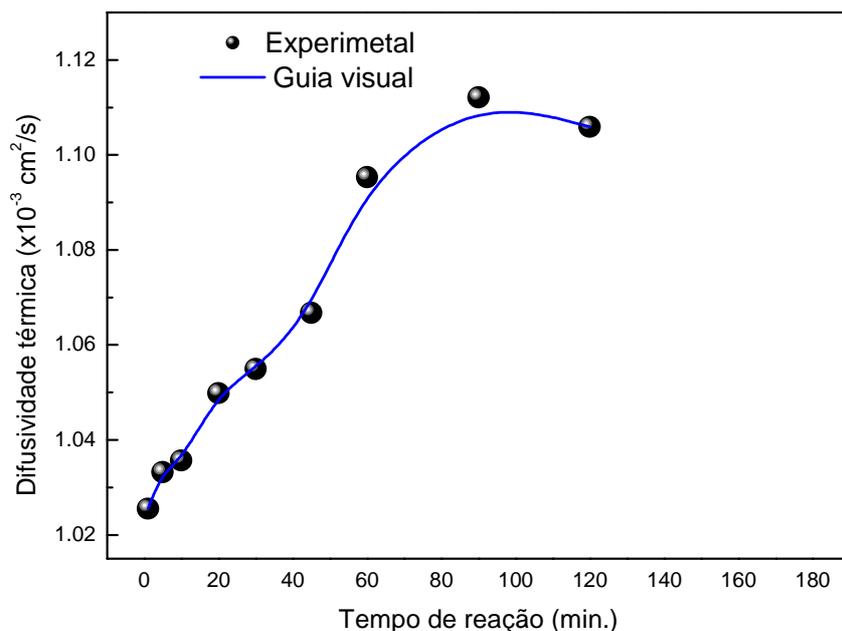


Figura III.64: Difusividade térmica obtida na temperatura ambiente em função do tempo de reação, lote S1.

A difusividade térmica não apresenta o mesmo comportamento das temperaturas *onset* de LT e DSC e também de TG. No entanto, nota-se um crescimento com o tempo de reação, sem apresentar uma região de saturação bem definida.

A Figura III.65 mostra os espectros no infravermelho para algumas amostras de soja do lote S1.

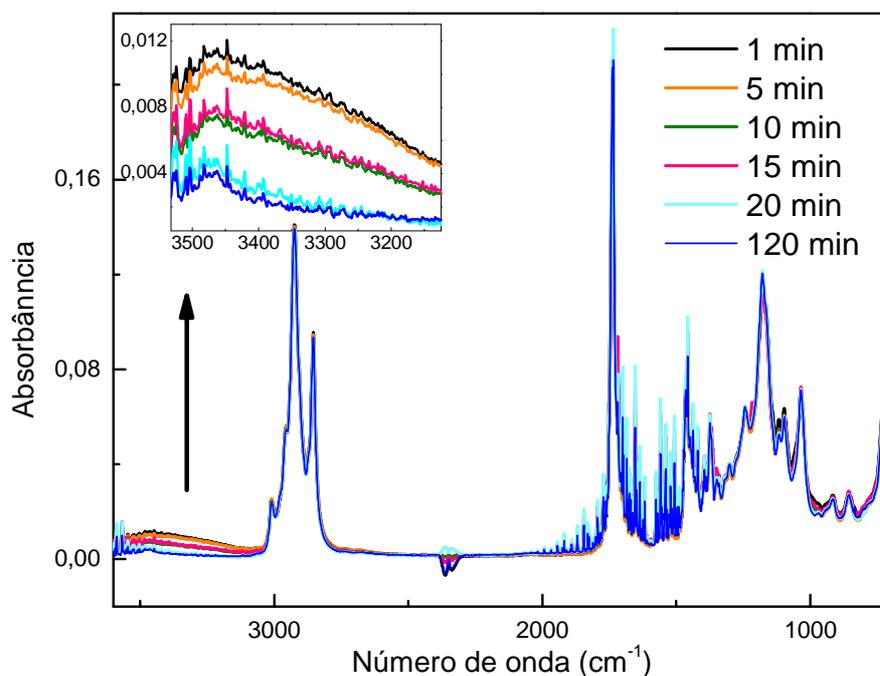


Figura III.65: FTIR das amostras de diferentes períodos de tempo de reação.

Na região espectral próxima de  $3400\text{ cm}^{-1}$  há maior absorbância das amostras com menor tempo de reação. Isto também foi observado para o lote no lote G2 para as amostras obtidas do óleo de girassol, e sugerem mais uma vez a presença de mono- e de diglicerídeos nas primeiras amostras da reação. Estes seriam, então, os responsáveis pelas variações dos parâmetros analisados em função do tempo de reação, obtidos destes resultados.

Cada óleo pode apresentar comportamento diferente, função de sua composição e propriedades, como observada na comparação dos resultados obtidos para o óleo de girassol e óleo de soja.

Com os dados deste lote confirmando o que foi observado nos lotes anteriores, pode-se reafirmar que a LT se mostrou uma nova ferramenta que poderá ser utilizada para o estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel, assim como para a detecção de compostos intermediários da reação. Estes podem ser úteis para o processo de certificação deste importante biocombustível.

## Capítulo IV

### Conclusões

Em conclusão, os resultados desse trabalho mostraram que a espectroscopia de lente térmica é uma técnica promissora para a avaliação da estabilidade oxidativa e a presença de compostos intermediários ou impurezas da reação de transesterificação para se obter biodiesel. Os resultados obtidos com esta técnica foram comparados e/ou complementados com aqueles de medições de DSC, DTSC, FTIR e fotoacústica na região do UV-VIS, com boa concordância quando passíveis de comparação.

A difusividade térmica das amostras medida na temperatura ambiente apresentou valores que aumentaram em função do tempo de reação, o que pode ser atribuído ao tamanho molecular dos complexos resultantes da transesterificação, indicando que este parâmetro pode evidenciar a presença de compostos intermediários resultantes da ruptura incompleta das moléculas dos ácidos graxos. Além disso, o pico na região de 110 °C de  $\theta(T)$  indica a presença de impureza no biodiesel, mais provavelmente da glicerina.

Os resultados mostram que os valores crescentes do sinal de lente térmica em função da temperatura sugerem possíveis mudanças estruturais das moléculas em razão do processo de oxidação acelerada. A avaliação da estabilidade oxidativa via LT realizada nas amostras de diferentes períodos de tempo de reação mostrou um comportamento similar à conversão de óleo em biodiesel. A proporção de mono- e diglicerídeos foi aparentemente o fator determinante da variação de resistência à degradação em função do tempo de reação das amostras.

O comportamento da difusividade térmica em função da temperatura indica também que esta variável pode sofrer mudanças rápidas em determinadas temperaturas durante o aquecimento. Os resultados sugerem que isto pode estar relacionado com o processo de quebra das moléculas. Este efeito não foi detectado nas medições de DSC, provavelmente, devido à necessária alta taxa de aquecimento que se deve usar neste método calorimétrico. A variação da concentração dos compostos intermediários durante o processo de produção das amostras pode ser responsável pela variação da temperatura em que  $D(T)$  apresenta diminuição acentuada em função do tempo de reação.

Finalmente, os resultados deste trabalho mostraram que a técnica de lente térmica fornece, de forma quantitativa, os valores das propriedades ópticas e térmicas das amostras de biodiesel, que podem ser úteis no processo de certificação de conformidade deste biocombustível importante.

As análises do comportamento de  $\theta(T)$  para a determinação da temperatura *onset* de oxidação e da temperatura que  $D(T)$  diminui acentuadamente foram todas realizadas de forma qualitativa. Entre as perspectivas de estudos futuros está o desenvolvimento de modelos matemáticos para se realizar estes ajustes de forma quantitativa.

## Referências

1. E.G. Shay. *Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities*. Biomass and Bioenergy, 4, 227-242 (1993)
2. E.J.S. Parente. *Biodiesel: Uma aventura tecnologia num país engraçado*, Fortaleza, Tecbio, 2003;
3. B.K. Barnwal, M.P. Sharma. *Prospect of biodiesel production from vegetable oils in India*. Renewable & Sustainable Energy reviews, 9, 363-378 (2005);
4. L.C. Meher, D.V. Sagar, S.N. Naik. *Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review*. Renewable e sustainable energy reviews, 10, 248-268(2006);
5. A. Dermibas. *Biodiesel Fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey*. Energy conversion & Management, 44, 2093-2109 (2003);
6. G. Knothe, J.V. Gerpen, J. Krahl, L.P Ramos. *Manual do Biodiesel*. Editora Edgard Blucher Ltda. (2006);
7. J.V. Gerpen. *Biodiesel processing and production*. Fuel Processing Technology, 86, 1097-1107 (2005);
8. B. Freedman, E.H. Pryde and T.L. Mounts. *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 61, 1638-1643 (1984);
9. F. Ma, M.A. Hanna. *Biodiesel production: a review*. Bioresource Technology, 70, 1-15 (1999);
10. F.P. Fagundes, M. Costa, A.S. Silva, R.B. Garcia, C.R. Souto. *Avaliação de influência das variáveis de reacionais na produção de biodiesel*. Rio Oil e Gás Expo and Conference (2006);
11. Y.C. Sharma, B. Singh, S.N. Upadhyay. *Advancements in development and characterization of biodiesel: a review*. Fuel, 87, 2355-2373 (2008);
12. J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, J.R. Whinnery. *Long-Transient Effects, in Lasers With Inserted Liquids Samples*. J. Applied Physics, 36, 3-8 (1965);
13. J.R. Whinnery. *Laser Measurement of Optical Absorption in Liquids*. Accounts of Chemical Research, 7, 225-231 (1974);
14. M. L. BAESSO, J. SHEN, R.D. SNOOK. *Time-Resolved Thermal lens Measurement of Thermal Diffusivity of Soda Lime Glass*. Chem Phys Letters, Estados Unidos, 197, 255-258 (1992);

15. J. SHEN, M. L. BAESSO, R.D. SNOOK. *A 3D Model for CW Laser Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry and Time-Resolved Measurements of Thin Film Samples*. Journal of Applied Physics, Estados Unidos, 75, 3738-3748 (1994);
16. M.L. BAESSO, A.C. BENTO, A.A. ANDRADE, J.A. SAMPAIO, E. PECORARO, L.A.O. NUNES, T. CATUNDA, S. GAMA. *Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids*. Physical Review B, Estados Unidos, 57,, 10545-10549 (1998);
17. S.M. Lima, M.L. BAESSO, T. CATUNDA, A.C. HERNANDES. *Multi-wavelength thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of solids: application to Nd<sup>3+</sup> doped fluoride glass*. Applied Physics Letters, 78, 3220-3222 (2001);
18. M.L. BAESSO, J.A. SAMPAIO, T. CATUNDA, S. GAMA. *Fluorescence quantum efficiency of Er(3+) in low silica calcium aluminate glasses determined by mode-mismatched thermal lens spectrometry*. Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 1594-1602 (2005);
19. S.M. LIMA, L.H.C. ANDRADE, F. Pedrochi, R. COSTANTINO, A. MEDINA NETO, A.C. BENTO, M.L. BAESSO. *Evaluation of the thermal diffusivity of vegetable oils during frying by Thermal Lens Spectrometry*. European Physical Journal - Special Topics, 153, 531-534 (2008);
20. A.S. FONTES, A.C. BENTO, M.L. BAESSO, L.C.M. MIRANDA. *Thermal lens and pH measurements in pure and adulterated brewed coffee*. Instrumentation Science And Technology, 34, 163-181 (2006);
21. M.L. Besso, A.C. Bento, A. Medina Neto, J.R.D. Pereira, T.A.S. Albuquerque, P.R.B. Pedreira. *Time resolved thermal lens in edible oils*. Review of Scientific Instruments, 74, 694-696 (2003);
22. F. Sato. *Estudo da bebida do café utilizando a Espectroscopia de Lente Térmica e a Interferometria Óptica*. Dissertação. Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá (2005);
23. Pereira, J.R.D., *Espectroscopia de LT: propriedades térmicas de cristais líquidos*. Tese de mestrado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (1997);
24. R. Constantino. *Aplicação de Espectroscopia de lente térmica e de técnicas convencionais no estudo do biodiesel de mamona em função da temperatura*. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física da UEM, Maringá, PR (2006);

25. Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999 da Agência Nacional da Vigilância Sanitária (ANVISA);
26. M.V. Marques, C.F.G. da Silva, F.F. Naciuk, L.A.M. Fontoura. *A Química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel*. Revista Analytica, fevereiro/março de 2008, nº 33, pp. 72-87 ([http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/artigos\\_pdf/33/art07.pdf](http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/artigos_pdf/33/art07.pdf)) página visualizada em 31/03/09;
27. RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008;
28. S.L. Dmytryshyn, A.K. Dalai, S.T. Chaudhari, H.K. Reaney. Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties. *Biosource technology*, 92, 55-64 (2004);
29. NBR 6294 Óleos lubrificantes e aditivos – *Determinação de cinza sulfatada*;
30. A.K. Agarwal. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33,233-271 (2007);
31. J.V. Visentainer, M.R.B. Franco. *Ácidos Graxos em Óleos e Gorduras: Identificação e Quantificação*. Editora Varela, São Paulo, 120p. (2006);
32. S.S. Lin, *Fats and oils oxidation*. Ln: WAN, P.J. (Ed.). Introduction to fats and oils technology. Champaign, cap12, 211-231 (1991);
33. A.W. Schwab, M.O. Bagby, B. Freedman. *Preparation and properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils*. *Fuel*, 66, 1372-1378(1987);
34. G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil. *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts system*. *Bioesource Technology*, 92, 297-305 (2004);
35. R. Rinaldi, C. Garcia, L.L. Marciniuk, A.V. Rossi, U. Schuchardt. *Síntese de Biodiesel: uma proposta contextualizada para laboratório de Química Geral*. *Química Nova*, 30, 5, 1374 – 1380 (2007);
36. G.B. Bradshaw, W.C. Meuly. *Preparation of detergents*. U.S. Patent, 2,360,844 (1944);
37. R. O. Feuge, A. T. Gros. *Modification of vegetable oils*. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, 26, 97-102 (1949);
38. J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, J.J. Rodriguez, A. Trajedor. Biodiesel fuel from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy Fuels*, 16, 443-450 (2002);
39. R.A. Ferrari, V.S. Oliveira, A. Scabio. *Oxidative stability from soybean oil fatty acid ethyl esters*. *Scientia Agrícola*, 62, 291-295 (2005);

40. A.A.F. Almeida. *Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas*. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba em João Pessoa (2007);
41. A.C. Matheaus, G.D. Neely, T.W. Ryan III, R.A. Sobostowski, C.H. Hobbs, G.W., Passavant e T.J. Bond, EPA HIDEWG Program – Engine Test Results. SAE Paper 2001-01-1858, also in Diesel and Gasoline Performace and Additives (SAE Special Publication SP-1551), 2001;
42. F.A.M. Silva, M.F.M. Borges, M.A. Ferreira. *Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante*. Química Nova, 22 (1), 94-103, 1999;
43. R.A. Candeia. *Biodiesel de Soja: síntese, degradação e misturas binárias*. Tese de doutorado apresentada ao Progama de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, PB, 2008;
44. F.A.M Silva, M.F.M. Borges, M.A. Ferreira. *Methods the evaluation of degree of lipid oxidation and the antioxidant activity*. Química nova, 22, 94-103 (1999);
45. N.A. dos Santos. *Propriedades termo-oxidativas e de fluxo do biodiesel de babaçu*. Dissertação de mestrado apresentada ao Progama de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, PB, 2008;
46. *The new 873 Biodiesel Rancimat: Determination the oxidation stability of biodiesel according to EM 14112*. Metrohm Informtation, Ed. 1, 13-16 (2007); ([http://www.metrohm.ru/company/metrohminfo/2007/pdf-e/mi\\_1\\_2007e\\_05.pdf](http://www.metrohm.ru/company/metrohminfo/2007/pdf-e/mi_1_2007e_05.pdf))  
página visualizada em 15/11/2008
47. A. Bouaid, M. Martinez, J. Aracil. *Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils*. Fuel, 86, 2596-2602 (2007);
48. F.A.M. Silva, M.F.M. Borges, M.A. Ferreira. *Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidatne*. Química nova, 22, 94-103 (1999);
49. A. Raemy, I. Frolicher, J. Loeliger. *Oxidation of lipios studied by isothermal heat flux calorimetry*. Thermochemica Acta, 114, 159-164 (1987);
50. R.O. Dunn. *Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel)*. Fuel Processing Technology, 86, 1071-1085 (2005);
51. M.M. Conceição, V.J. Fernandes Jr., A.S. Araújo, M.F. Farias, I.M.G. Santos, A.G. Souza. *Thermal and oxidative degradation of castor oil biodiesel*. Energy & Fuels, 21, 1522-1527 (2007);

52. J.C. O. Santos. *Estudo termoanalítico e cinético da degradação térmica de óleos lubrificantes automotivos*. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Tese de Doutorado, 2004;
53. M.E.S. Mirghani, Y.B. Che Man, S. Jinap, B.S. Baharin, and J. Bakar. *FTIR Spectroscopic determination of soap in refined vegetable oils*. JAOCS, 19, 111-116 (2002);
54. S.M. Lima, T. Izida, M.S. Figueiredo, L.H.C. Andrade, P.V. Del Ré, N. Jorge, E. Buba, and F. Aristone. *Analyses of biodiesel and frying vegetable oils by means FTIR photoacoustic spectroscopy*. The European Physical Journal, 153, 535-537 (2008);
55. M. A. Dubé, S. Zheng, D. D. McLean, and Morris Kates. *A comparison of attenuated total reflectance-FTIR Spectroscopy and GPC for monitoring biodiesel production*. JAOCS, 81, 599-603 (2004);
56. H. Imahara, E. Minami, S. Hari and S. Saka. *Thermal Stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol process*. The 2nd Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment (SEE 2006), 21-23 November 2006, Bangkok, Thailand.
57. P. Bondioli, A. Gasparoli, A. Lanzani, E. Fedeli, S. Veronese, M. Sala. *Storage stability of biodiesel*. AM. Soc. Agric. Eng.(ASAE), 72, 699-702 (1995);
58. J.C. Thompson, C.L. Peterson, D.L. Reece, S.M. Beck. *Two-year storage study with methyl and ethyl esters of repressed*. Trans ESAE, 41, 931-939 (1998);
59. T. Hoshino, Y. Iwata, H. Koseki. *Oxidation stability and risk and evaluation of biodiesel*. Thermal Science, 11, 87-100 (2007);
60. M.V.C. Gandolfi. *Estudo da síntese do biodiesel a partir do óleo de girassol refinado e etanol anidro*. Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Mestrado Engenharia química da UEM, Maringá, PR (2008);
61. J. Shen, R.D. Lowe, R.D. Snook. Chem. Phys., 165, 385 (1992);
62. P.R.B. Pedreira, L.R. Hirsh, J.R.D. Pereira, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, M.C. Rollemberg, M.Franco, J. Shen. *Real-time quantitative of photochemical reaction using thermal lens measurements: Theory and experiment*. Journal applied Physics, 100, 044906 (2006);
63. J.H. Rohling. *Lente Térmica diferencial: um novo método para a análise da transição vítrea de polímeros*. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física da UEM, Maringá, PR (2001);
64. A.R. Ferrari, W.L. Souza. *Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes*. Química Nova, 32, 106-111 (2009);

65. A.C. Sánchez-Gimeno, A.I. Negueruela, M. Benito, A. Vercet, R. Oria. *Some physical changes in Bajo Aragon extra virgin olive oil during the frying process*. Food Chemistry , 110, 654-658 (2008);
66. P.R.B. Pedreira. *Espectroscopia de Lente Térmica induzida por laser. Uma revisão*. Monografia apresentada para o exame de qualificação de Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Física na Universidade Estadual de Maringá (2003);
67. J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, J.R. Whinnery. Bull. Am. Phys. Soc. 9, 501 (1964);
68. K.E. Rieckhoff. Self-induced divergence of cw laser beams in liquids – a new nonlinear effect in the propagation of light. Applied physics letters, 9, 87-88 (1966);
69. C. Hu, J.R. Whinnery. *New thermo-optical measurement method and comparison with other methods*. Applied Optics, 12, 72-79 (1973);
70. M.E. Long, R.L. Swofford, A.C. Albrecht. Thermal lens technique: a new method of absorption spectroscopy. Science, 191, 183-184 (1976);
71. S.J. Sheldon, L.V. Knight, J.M. Thorne. Appl. Opt., 21, 1663 (1982);
72. Siegman, A. E., *Introduction to Lasers and Masers* (McGraw-Hill, New York, 1971), pp. 228-229;
73. Shen, J., *Theoretical Modeling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications*. Tese de doutoramento apresentada a University of Manchester – Inglaterra, (1993).
74. Pereira, J.R.D., *Espectroscopia de LT: propriedades térmicas de cristais líquidos*. Tese de mestrado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (1997);

## Apêndice A

### ***Modelo aberrante da Lente Térmica no modo descasado***

O efeito de lente térmica é um fenômeno que pode ser observado em materiais transparentes e ocorre quando a energia luminosa de um feixe laser incidente é parcialmente absorvida e transformada em energia térmica. Com o aumento da energia cinética das moléculas da amostra há variação de temperatura e conseqüentemente do índice de refração, ambos com dependência similar à distribuição espacial de energia do feixe laser incidente. Este processo faz com que a região excitada se comporte como uma lente para o feixe que passe através dela.

Utilizamos na Espectroscopia de Lente Térmica com lasers que tem perfil de intensidade gaussiano, modo TEM<sub>00</sub>. Na maioria dos materiais líquidos a formação do efeito resulta em divergência do feixe porque a região da amostra que é irradiada se expande variando a densidade de massa, o que ocorre com um gradiente radial semelhante ao perfil do laser de excitação. Como o índice de refração é proporcional à densidade, ele se apresenta com menor valor no centro da lente e aumenta em direção às bordas. Assim, o parâmetro  $dn/dT$  será negativo e o laser de prova apresentará divergência ao atravessar a amostra [66].

O primeiro relato da observação do efeito de lente térmica foi feito pelo físico brasileiro S. P. S. Porto e seus colaboradores, realizado a partir de experimentos feitos nos laboratórios da Bell Telephone [67]. O efeito foi observado por acidente quando eles estudavam o espalhamento Raman de líquidos puros colocados dentro da cavidade ressonante de um laser de He-Ne. Posteriormente, o efeito foi observado com a amostra posicionada fora da cavidade do laser, em arranjos que utilizam um ou dois feixes, denominados de feixes de excitação e de prova, respectivamente [68-70].

O primeiro modelo teórico de lente térmica foi denominado de modelo parabólico [12]. Esta denominação é referente à distribuição parabólica do índice de refração, pois é assumida pelos autores a formação de uma lente fina, sem espessura na direção de propagação do feixe. Após a observação de anéis de interferência induzidos durante a formação da lente térmica, Sheldon e colaboradores [71] descreveram a natureza aberrante da lente a partir do cálculo do deslocamento da fase da frente de onda do feixe prova. Este modelo é aplicável quando se utiliza arranjos experimentais com um feixe ou com dois feixes desde que tenham o mesmo diâmetro na amostra, denominado de modo casado.

O modelo de Shen e colaboradores [61], que será apresentado de forma concisa, é uma adaptação daquele proposto por Sheldon e colaboradores [71] e será utilizado na configuração descasada. A Figura A.1 mostra o esquema geométrico da formação de lente térmica no modo descasado.

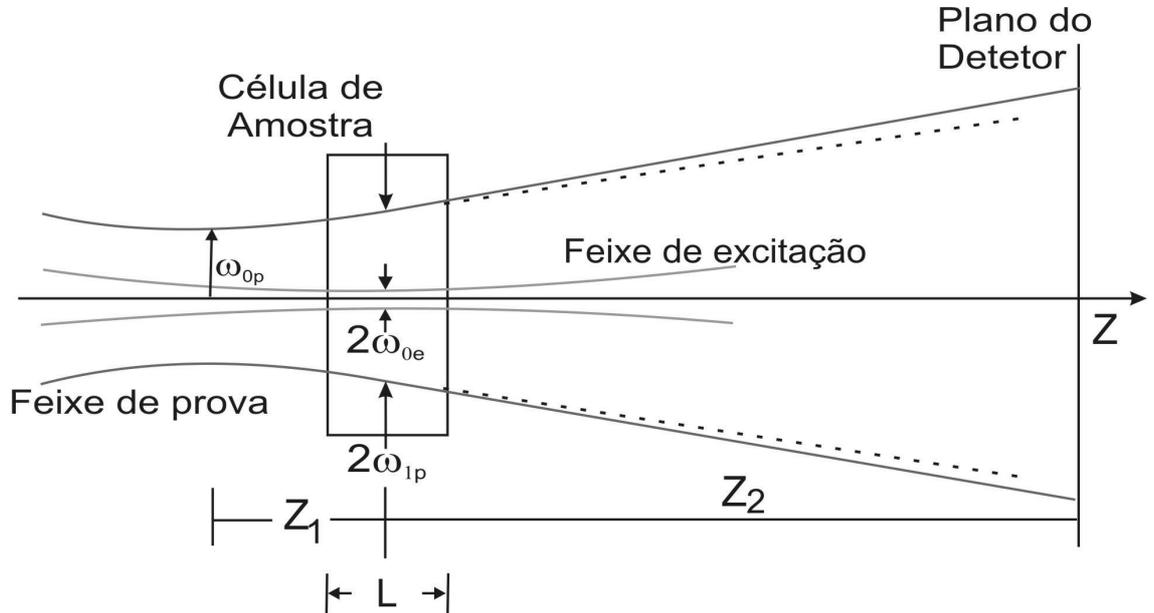


Figura A.1: Esquema da posição geométrica dos feixes em um experimento de LT na configuração descasada.

Toma-se a cintura do feixe de prova como a origem ao longo de Z. A amostra é colocada em  $Z_1$  e o detector a uma distância  $Z_1 + Z_2$ . Também temos:

- $\omega_{0e}$  é o raio da cintura do feixe da excitação,
- $\omega_{0p}$  é o raio da cintura do feixe de prova,
- $\omega_{1e}$  é o raio do feixe de excitação na amostra,
- $\omega_{1p}$  é o raio do feixe de prova na amostra.

As considerações que devem ser feitas nesse modelo são as seguintes:

- i. A espessura da amostra deve ser menor do que a distância confocal do laser de prova, para garantir que o diâmetro do feixe seja constante ao longo da espessura da amostra;
- ii. A dimensão radial da amostra deve ser maior do que o raio do feixe de excitação e de prova, para evitar efeitos de borda;
- iii. A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para evitar correntes de convecção no caso de amostras líquidas e distorção da LT no caso de amostras sólidas;
- iv. O parâmetro  $dn/dT$  não deve variar no interior da amostra durante a excitação com o laser;

- v. A potência do laser de prova deve ser pequena quando comparada à do laser de excitação a fim de evitar a formação de LT estacionária adicional.

### A.1 Determinação do gradiente de temperatura

A expressão para a variação de temperatura na amostra induzida pelo laser de excitação  $\Delta T(r,t)$  é uma função de  $r$ , distância radial a partir do eixo óptico, e do tempo, podendo ser encontrada resolvendo-se a equação de difusão de calor, dada por:

$$Q(r) = c_p \rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r,t)] - k \nabla^2 [\Delta T(r,t)] \quad \text{A.1}$$

em que  $Q(r)$  é a energia absorvida do feixe laser por volume unitário da amostra e  $c_p$ ,  $\rho$  e  $k$  são respectivamente o calor específico, a densidade e a condutividade térmica do material.

Temos as seguintes equações de contorno a serem obedecidas:

- $\Delta T(r, 0) = 0$  ( $r < \infty$ ), ou seja, não há mudança de temperatura na amostra antes do início da incidência do laser de excitação sobre ela;
- $\Delta T(\infty, t) = 0$  ( $t > 0$ ), ou seja, a variação de temperatura é nula nas extremidades da amostra não havendo transferência de energia para o meio externo.

Quando a luz atravessa a amostra sua intensidade sofre uma variação  $\Delta I$  que está relacionada a fonte de calor pela seguinte equação:

$$Q(r) = \frac{\Delta I(r)}{L} = I_0(r) A_e \quad \text{A.2}$$

em que  $A_e$  é o coeficiente de absorção óptica do feixe de excitação e “ $L$ ” a espessura da amostra.

Para um feixe Gaussiano a sua distribuição de intensidade é:

$$I_0(r) = \frac{2P_e}{\pi \omega_{0e}^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}\right) \quad \text{A.3}$$

Agora, substituindo A.2 e A.3 na equação A.1 pode-se encontrar uma expressão para  $\Delta T$  relacionada a uma função de Green. Conhecendo a solução desta função é possível encontrar uma nova equação da variação da temperatura gerada pela absorção da energia do laser de excitação, responsável pela formação da lente térmica [66]:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt' \quad A.4$$

Aqui temos  $t_c = \frac{\omega_{0e}^2 c \rho}{4\kappa} = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}$ , que é a constante de tempo térmica características.

Trata-se o calor com uma fonte cilíndrica com distribuição radial Gaussiana, com o eixo ao longo de Z, e a amostra como um meio infinito em relação ao raio do feixe de excitação.

## A.2 Deslocamento de fase do laser de prova

A distribuição do índice de refração devido ao gradiente de temperatura apresenta variação no espaço e no tempo e pode ser escrita pela expressão:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad A.5$$

Em que  $n_0$  é o índice de refração inicial, antes da incidência e absorção da energia do laser de excitação.

Considerando a teoria de difração de aberrações esféricas pelo princípio de Huygens, a amplitude da onda com fase complexa do feixe de prova de  $Z_1$  até o detector é [72]:

$$U_P(r, Z_1 + Z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} U_P(r, Z_1, t) \left( \frac{1 + \cos(2\alpha)}{2} \right) \frac{1}{|\vec{Z}_2 - \vec{r}|} \exp\left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} |\vec{Z}_2 - \vec{r}| \right] r dr d\theta \quad A.6$$

em que  $U_P(r, z_1, t)$  é a amplitude da fase complexa no plano de entrada, ou na saída da amostra, e  $U_P(r, z_1 + z_2, t)$  é a amplitude e fase do centro do feixe no plano onde se encontra o detector. A segunda parte da equação anterior é o fator de inclinação, a

terceira é a atenuação da onda após viajar  $|\bar{z}_2 - \bar{r}|$  e a última é a fase complexa da onda.

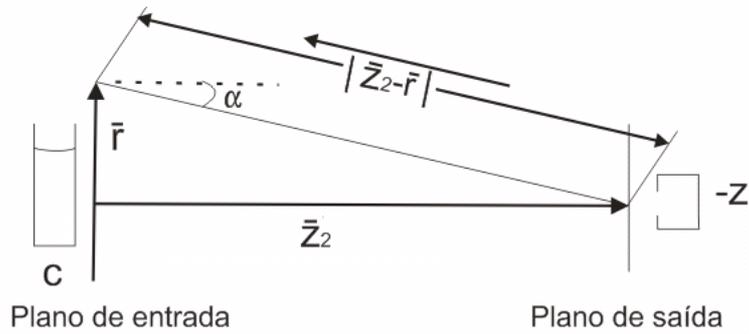


Figura A.2: Esquema experimental para o cálculo do campo elétrico no centro do detector.

São necessárias algumas simplificações. Como os feixes são colimados e extremamente estreitos, ou seja,  $r \ll z_2$ , e  $\alpha \ll 1$ , resulta que  $\cos(2\alpha) \approx 1$ , assim temos:

$$|\bar{z}_2 - \bar{r}| = Z_2 \quad \text{A.7}$$

$$\left( \frac{1 + \cos(2\alpha)}{2} \right) = 1 \quad \text{A.8}$$

Expandindo o expoente da equação exponencial A.6, ficamos com:

$$\frac{2\pi}{\lambda_p} |\bar{z}_2 - \bar{r}| = \frac{2\pi}{\lambda_p} \left( Z_2 + \frac{r^2}{2Z_2} \right) \quad \text{A.9}$$

O efeito de lente térmica é entendido como uma pequena perturbação na onda, na forma de um atraso de fase adicional da onda esférica inicial. As ondas esféricas emergem da amostra no plano de entrada levemente distorcidas, como mostra a Fig. A.3. Este deslocamento na fase é dado pela diferença de caminhos ópticos percorridos pelo feixe

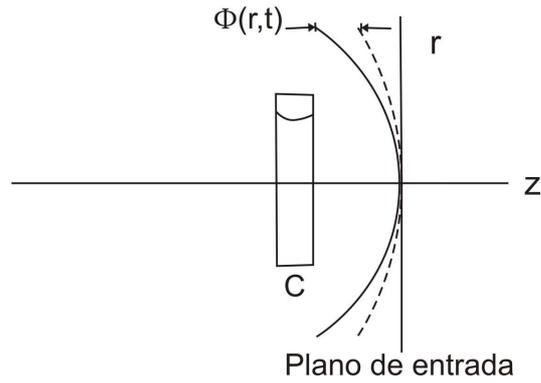


Figura A.3: Distribuição de fase no plano de entrada após atravessar a lente térmica.

A mudança de fase da frente de onda do feixe é dada por:

$$\Phi(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{dn}{dT} (\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)) \quad \text{A.10}$$

Substituindo a expressão de  $\Delta T$  (equação A.4):

$$\Phi(r,t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1+2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad \text{A.11}$$

$$\text{sendo } \theta = -\frac{P_e AL (dn/dT)}{\kappa \lambda_p} \quad \text{A.12}$$

$$\text{e } \kappa = D\rho c \quad \text{A.13}$$

A amplitude complexa do campo elétrico de um feixe Gaussiano  $TEM_{00}$  incidente na amostra pode ser escrita como [71]:

$$U_P(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_P}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1P}} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1P}^2}\right) \exp\left[-i\frac{2\pi}{\lambda_p}\left(Z_1 + \frac{r^2}{2R_{1P}}\right)\right] \quad \text{A.14}$$

em que  $P_P$  e  $R_{1P}$  são a potência total depositada e o raio da curvatura do feixe de prova em  $Z_1$ , que é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra.

O feixe de prova sofre um deslocamento de fase  $\Phi(r,t)$  imediatamente ao atravessar a amostra, então ao passar pela lente a amplitude do feixe é:

$$U_p(r, Z_1, t) = B \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right) \exp\left[-i\left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi(r, t)\right)\right] \quad \text{A.15}$$

Com

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1\right) \quad \text{A.16}$$

### A.3 Propagação do feixe de prova

O feixe de prova passa através da amostra e se propaga até o plano do detector, podendo ser tratado como um fenômeno de difração de Fresnel. Tendo em vista o alto grau de dificuldade exigido pela teoria de difração, no desenvolvimento do modelo se considera somente o centro da mancha luminosa do feixe de prova no detector.

Assumimos que a potencia absorvida do feixe de prova é desprezível quando comparada com a do feixe de excitação, assim, fazendo algumas substituições e simplificações, reorganizando a equação A.6, ficamos com [66]:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp[-(1+iV)g] \exp(-i\Phi) dg \quad \text{A.17}$$

em que

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2 \Rightarrow dg = \frac{2r}{\omega_{1p}^2} dr \quad C = B \frac{i\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right)$$

$$V \approx V' = \frac{Z_1}{Z_c} \quad \text{A.18}$$

Em que  $Z_c$  é a distância confocal do feixe de prova.

Esta integral só tem solução analítica se consideramos  $\Phi \ll 1$  e expandimos a exponencial, como segue.

$$\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi \quad \text{A.19}$$

e a Eq. A.21 pode ser escrita da seguinte forma:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - i\Phi) \exp[-(1 + iV)g] g dg \quad \text{A.20}$$

Definindo:

$$m = \left( \frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad \text{A.21}$$

em que  $m$  é fator de descasamento entre os raios dos feixes de prova e de excitação. Assim, reescrevemos o deslocamento de fase do feixe de prova como:

$$\Phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad \text{A.22}$$

Substituindo A.22 em 20, efetuando a integração em  $g$  e em seguida em  $t$ , e sabendo que a intensidade do feixe é dada por:

$$I(t) = |U_1(r, Z_1 + Z_2, t)|^2 \quad \text{A.23}$$

Temos que a sua intensidade final  $I(t)$  do laser de prova no detector é dada por [66]:

$$I(t) = I(0) \left( 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{\left( (1 + 2m)^2 + V^2 \right) \left( \frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right)^2 \quad \text{A.24}$$

Esta é a expressão que descreve a evolução temporal do sinal de lente térmica no detector considerando que toda energia absorvida é convertida em calor pela amostra. Esta é a equação utilizada no ajuste dos dados experimentais de LT na configuração descasada, com  $\theta$  e  $t_c$  sendo os parâmetros ajustáveis e que estão relacionados com as propriedades ópticas e térmicas da amostra.

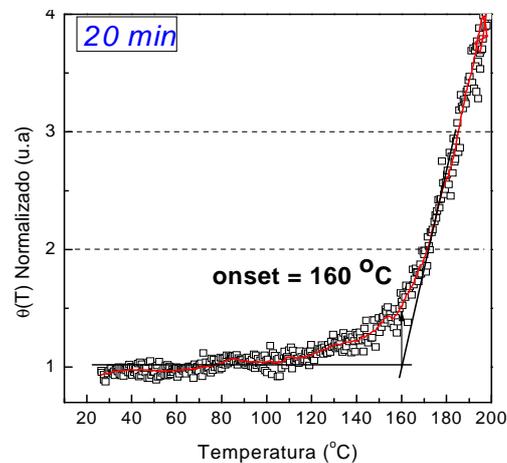
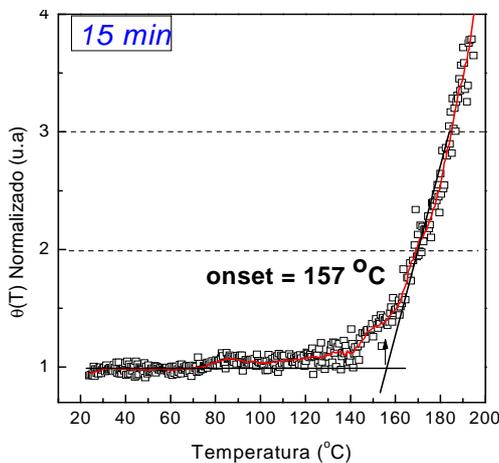
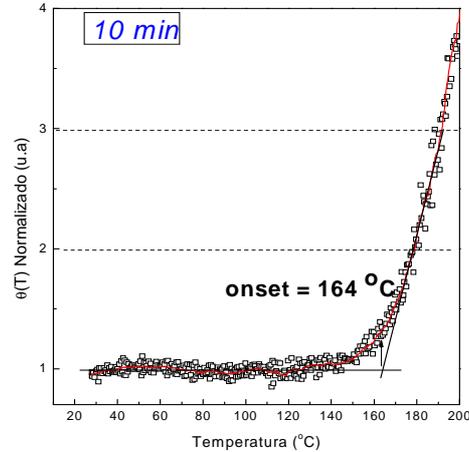
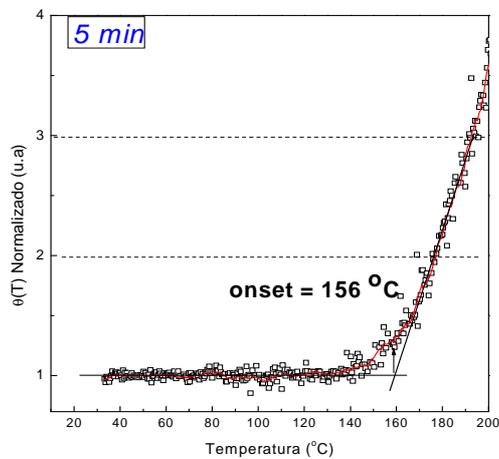
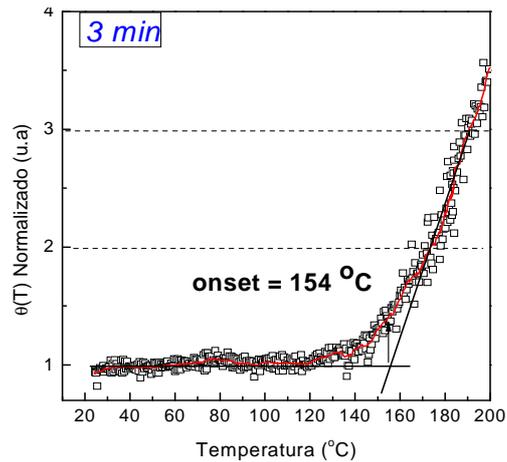
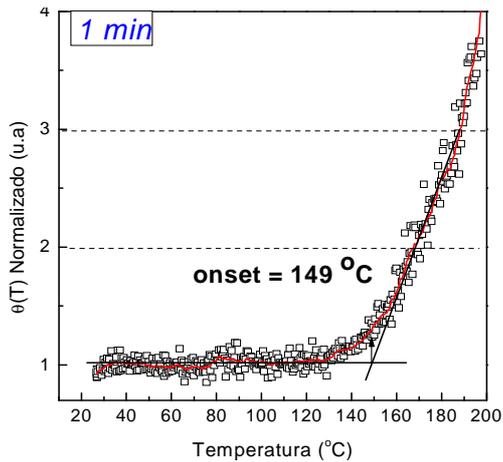
Para maiores detalhes do desenvolvimento do modelo teórico de lente térmica ver outros trabalhos sobre lente térmica, como a tese de doutorado de Shen e outras referências [66,73,74].

## Apêndice B

Ajustes das temperaturas *onset* de oxidação em  $\theta(T)$  e temperatura da diminuição acentuada de  $D(T)$  em função do intervalo de tempo de reação de transesterificação.

### B.1. Lote G1

#### B.1.1 Temperatura onset – $\theta(T)$



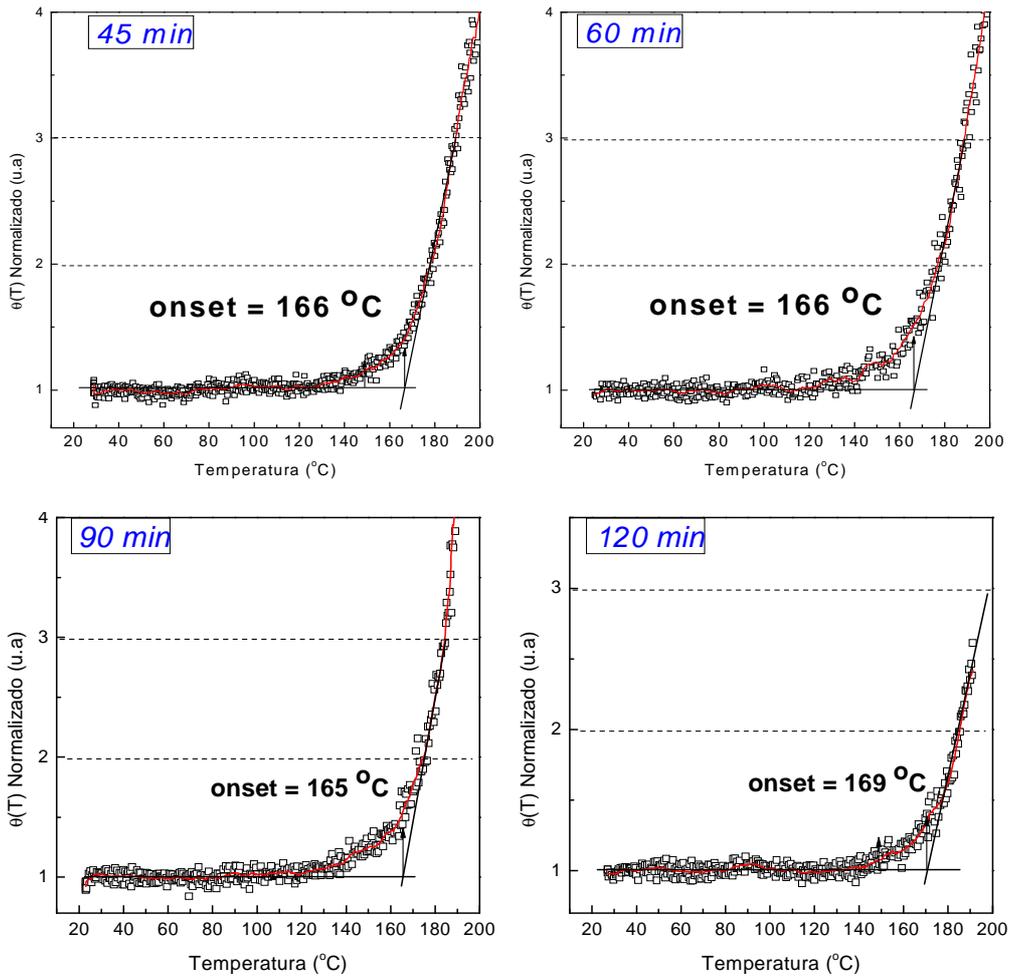
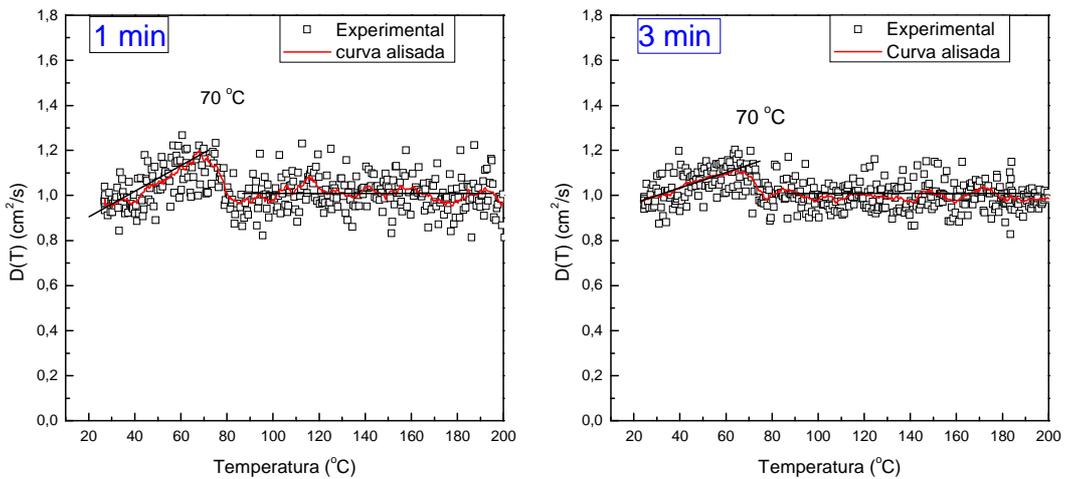


Figura B1: Temperatura onset de oxidação, lote G1.

### B.1.2 Temperatura de queda – D(T)



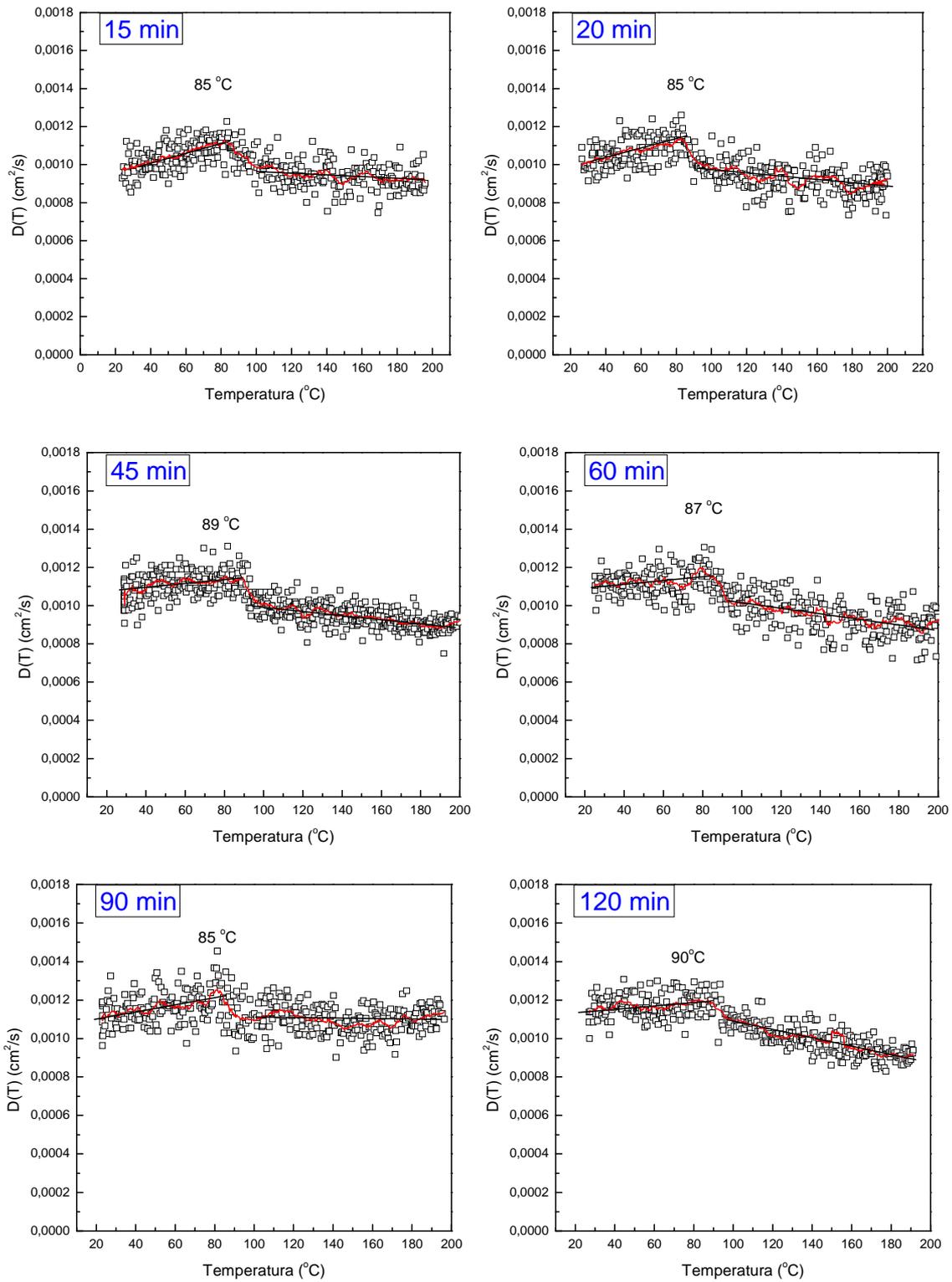
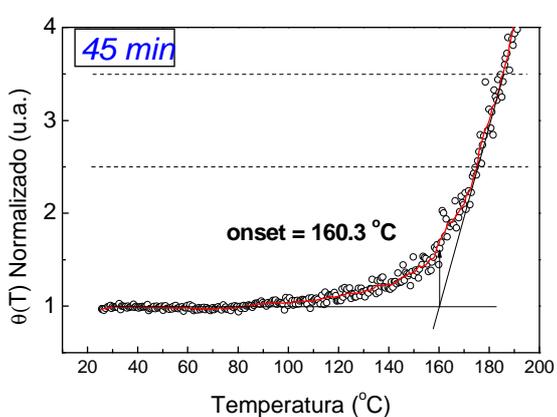
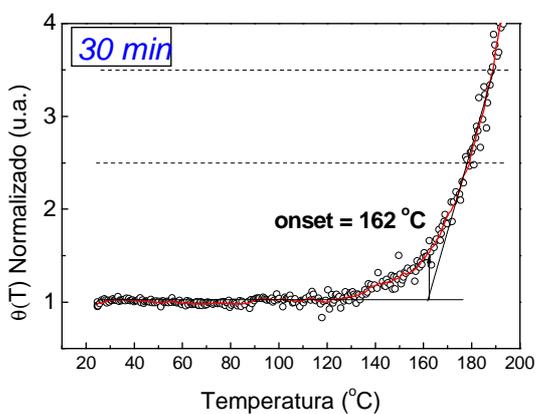
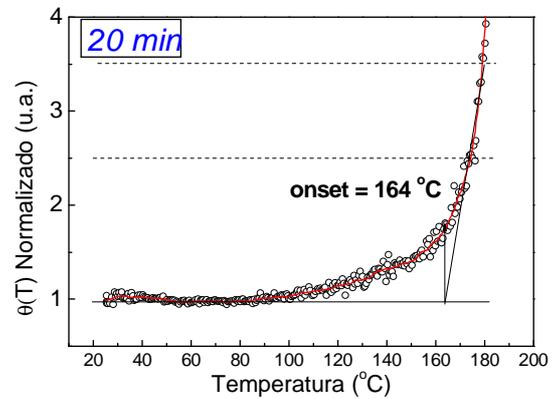
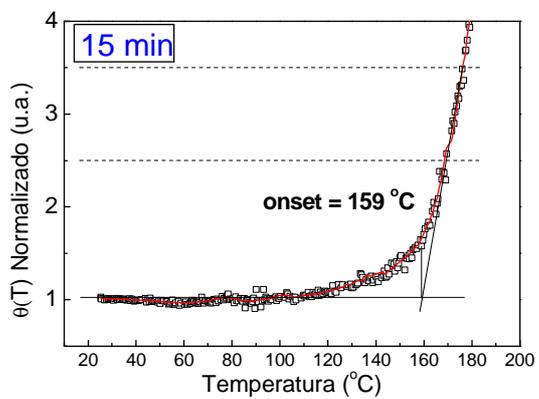
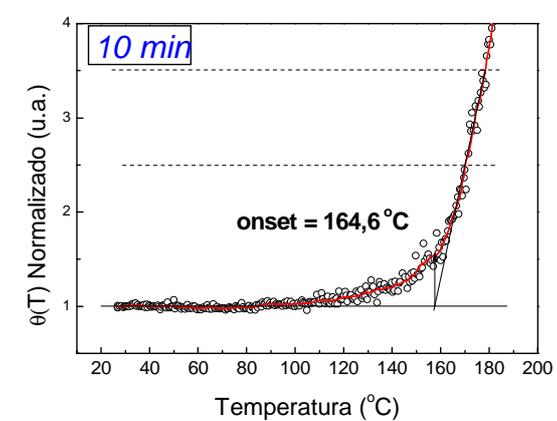
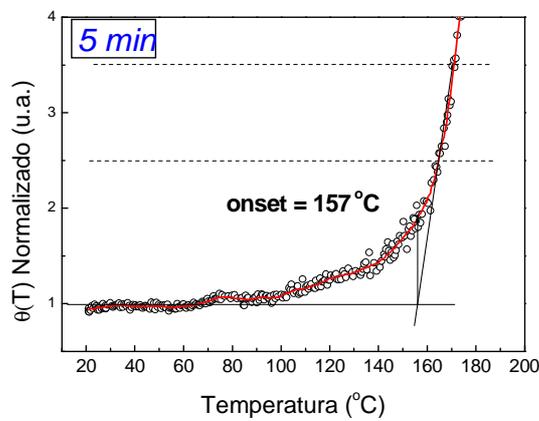
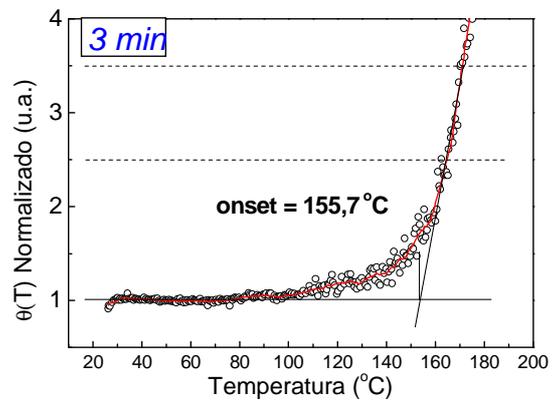
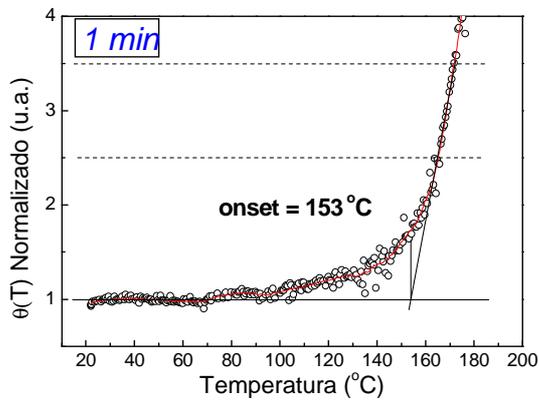


Figura B.2: Temperatura de queda de  $D(T)$ , lote G1.

## B.2. Lote G2

### B.2.1 Temperatura onset – $\theta(T)$



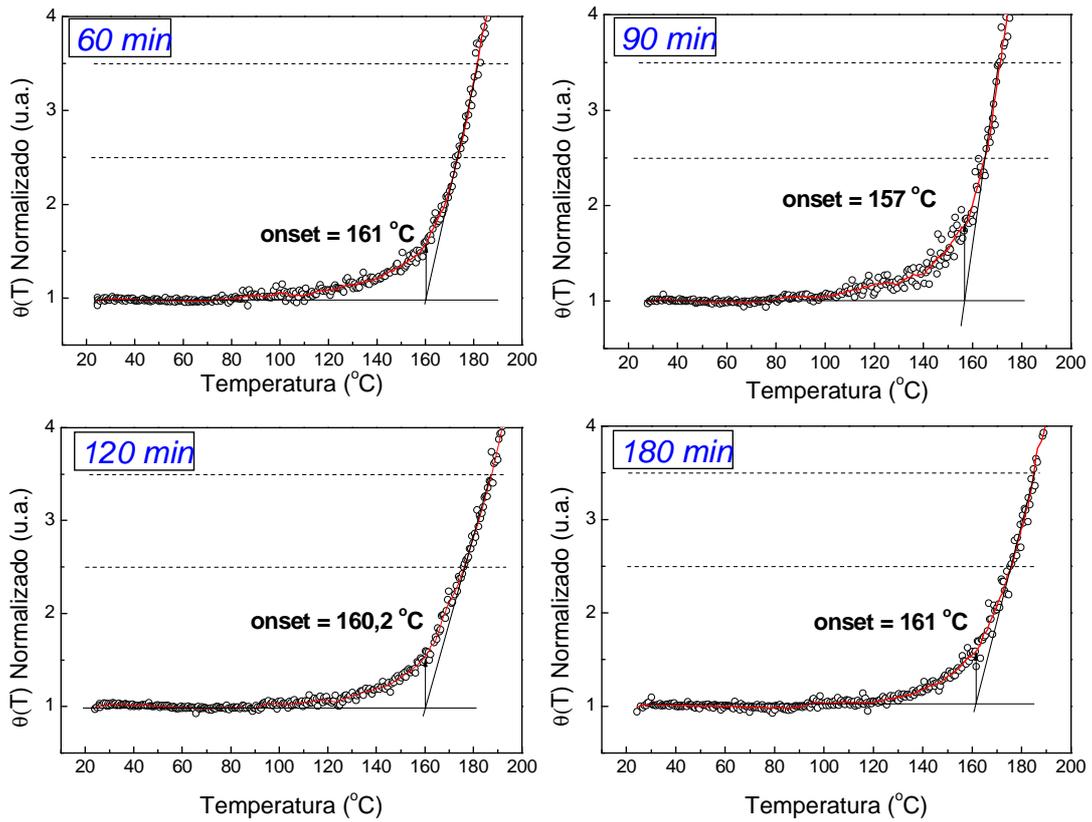
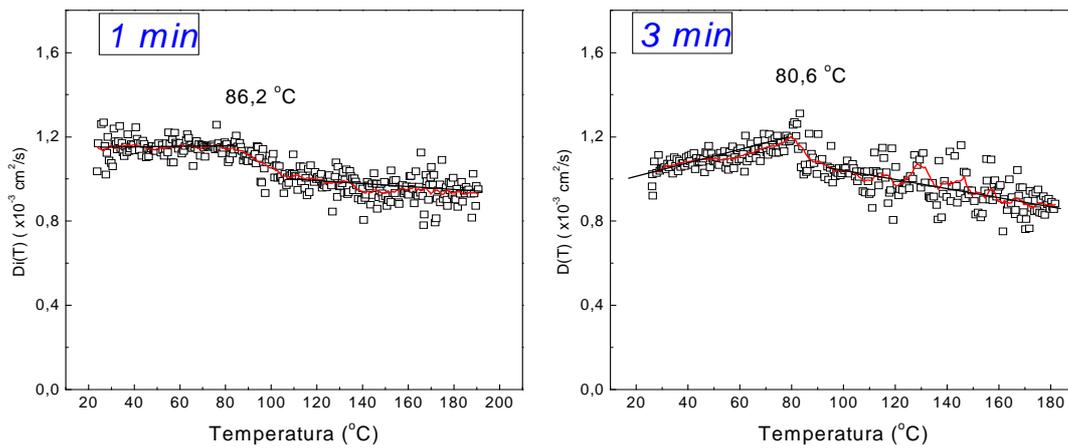
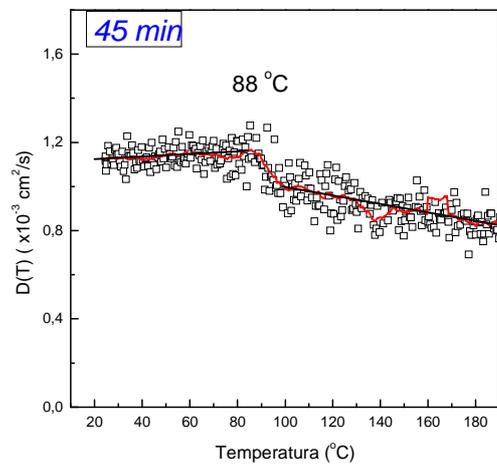
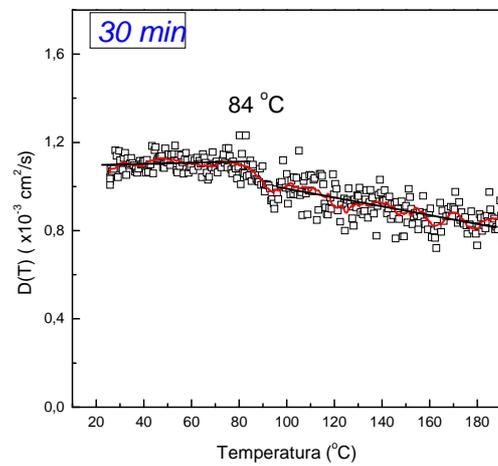
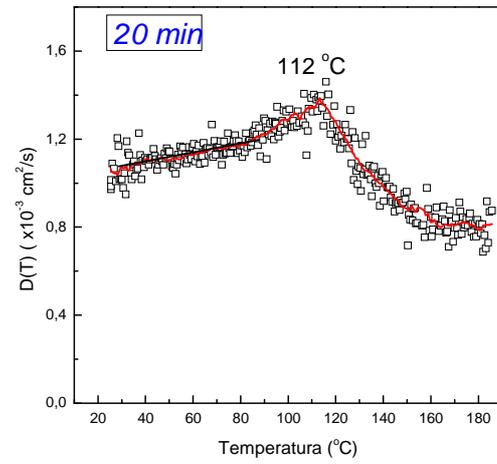
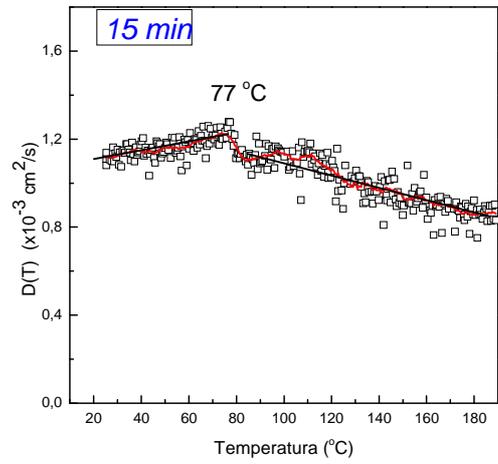
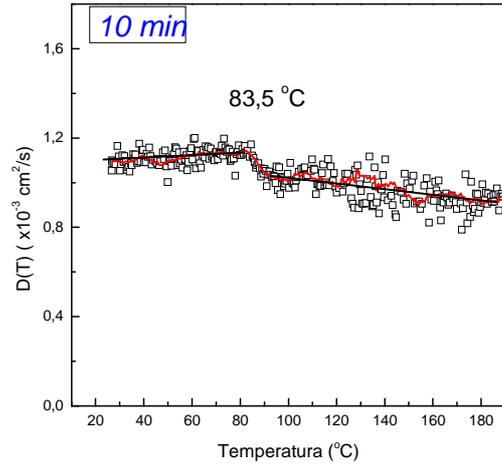
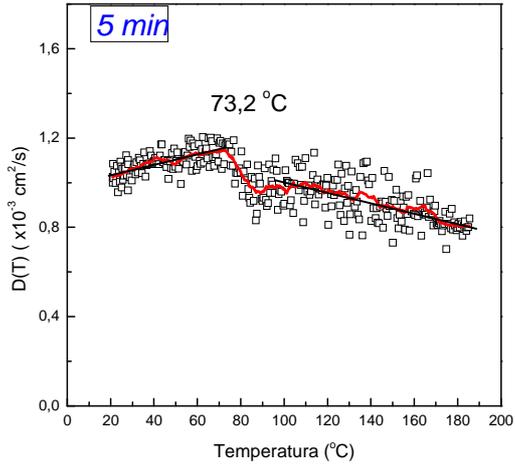


Figura B.3: Temperatura onset de oxidação, lote G2.

### B.2.2 Temperatura de queda – D(T)





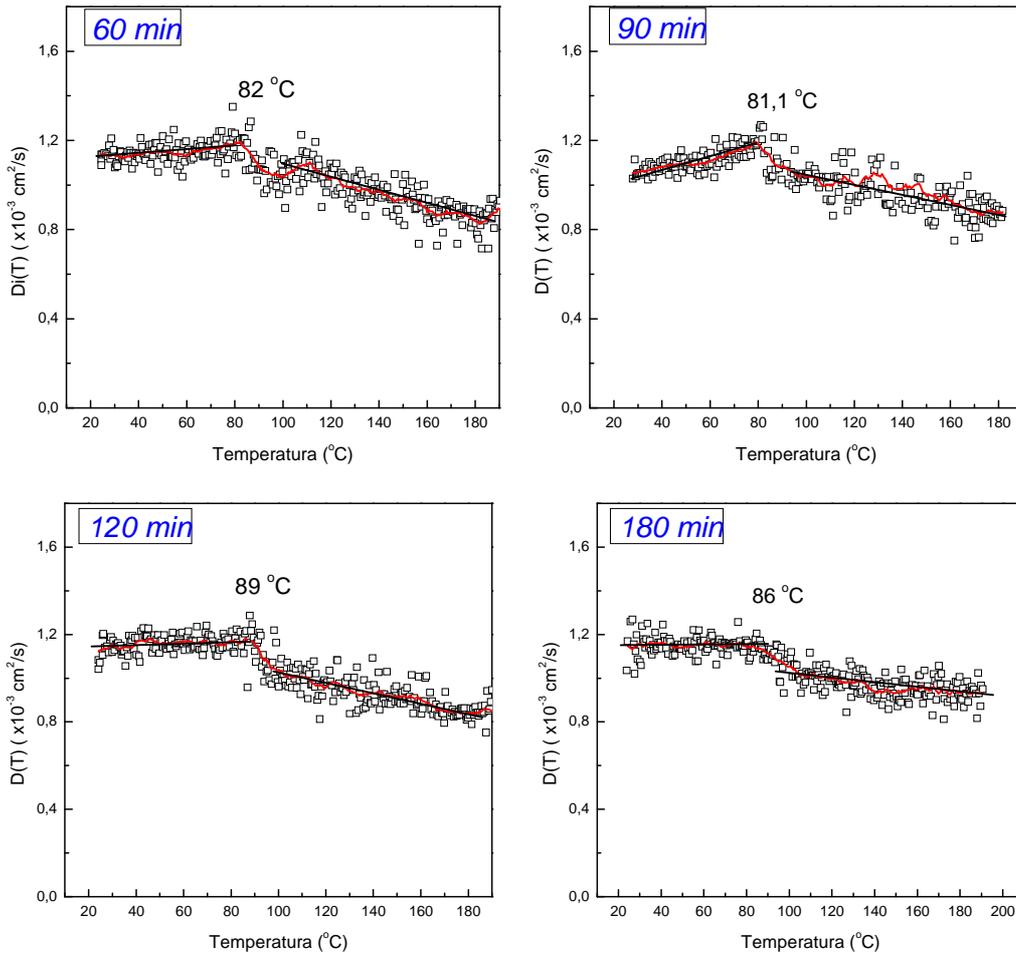
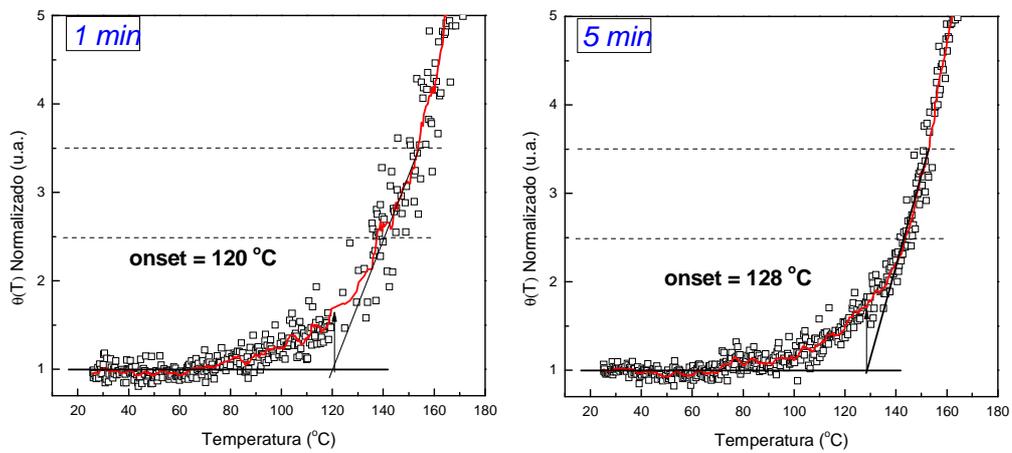


Figura B.4: Temperatura de queda de  $D(T)$ , lote G2.

### B.3. Lote S1

#### B.3.1 Temperatura onset – $\theta(T)$



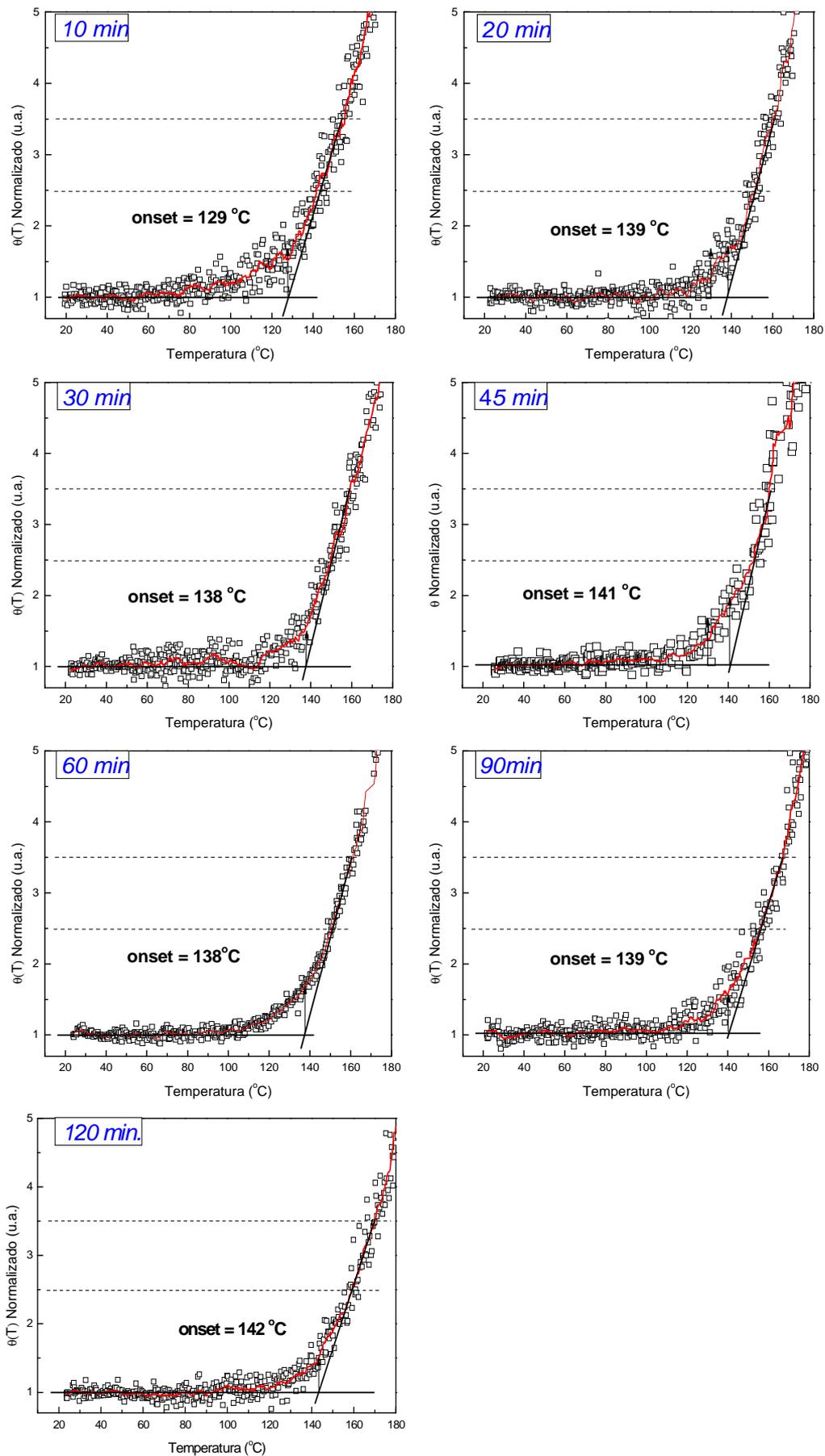
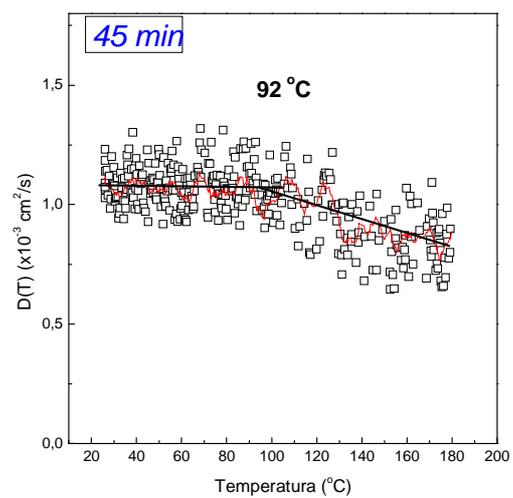
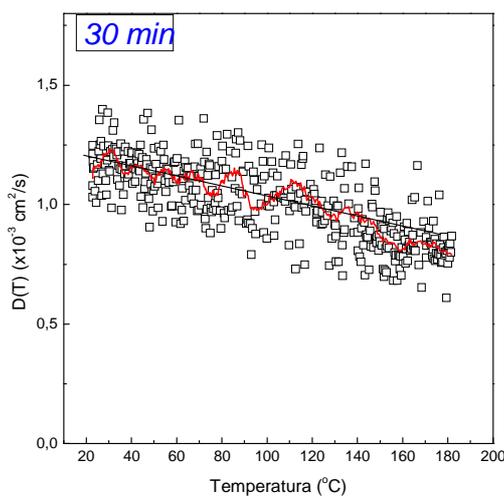
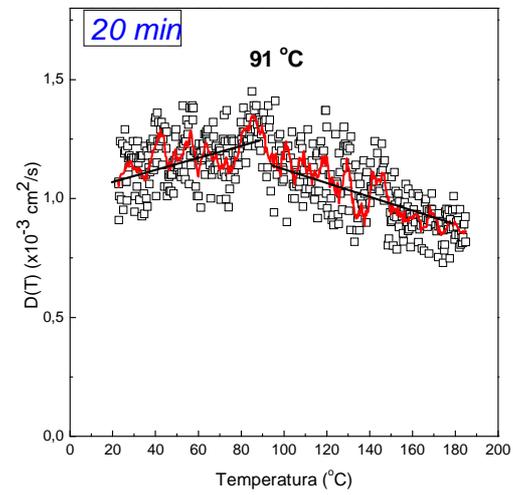
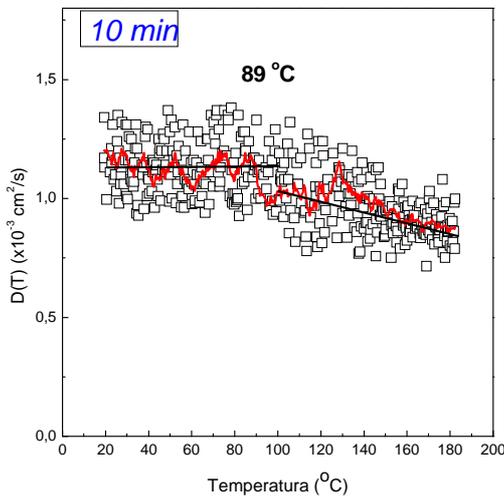
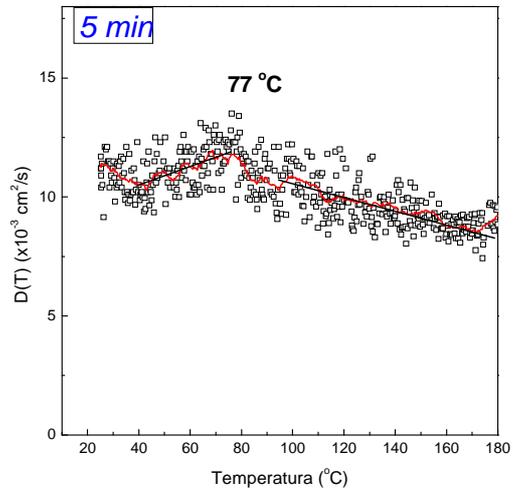
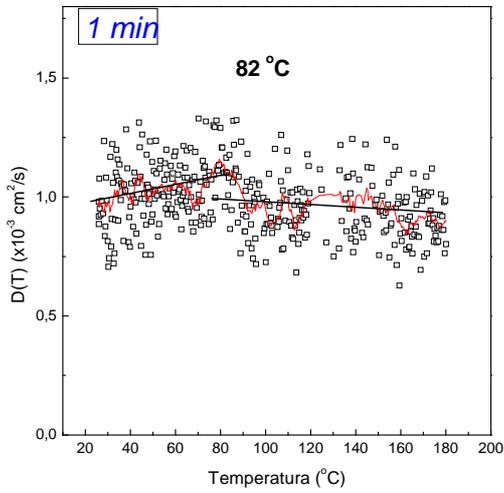


Figura B.5: Temperatura onset de oxidação, lote S1.

### B.3.2 Temperatura de queda – D(T)



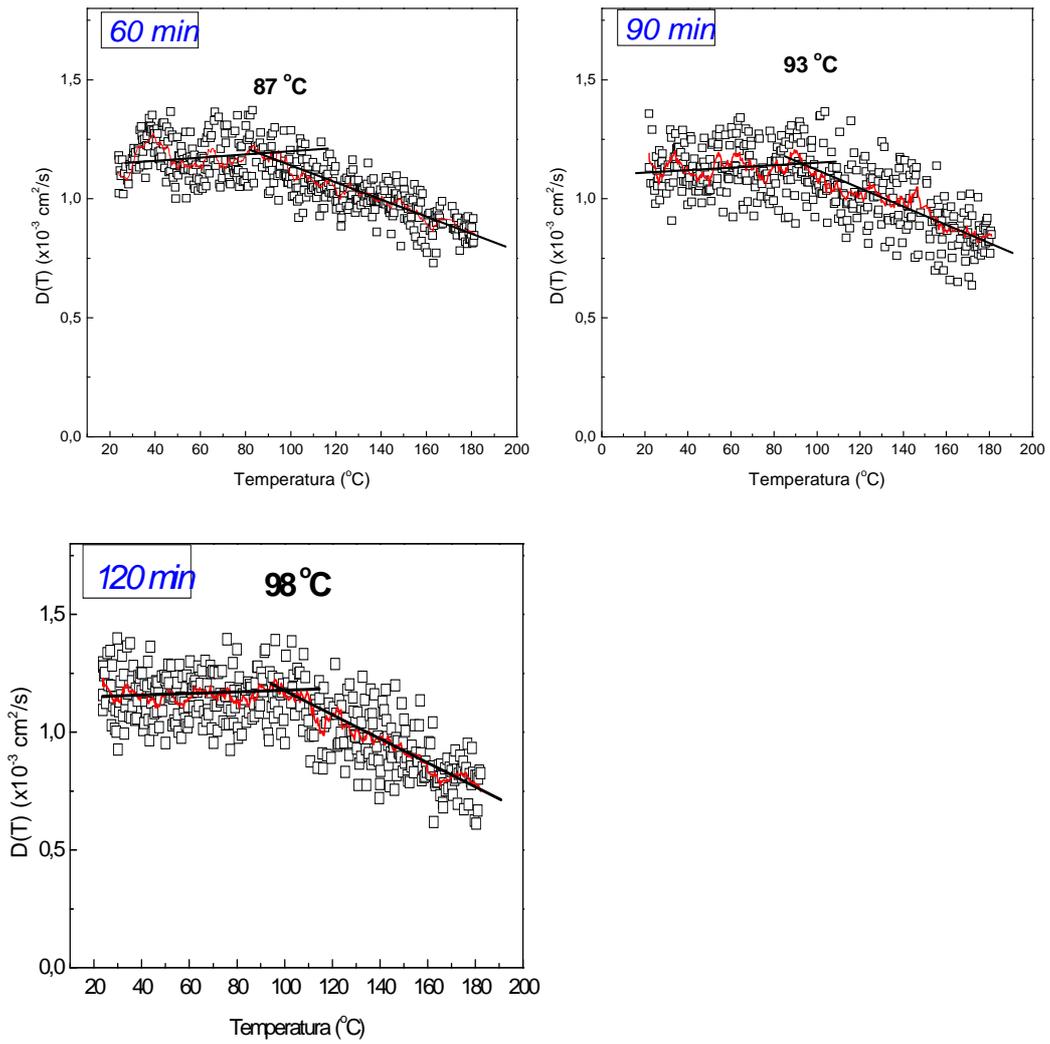


Figura B.6: Temperatura de queda de  $D(T)$ , lote S1.

## Apêndice C

### *Especificação do Biodiesel*

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições,

Considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 207, de 19 de março de 2008,

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

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

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado; e

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

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

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

**(Nota)**

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

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

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

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

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

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**(Nota)**

§ 5º (Revogado).

**(Nota)**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Art. 9º** O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

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

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

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

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

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

## **Regulamento Técnico ANP no 1/2008**

### **1. Objetivo**

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

### **2. Normas Aplicáveis**

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

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

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

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

#### **2.1. Métodos ABNT**

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro

NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

## 2.2. Métodos ASTM

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

### 2.3. Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISSO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISSO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISSO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISSO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISSO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISSO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISSO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISSO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISSO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled

	plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISSO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISSO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela 1: Especificação do biodiesel

Características	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII(1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4)	-	EN 14103

			(5)		
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, Max.	°C	19 (9)	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Índice de acidez, máx	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
  - a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
  - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
  - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;

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

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

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

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

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

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