

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA - UFPB
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA - CCEN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL
DE CANOLA (*Brassica napus*)

Mestranda: Geuza Araújo de Albuquerque

Orientadores: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior

JOÃO PESSOA - PB

2006

GEUZA ARAÚJO DE ALBUQUERQUE

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL
DE CANOLA (*Brassica napus*)**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

ORIENTADORES: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior

JOÃO PESSOA -PB

2006

A345o Albuquerque, Geuza Araújo de.

Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*) / Geuza Araújo de Albuquerque. – João Pessoa, 2006.

100p. : il.-

Orientador: Antonio Gouveia de Souza; Valter José Fernandes Júnior.

Dissertação (mestrado) UFPB/CCEN

1. Biodiesel (combustível). 2. Óleo de Canola. 3. Transesterificação. 4. Termogravimetria.

UFPB/BC.

CDU 662.756.3(043)

“Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola (*Brassica napus*)”

Geuza Araújo de Albuquerque

Aprovada em 17 de outubro de 2006

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Orientador

Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior
2º. Orientador

Prof. Dr. Antonio Souza Araújo
Examinador

Prof.ª Dra. Marta Maria da Conceição
Examinadora

DEDICATÓRIA

**A minha Mãe Maria da Paz e Meu Pai Emmanuel.
Aos meus irmãos e sobrinhos.
A minha Tia Terezinha por seu apoio em tudo.**

AGRADECIMENTOS

- ✚ Ao nosso bom Deus, por sua infinita sabedoria e bondade.
- ✚ Aos meus familiares, por toda força e ajuda que me deram.
- ✚ Ao Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza por seu apoio, confiança, amizade, orientação e por tornar possível a realização deste trabalho.
- ✚ Ao Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior pela orientação deste trabalho.
- ✚ A Prof^a. Dr^a. Marta Maria da Conceição por sua amizade, apoio e orientação.
- ✚ A Prof^a. Dr^a Marta Célia Dantas da Silva por seu apoio e sugestões.
- ✚ Aos Professores Fabíola Curbelo e Petrônio Athayde pelo apoio.
- ✚ Ao Laboratório de Tecnologia Farmacêutica da UFPB, pelas análises de RMN-¹H, a UFMA pelas análises de cromatografia gasosa.
- ✚ Aos Técnicos do LTM Lucia e Rogério.
- ✚ Aos secretários da Pós-Graduação em Química Marcos Pequeno e Glória.
- ✚ Aos meus amigos: Roberlucia, Marcos, Raul, Manoel, Nestor, Nilton, Penha Soares, Aline, Nataly, Mérgia, Ricardo, Fagner, Marileide, Kiany, Vasconcelos, Hemerson, Francisco, Anderson.
- ✚ Aos funcionários e professores do LACOM, pela convivência e companheirismo.
- ✚ Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química.
- ✚ A CAPES pela bolsa concedida.

“A razão do esforço é a conquista da vitória”.

Título: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE CANOLA (*Brassica napus*)

Autora: Geuza Araújo de Albuquerque

Orientadores: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, óleo de canola, transesterificação, termogravimetria.

RESUMO

A crescente preocupação em relação ao meio ambiente e a rápida diminuição das reservas de combustíveis fósseis no mundo, além do aumento no preço do petróleo, levaram à exploração de óleos vegetais na produção de combustíveis alternativos. Algumas dificuldades surgiram devido à viscosidade natural desses óleos e ao baixo poder de ignição desse material, entretanto, os óleos vegetais têm sido bastante aceitos e utilizados na produção do biodiesel. O biodiesel é biodegradável, renovável e obedece ao ciclo de carbono, sendo definido como mono-álquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtido através do processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triacilglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos e apresenta características físico-químicas semelhantes às do diesel. Este trabalho apresenta a obtenção e caracterização do biodiesel de canola nas rotas metílica e etílica, indicando rendimento de 96,78% para o biodiesel metílico e de 95,81% para o biodiesel etílico. As análises físico-químicas encontraram-se dentro das normas estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustível (ANP). Através das análises de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio observou-se a conversão dos ácidos graxos em ésteres, sendo confirmado pela Cromatografia Gasosa, que indicou o teor de conversão de óleo em biodiesel metílico (96,57%) e biodiesel etílico (96,55%). Nas análises termogravimétricas, observou-se que o biodiesel apresentou uma temperatura de decomposição inicial menor que a do óleo, demonstrando ser mais volátil, aproximando-se do diesel e se caracterizando como combustível alternativo. O biodiesel metílico apresentou energia de ativação maior do que o biodiesel etílico, sugerindo ser mais estável. As análises reológicas indicaram que as misturas se comportaram como fluidos newtonianos.

Title: OBTAINING AND CHARACTERIZATION PHYSICAL-CHEMISTRY OF BIODIESEL OF CANOLA (*Brassica napus*)

Author: Geuza Araújo de Albuquerque

Advisors: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior

KEYWORDS: Biodiesel, canola oil, transesterification, thermogravimetry.

ABSTRACT

Increasing concern in relation to the environment and the fast decrease of fossil fuels reservations in the world, besides the increase in the petroleum price, they had led to exploration of vegetable oils in the production of alternative fuels. Some difficulties appeared due to the natural viscosity of those oils and the low power of ignition of that material, however, vegetable oils have been enough accepted and used in biodiesel production. Biodiesel is biodegradable, renewable and obeys the carbon cycle, being defined as monoalkyl ester of wax acids greasy derived of renewable sources, as vegetable oils and animal fats, obtained through of transesterification process, in which occurs the transformation triacilglicerideos in smaller molecules of acids greasy esters and presents physical-chemistry characteristics similar to the diesel. This work present the canola biodiesel obtaining and characterization in the methylic and ethylic process routes, denoting a yield of 96.78% for methylic biodiesel and 95.81% for ethylic biodiesel. Physical-chemistry analyses were in according with the established norms for the Petroleum, Natural Gas and Biofuel National Agency (ANP). Through the Infrared and Hydrogen Nuclear Magnet Resonance analyses, the conversion of acids greasy in esters was observed, being confirmed by Gaseous Chromatography, that indicated the oil conversion text in methylic biodiesel (96.57%) and ethylic biodiesel (96.55%). In relation to the Thermogravimetric Analyses, it was observed that biodiesel presented initial decomposition temperature smaller than canola oil, being to be more volatile, characterizing as alternative fuel. Rheological analyses indicated that the mixtures behaved as Newtonian fluids. The methylic biodiesel presented higher activation energy than ethylic biodiesel, being more stable.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	iii
LISTA DE SÍMBOLOS	iv
1 Introdução	1
1.1 Biodiesel no Mundo	3
1.2 Biodiesel no Brasil	4
2 Objetivos.....	6
2.1 Objetivos Gerais	6
2.2 Objetivos Específicos	6
3 Fundamentação Teórica.....	7
3.1 Composição e Estrutura de óleos e gorduras.....	7
3.2 Óleo de Canola	8
3.3 Biodiesel	9
3.3.1 Definição brasileira.....	10
3.3.2 Definição americana	10
3.3.3 Especificação do biodiesel.....	10
3.3.4 Programa brasileiro de produção de biodiesel.....	11
3.4 Processo de Produção do Biodiesel	13
3.5 Reação de Transesterificação	14
3.6 Análise Térmica.....	17
3.6.1 Definição e história.....	17
3.6.2 Técnicas Termoanalíticas	18
3.6.3 Termogravimetria (TG).....	19
3.6.4 Termogravimetria Derivada (DTG).....	22
3.6.5 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	22
3.6.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	23
3.7 Fatores que podem influenciar nas curvas termogravimétricas e calorimétricas	24
3.8 Equações cinéticas de decomposição térmica de sólidos	25
3.9 Estudo cinético da decomposição térmica de sólidos.....	29
3.9.1 Método isotérmico	29
3.9.2 Método dinâmico ou não-isotérmico	30
3.10 Propriedades Reológicas.....	32
4 Metodologia.....	33
4.1 Obtenção do Biodiesel.....	33
4.1.1 Biodiesel na rota metílica	33
4.1.2 Biodiesel de canola na rota etílica	35
4.2 Caracterização físico-química	37
4.2.1 Índice de Acidez	37
4.2.2 Ácidos graxos livres	38
4.2.3 Índice de Saponificação.....	38
4.2.4 Teor de Enxofre	39
4.2.5 Glicerina Livre.....	39
4.2.6 Glicerina Total.....	40
4.2.7 Viscosidade Cinemática	40
4.2.8 Densidade	41
4.2.9 Destilação	41
4.2.10 Índice de Cetano	42
4.2.11 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	42

4.2.12	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN – ¹ H).....	42
4.2.13	Cromatografia a Gás.....	42
4.3	Preparação das misturas de biodiesel: rota metílica e etílica.....	43
4.4	Degradação Térmica.....	43
4.5	Análise Reológica.....	44
4.6	Estudo Térmico	44
4.7	Estudo cinético	44
5	Resultados e Discussão.....	45
5.1	Caracterização do Óleo de Canola.....	45
5.2	Obtenção do Biodiesel.....	46
5.2.1	Biodiesel Rota Metílica	46
5.2.2	Biodiesel Rota Etílica	47
5.2.3	Caracterização das misturas Biodiesel/Diesel	48
5.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	49
5.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho do diesel e das misturas metílicas e etílicas.	51
5.4	Ressonância magnética nuclear protônica (RMN – ¹ H).....	52
5.5	Cromatografia gasosa	54
5.6	Estudo Térmico	56
5.6.1	Dependência do perfil termogravimétrico em função das razões de aquecimento.....	56
5.6.2	Dependência do perfil termogravimétrico em função das atmosferas	58
5.6.3	Avaliação do perfil das misturas	59
5.6.4	Perfil Termogravimétrico	60
5.6.5	DSC	63
5.7	Estudo Cinético	65
5.7.1	Determinação do Mecanismo de Reação	66
5.7.2	Determinação dos Parâmetros Cinéticos	66
5.8	Reologia.....	69
5.8.1	Efeito do processo de transesterificação.....	69
5.8.2	Avaliação dos parâmetros reológicos das misturas diesel/biodiesel.	71
5.8.3	Estudo Reológico do Biodiesel Degradado.....	73
6	Conclusões.....	76
7	Referências	78
	ANEXO 1	84
	ANEXO 2	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Transesterificação de triglicerídeos com álcool.....	15
Figura 3.2. Esquema da reação de transesterificação em passos.....	15
Figura 3.3. Esquema de um aparelho de Análise Térmica Diferencial.....	17
Figura 3.4. Curvas típicas dos métodos termodinâmicos: a) TG dinâmico; b) TG isotérmico; c) TG quase-isotérmico.....	20
Figura 4.1. Separação da glicerina e do biodiesel de canola na rota metílica.....	33
Figura 4.2. Biodiesel metílico após retirar a glicerina.....	34
Figura 4.3. Processo de lavagem do biodiesel metílico.....	34
Figura 4.4. Separação da glicerina e do biodiesel de canola na rota etílica.....	35
Figura 4.5. Biodiesel etílico após separação da glicerina.....	35
Figura 4.6. Processo de lavagem do biodiesel na rota etílica.....	36
Figura 4.7. Fluxograma geral da produção do biodiesel de canola.....	36
Figura 4.8. Sistema usado no processo de degradação do biodiesel de canola.....	43
Figura 5.1. Óleo de canola utilizado na reação de transesterificação.....	46
Figura 5.2. Espectro de infravermelho do óleo de canola.....	49
Figura 5.3. Espectro de infravermelho do biodiesel de canola metílico.....	50
Figura 5.4. Espectro de infravermelho do biodiesel de canola etílico.....	50
Figura 5.5. Espectro de infravermelho do diesel.....	51
Figura 5.6. Espectro de infravermelho das misturas biodiesel/diesel contendo 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de biodiesel nas rotas (a) metílica e (b) etílica.....	51
Figura 5.7. Espectro de infravermelho do diesel, óleo de canola e biodiesel nas rotas metílica e etílica.....	52
Figura 5.8. RMN- ¹ H do óleo de canola.....	53
Figura 5.9. RMN- ¹ H do biodiesel de canola na rota metílica.....	53
Figura 5.10. RMN- ¹ H do biodiesel de canola na rota etílica.....	54
Figura 5.11. Curvas TG do óleo de canola em diferentes razões de aquecimento: (a) Atmosfera de ar e (b) Atmosfera de nitrogênio.....	56
Figura 5.12. Curvas TG do diesel em diferentes razões de aquecimento: (a) Atmosfera de ar e (b) Atmosfera de nitrogênio.....	57
Figura 5.13. Curvas TG do biodiesel (rota metílica) em diferentes razões de aquecimento: (a) Atmosfera de ar e (b) Atmosfera de nitrogênio.....	57
Figura 5.14. Curvas TG do biodiesel (rota etílica) em diferentes razões de aquecimento: (a) Atmosfera de ar e (b) Atmosfera de nitrogênio.....	57
Figura 5.15. Curvas TG, (a) óleo de canola, (b) diesel, (c) biodiesel (rota metílica) e (d) biodiesel (rota etílica) nas atmosferas de ar e nitrogênio.....	58
Figura 5.16. Curvas TG das misturas diesel/biodiesel: (a) metílica em ar, (b) metílica em nitrogênio, (c) etílica em ar e (d) etílica em nitrogênio, na razão de 10 °C/min.....	59
Figura 5.17. Curva TG/DTG do óleo de canola com razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar.....	60
Figura 5.18. Curva TG/DTG: (a) diesel, (b) biodiesel metílico e (c) biodiesel etílico, com razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar.....	61
Figura 5.19. Curvas TG/DTG: (a) B5 rota metílica, (b) B25 rota metílica, (c) B5 rota etílica e (d) B25 rota etílica, na razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar.....	62
Figura 5.20. Curva DSC: (a) óleo de canola, (b) diesel e biodiesel metílico e etílico, em atmosfera de ar.....	63

Figura 5.21. Curva MDSC: (a) Óleo de canola, diesel e biodiesel (metílico e etílico) em atmosfera de ar, (b) Misturas metílicas em atmosfera de nitrogênio e (c) Misturas etílicas em atmosfera de nitrogênio.	65
Figura 5.22. Dados de viscosidade para o óleo de canola, diesel e biodiesel (metílico e etílico).	69
Figura 5.23. Curvas referentes ao comportamento das amostras pelo modelo de potência para o óleo de canola, diesel e biodiesel (metílico e etílico).	70
Figura 5.24. Resultados de viscosidade para as misturas diesel/biodiesel (metílico e etílico) em diferentes proporções de biodiesel (5, 10, 15, 20 e 25%).....	71
Figura 5.25. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das misturas diesel/biodiesel: (a) metílica e (b) etílica.....	72
Figura 5.26. Curvas referentes ao comportamento das amostras pelo modelo de potência para as misturas diesel/biodiesel, (a) metílico e (b) etílico, em diferentes proporções de biodiesel (5, 10, 15, 20 e 25%).	72
Figura 5.27. Resultados de viscosidade para as amostras degradadas de biodiesel (metílico e etílico), em diferentes temperaturas (150, 170, 190 e 210 °C).	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Biodiesel Brasileiro em números.....	5
Tabela 3.1. Composição em ácidos graxos do óleo de canola.	9
Tabela 3.2. Principais Técnicas da Análise Térmica.....	18
Tabela 3.3. Equações cinéticas para a decomposição térmica de sólidos.	28
Tabela 5.1. Características físico-químicas do óleo de canola.....	45
Tabela 5.2. Parâmetros físico-químicos do biodiesel de canola na rota metílica.....	46
Tabela 5.3. Caracterização das misturas metílicas e do diesel.	48
Tabela 5.4. Caracterização das misturas etílicas e do diesel.	48
Tabela 5.5. Percentual de ésteres do óleo de canola.....	55
Tabela 5.6. Percentual de ésteres do biodiesel na rota metílica.	55
Tabela 5.7. Percentual de ésteres do biodiesel na rota etílica.....	56
Tabela 5.8. Dados termogravimétricos das amostras na atmosfera oxidante (ar sintético).....	63
Tabela 5.9. Mecanismos da primeira etapa de decomposição térmica das amostras.	66
Tabela 5.10. Parâmetros cinéticos do óleo de canola em atmosfera de ar.	67
Tabela 5.11. Parâmetros cinéticos do diesel em atmosfera de ar.	67
Tabela 5.12. Parâmetros cinéticos do biodiesel de canola rota metílica em ar.	68
Tabela 5.13. Parâmetros cinéticos do biodiesel de canola rota etílica em ar.	68
Tabela 5.14. Valores m para as amostras de óleo de canola, diesel e biodiesel (metílico e etílico).....	71
Tabela 5.15. Valores de m para as misturas diesel/biodiesel (metílico e etílico).....	73
Tabela 5.16. Valores de m para as amostras degradadas do biodiesel (rota etílica).	74
Tabela 5.17. Valores de m para as amostras degradadas do biodiesel (rota metílica).	75

LISTA DE SÍMBOLOS

TG – Termogravimetria;
DTG – Termogravimetria Derivada;
DTA – Análise Térmica Diferencial;
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial;
CG – Cromatografia Gasosa;
RMN H¹ – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio;
TMA – Análise Termomecânica;
ICTAC- Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria;
IV- Infravermelho
R – Constante Universal dos Gases;
E – Energia de Ativação;
E_a – Energia de Ativação Aparente;
A – Fator Pré-Exponencial;
n - Ordem de reação;
 α – Fração decomposta;
T – Temperatura;
t – Tempo;
k – Constante de Velocidade de Decomposição Térmica;
CR – Coats- Redfern
MD – Madhusudanan;
HM –Horowitz-Metzger;
VK – Van Krevelen;
B 5 - 5% de biodiesel e 95% de diesel mineral (v/v);
B 10 -10% de biodiesel e 90% de diesel mineral (v/v);
B 15 - 15% de biodiesel e 85% de diesel mineral (v/v);
B 20 - 20% de biodiesel e 80% de diesel mineral (v/v);
B 25 - 25% de biodiesel e 75% de diesel mineral (v/v);
m – Índice de Potência;
ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis.

Introdução

1 Introdução

A crescente preocupação em relação ao meio ambiente e a rápida diminuição das reservas de combustíveis fósseis no mundo, além do aumento no preço do petróleo, levaram à exploração de óleos vegetais na produção de combustíveis alternativos. Algumas dificuldades surgiram devido à viscosidade natural desses óleos e ao baixo poder de ignição desse material, entretanto, os óleos vegetais têm sido bastante aceitos e utilizados na produção do biodiesel [COSTA NETO et. al, 2005].

O uso do óleo vegetal como uma alternativa renovável de combustível para competir com o óleo diesel foi proposto em 1980. O estudo mais avançado com o óleo de canola aconteceu na África do Sul por causa do embargo do óleo diesel. A primeira Conferência Internacional em Plantas e Óleos Vegetais foi organizado em Fargo, Dakota do Norte em agosto de 1982. As vantagens do óleo vegetal como combustível em relação ao diesel são: líquido natural, renovável, alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre, baixo conteúdo aromático e biodegradável [FANGRUI et. al, 1999].

A utilização dos óleos vegetais no Brasil tem um futuro promissor, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de soja e possui grandes perspectivas para a produção de outras sementes. Entre as várias oleaginosas que se têm conhecimento na literatura, as que apresentam um alto teor de óleo na semente são favoráveis à produção de biodiesel. Dentre estas, pode-se destacar as sementes oleaginosas de soja, amendoim, girassol, babaçu, milho, canola (colza), mamona e algodão [VARGAS et. al, 1998].

Apesar de pesquisas serem realizadas desde a década de 20 sobre combustíveis alternativos e renováveis, só há alguns anos que os biocombustíveis começaram a ser testados, especialmente em centros urbanos.

Foi, então, a partir da década de 90 que novos testes, implantação de plantas industriais e produção em escala comercial começaram a ser impulsionadas visando, principalmente, o meio ambiente e a procura de um novo combustível competitivo com o petróleo.

Em setembro de 2004, o governo deu o primeiro passo para regularizar o biodiesel. O combustível já havia sido incluído na Medida Provisória (MP) 214, Lei do Petróleo, 1997. Segundo esta MP, “biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, derivado de óleos

vegetais ou de gorduras animais, que pode substituir parcial, ou totalmente, o óleo diesel de origem fóssil”.

Nos dias atuais, a procura por combustíveis renováveis tem aumentado muito. Desta forma, o biodiesel surge como alternativa em relação ao petróleo e seus derivados, já que sua produção é mais barata e a emissão de poluentes diminui bastante. Através do seu efeito multiplicador, o biodiesel representará no mercado uma nova etapa para a agroindústria, por envolver óleos vegetais, álcool, óleo diesel e mais os insumos e subprodutos da produção do éster vegetal. Contudo, a implementação do biodiesel requer uma estrutura organizada de forma a atingir todos os mercados, ganhando assim competitividade. São necessários investimentos para a obtenção de desenvolvimento tecnológico, para assim, em longo prazo termos um produto de qualidade e rentabilidade.

O Brasil ocupa uma posição de destaque na produção e exportação de óleo de soja, mostrando seu grande potencial para se tornar produtor e consumidor de biodiesel a partir deste óleo. Pode-se ainda citar, a oportunidade da utilização de diferentes sementes oleaginosas para a produção de biodiesel devido à variedade de sementes encontradas nas diversas regiões do país.

A produção de biodiesel é uma oportunidade tecnológica e estratégica para o Brasil, que já tem na produção de álcool um excelente exemplo nesse sentido.

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídicos, podem constituir matéria-prima para a produção de biodiesel, o óleo de várias espécies vegetais [QUEIMADA et. al, 2001 e Óleos e Gorduras de varias procedências, 2000].

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos efetuados em diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz à carbonização na cabeça do injetor, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, através das suas ligações duplas, que conduzem à formação de depósitos, assim como, à baixa volatilidade. A alta viscosidade é a razão principal por que os óleos vegetais ou gorduras são transesterificados a biodiesel, pois as altas viscosidades conduzem a problemas na atomização do combustível [OLIVEIRA, 2000 e CARR, 1990].

A diferença nas propriedades entre o diesel e dos óleos vegetais resulta, principalmente, da diversidade molecular entre esses dois grupos de substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbonos em torno de quatorze. Os óleos vegetais são triésteres da glicerina, ou seja, produtos naturais da condensação da

glicerina com ácidos graxos, cujas cadeias laterais de ácidos graxos têm números de carbonos variando entre dez e dezoito, com valor médio de quatorze a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional do tipo de éster, os óleos vegetais possuem peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel [RAMOS, 2000].

1.1 Biodiesel no Mundo

Em 2005, os países da União Européia tiveram que usar pelo menos 2% de combustível renovável. Hoje, o total produzido na Europa já ultrapassa 1 bilhão de litros por ano, tendo a taxa anual crescido em 30% entre 1998 e 2002.

A Alemanha é a maior produtora de biodiesel do mundo, com capacidade de 1 milhão de toneladas anuais. O país é ainda responsável por mais da metade da produção européia de combustíveis e conta com centenas de postos que vendem o biodiesel puro (B100), com plena garantia dos fabricantes de veículos. O produto também é mais barato do que o óleo diesel, já que há completa isenção dos tributos em toda a cadeia produtiva desse biocombustível.

A França é o segundo maior produtor, com capacidade de 460 mil toneladas anuais. O principal motivo para optar por este combustível é melhorar as emissões dos motores, em especial através da eliminação das mercaptanas, substâncias ricas em enxofre, extremamente danosas à saúde dos animais e das plantas.

Nos Estados Unidos, os estados de Minnesota e Carolina do Norte aprovaram uma lei que obriga a mistura de 2% de biodiesel no óleo diesel desde 2002, porém a capacidade nacional estimada está entre 210 e 280 milhões de litros anuais. Gradativamente, o país dá mais atenção ao biocombustível, visando melhoras ambientais. A proporção que tem sido mais cogitada para a mistura tem sido 20%. O Programa Americano de Biodiesel é todo baseado em pequenos produtores e consumidores. Existem cerca de 15 empresas não-especializadas que produzem Biodiesel para uso próprio ou para a comercialização em todo o país.

Os argentinos iniciaram o programa de biodiesel com o estabelecimento dos padrões para o combustível através da Resolução 129/2001. O Decreto Governamental 1.396 de

novembro de 2001 isenta de impostos por 10 anos toda a cadeia produtiva do biodiesel [Carbono Brasil].

1.2 Biodiesel no Brasil

Dono da maior biodiversidade do mundo e com uma vasta quantidade de oleaginosas, o Brasil deu início à exploração de mais uma fonte de energia limpa com a inauguração da primeira usina de biodiesel no dia 24 de março de 2005. “Estamos dando um sinal ao mundo de que, em um futuro bem próximo, o petróleo não será motivo para que haja guerra no mundo”, disse o presidente Luiz Inácio Lula da Silva durante a homologação da Usina Soyminas Biodiesel (Grupo Biobrás), em Cássia (MG), como a primeira a comercializar o combustível.

O Biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos residuais de fritura e pode ser usado puro ou misturado ao diesel de petróleo, sem que seja necessária modificação em motores automotivo ou estacionário (geradores de eletricidade, calor, etc). A sua adaptabilidade aos motores de biodiesel é a principal vantagem em relação a outros combustíveis limpos como o biogás e gás natural.

Para o Brasil, além de reduzir a dependência em relação ao petróleo, a produção do biocombustível fortalece o agronegócio e cria um novo mercado para óleos vegetais. O presidente do Brasil, Luís Inácio Lula da Silva, definiu a inauguração do programa brasileiro de biodiesel, chamado “Plantando Combustível”, como uma nova matriz energética com ganhos sociais, já que o programa será inicialmente sustentado pela produção de oleaginosas por pequenos agricultores, muitos de regiões pobres do país.

O produto será comercializado na proporção de 2% de biodiesel para cada litro de óleo diesel e levará a uma economia de US\$ 425 milhões (cerca de R\$ 1,2 bilhões) por ano, segundo a ministra de Minas e Energia, Dilma Roussef. A partir de 2008, o governo pretende ampliá-la para 5% e torná-la obrigatória. Até 2007, a mistura será opcional.

Segundo o Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT, 2005), a utilização de B10 (mistura na proporção de 10% de biodiesel) permitiria a substituição total do diesel importado, que custa US\$ 800 milhões aos cofres públicos. Entretanto, esta é apenas uma parte da vantagem econômica, já que o agronegócio vinculado a sua produção geraria efeitos multiplicadores sobre a renda, emprego e base de arrecadação tributária, além de alavancar o processo de desenvolvimento regional (Tabela 1.1)

Tabela 1.1. Biodiesel Brasileiro em números.

Consumo brasileiro de diesel	37 bilhões de litros/ano
Redução da importação com o biodiesel	33%
Quanto será adicionado	2% a cada litro de diesel
Economia estimada	US\$ 425 mil

Fonte: Carbono Brasil

Objetivos

2 Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

- ✚ O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar o biodiesel de canola nas rotas metílica e etílica para ser utilizado como combustível.

2.2 Objetivos Específicos

- ✚ Obter biodiesel de canola através das rotas metílica e etílica;
- ✚ Determinar as propriedades físico-químicas do óleo e do biodiesel de canola;
- ✚ Preparar as misturas (B5, B10, B15, B20 e B25) biodiesel/diesel e caracterizá-las;
- ✚ Estudar a degradação térmica do biodiesel de canola nas rotas metílica e etílicas;
- ✚ Caracterizar o óleo e o biodiesel de canola, utilizando as técnicas de Cromatografia Gasosa, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear de ^1H ;
- ✚ Estudar a degradação térmica do biodiesel de canola nas rotas metílica e etílica;
- ✚ Identificar as transições entálpicas dos processos utilizando a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- ✚ Estudar os parâmetros cinéticos: energia de ativação (E_a), ordem de reação (n) e fator pré-exponencial (A) para as reações de decomposição térmica do biodiesel de canola, através de dados termogravimétricos em condições não isotérmicas;
- ✚ Compreender o comportamento reológico do óleo e do biodiesel de canola, como também, do biodiesel metílico e etílico degradado.

*Fundamentação
Teórica*

3 Fundamentação Teórica

3.1 Composição e Estrutura de óleos e gorduras

Os óleos e gorduras vegetais são substâncias graxas, untuosas ao tato, de natureza triglicéridica ou não, presentes em organelas de frutos ou grãos oleaginosos, que são chamados de corpos lipídicos ou esferossomos. Quer em escala comercial, quer em escala artesanal, esses vacúolos de óleos devem ser rompidos para a sua liberação [Marisa Regitano d'Arce, 2005].

A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é a sua aparência física. De um modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que, as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. As gorduras de origem vegetal resultam de processos de hidrogenação de óleos vegetais. Os óleos e gorduras são formados, principalmente, por triglicérides ou triacilgliceróis, resultante da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol.

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturados ou insaturados. O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros *cis*, especialmente nos óleos e gorduras naturais.

Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como as atrações de Van der Waals são fortes, eles possuem ponto de ebulição relativamente elevado. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do peso molecular. A configuração *cis* da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina, causando a redução da atração de Van der Waals entre as moléculas, conseqüentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos [SOLOMONS, 2002].

3.2 Óleo de Canola

A História conta que, as civilizações antigas da Ásia e Europa usavam o óleo de colza em suas lamparinas. Seu uso se intensificou na Europa após o uso da energia a vapor, quando se descobriu que óleo de colza aderiria muito mais às superfícies banhadas por água ou por vapor do que qualquer outro lubrificante. Além disso, o óleo de colza era conhecido por ter alto teor de ácido eicosanóico e erúico [Óleos e Gorduras de varias procedências, 2000].

A canola (*Brassica napus*) está inserida na categoria de plantas oleaginosas. Dela se extrai o óleo de canola, que vem a ser o produto mais saudável para esta categoria pelos baixos teores de gordura saturada [RENARD *et. al*, 1993 e (a)Tomm, 2000].

Em 1970, o *Rapaseed Congress Meeting*, em Quebec, informou que o conteúdo alto de ácido erúico era suspeito de causar lesões no coração e formar uma camada de gordura ao redor do coração de alguns animais experimentais [CARR, 1990]. Em 1974, o Dr. Baldur Stefansson, um fitogenista da Universidade de Manitoba no Canadá, desenvolveu a primeira variedade de colza “double low”, com níveis reduzidos de ácido erúico e glucosinolatos. Estas variedades de *Brassica napus*, batizada de “Tower”, foi a primeira a preencher todos os requisitos de qualidade para identificar o cultivo desta semente fortemente melhorada e conhecida pelo nome de canola. Este nome, derivado de *Canadian Oil Low Acid*, foi registrado, inicialmente, pela *Western Canadian Oilseed Crushers Association* para referir-se ao óleo, torta e semente provenientes de variedades contendo menos de 5% de ácido erúico no óleo e 3 mg ou menos de glucosinolato por gramas normalmente medido na torta [Tomm, 2000(a)].

Em 1980, os direitos de registro da marca foram transferidos para o *Canola Council of Canadá* e, em setembro de 1986, foi definido que os requisitos para o uso da marca exigiam que o óleo tivesse menos de 2% de ácido erúico e os componentes sólidos da semente deviam conter menos de 30 μ moles de glucosinolato por grama.

Os maiores produtores de colza [Óleos de Gorduras de Várias Procedências, 2000] são: a CEE, que está suplantado na China, tradicional no cultivo desta oleaginosa; em terceiro lugar encontra-se o Canadá, seguido pela Índia e um grupo formado por países do Leste Europeu. É uma cultura que se encontra em fase de expansão. Isto se deve ao fato de que, quando comparado com os outros óleos existentes, o óleo de canola apresenta o menor teor de monoinsaturados e de poliinsaturados (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Composição em ácidos graxos do óleo de canola.

Ácidos Graxos	Composição (%)
C 14:0 mirístico	<0,2
C 16:0 palmítico	2,5-6,5
C16:1 palmitolêico	<0,6
C 18:0 esteárico	0,8-3,0
C 18:1 oléico	53,0-70,0
C 18:2 linoléico	15,0-30,0
C 18:3 linolênico	5,0-13,0
C 20:0 araquídico	0,1-1,2
C 20:1 ecoseinóico	0,1-4,3
C 22:0 behênico	<0,6
C 22:1 erúico	<2,0
C 24:0 lignecérico	<0,2
C 24:1 tetracosenóico	<0,2

Fonte: Brasil (2005)

A canola cultivada no Brasil (Pará e Rio Grande do Sul, principalmente) é uma seleção geneticamente modificada da colza (*Brassica napus*). É uma oleaginosa da família crucífera que possui de 40-46% de óleo no grão, e de 34-38% de proteína no farelo. Além do alto teor de óleo, apresenta excelente qualidade pela composição em ácidos graxos. O interesse dos produtores no plantio de canola tem crescido em função da garantia de compra e preço pago, constituindo-se alternativa de cultura de inverno [(b) TOMM, 2000].

3.3 Biodiesel

O Biodiesel é um combustível alternativo de queima limpa, produzida de recursos renováveis. Não contém petróleo, mas pode ser adicionado a ele formando uma mistura. Pode ser usado num motor de ignição a compressão (diesel) sem necessidade de modificação. Não é tóxico, essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos [PARENTE, 2003].

O biodiesel é fabricado através de um processo químico chamado transesterificação, onde a glicerina é separada da gordura ou do óleo vegetal. O processo gera dois produtos: um éster (biodiesel) e glicerina (produto valorizado no mercado de sabões) [PARENTE, 2003]. O

biodiesel de qualidade deve ser produzido seguindo especificações industriais restritas, conforme a norma ASTM D6751 de nível internacional. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) emitiu recentemente, a portaria nº 255, especificando as características do produto. Nos EUA, o biodiesel é o único combustível alternativo a obter completa aprovação no *Clean Air Act* (1990) e autorizado pela Agência Ambiental Americana (EPA) para venda e distribuição. Os óleos vegetais puros não estão autorizados a serem utilizados como óleo combustível.

A lei que regulamenta o biodiesel no Brasil é a Lei nº 11097, de janeiro de 2005, onde qual estão especificadas todas as regras para produção e comercialização de biodiesel.

3.3.1 Definição brasileira

A ANP, pela portaria nº. 255/2003 definiu o significado do combustível. Estuda-se a viabilidade de usar essa definição para outros fins genéricos. Sinteticamente, tem-se: “Biodiesel é definido como um combustível composto de mono-alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais e designado B100.”

3.3.2 Definição americana

Biodiesel é definido como um mono-alquil-ester derivado de óleo vegetal ou gordura animal conforme especificação ASTM D6751 para uso em motores diesel; refere-se ao combustível puro ou misturado com diesel, denotado “BXX”, em que o XX representa a percentagem de biodiesel nessa mistura (por exemplo: B20 é 20% biodiesel, 80% diesel).

3.3.3 Especificação do biodiesel

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

As especificações das normas visam ao dois grupos de cuidados: os que pertencem ao que se denomina “padrão de identidade” e ao que se denomina “padrão de qualidade”.As

normas que se direcionam para o padrão de qualidade dizem respeito ao uso do produto e as do padrão de identidade indicam se o produto esta ou não adulterado.

A especificação do biodiesel no Brasil ficou a cargo da Agência Nacional do Petróleo. Até o momento, foram editadas duas portarias sobre o biodiesel: a portaria nº 240, que trata do uso de combustíveis não especificados, ou seja, aqueles cujas características não estão definidas por dispositivos legais expedidos pela ANP; e a portaria nº 255, que trata da especificação técnica do biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel automotivo para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico. O assunto ainda necessita de modelo detalhado sobre a regulação da produção, da comercialização e do uso do biodiesel [ANP, 2005].

Nos EUA, a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) especifica as características mínimas para o biodiesel. No caso do diesel (e biodiesel), a responsabilidade é do comitê D02 para petróleo e lubrificantes. As normas de combustíveis são os valores mínimos aceitáveis; para o diesel, a norma ASTM é a D975. Em dezembro de 2001, ASTM aprovou a norma para biodiesel, a qual cobre o biodiesel puro. O biodiesel puro é autorizado caso a caso com os fabricantes de motores.

A maior experiência americana é com a utilização do B20. A aprovação da norma e revisões técnicas necessárias passou por uma discussão entre os fabricantes de motores e principais consumidores envolvidos.

3.3.4 Programa brasileiro de produção de biodiesel

O biodiesel passou a fazer parte oficialmente da matriz energética brasileira a partir da lei nº 11097, de 13 de janeiro de 2005, que o instituiu no Brasil. Em 1980, foi lançado pela Universidade do Ceará, pelo professor Expedito Parente, o que foi denominado na época de “prodiesel”. Esse projeto esteve “congelado” por razões de desinteresse da Petrobras, segundo o professor Parente. Em 2002, surgiram novamente as discussões para se implantar a produção de um substituto para o petróleo [PARENTE, 2003].

A mistura aprovada para ser utilizada facultativamente até 2008 é de 2%; a partir de 2008 essa mistura ao diesel será obrigatória, passando a ser facultativa a mistura de 5%. O governo, como forma de antecipar investimentos e promover o aparecimento de novas iniciativas de produção de biodiesel realizou recentemente um leilão de biodiesel, em que foram comercializados setenta milhões de litros para serem entregues a partir de 2006.

No Brasil, os estudos acerca de combustíveis alternativos iniciaram na década de 70, com a experiência do Proálcool, o qual foi implementado em razão do choque do petróleo [PLÁ, 2002]. A idéia de utilizar o biodiesel no Brasil surgiu na Universidade do Ceará, nos últimos anos da década de 70. O uso do biodiesel como combustível poderá se tornar um apoio às políticas governamentais na área social e ambiental, tendo em vista a contribuição que este combustível poderá representar para a atividade econômica do país. Dentre elas, podem-se destacar [MCT, 2005]:

- ✚ Criação de emprego e geração de renda no campo;
- ✚ Redução dos índices de emissões de gases causadores do efeito estufa;
- ✚ Redução da emissão de poluentes locais com melhorias na qualidade de vida e da saúde pública;
- ✚ Possibilidade de utilização dos créditos de carbono vinculados ao mecanismo de desenvolvimento limpo decorrentes do Protocolo de Kyoto;
- ✚ Diversificação da matriz energética.

Em oposição a essas vantagens, a viabilidade econômica para o uso comercial do biodiesel ainda requer análises mais aprofundadas, que deverão envolver, além das variáveis meramente econômicas, a mensuração das vantagens indiretas com a utilização de um combustível de origem renovável e a maior utilização de mão-de-obra na cadeia produtiva, promovendo, assim, a inclusão social dos brasileiros menos favorecidos [MCT, 2005].

O desenvolvimento de um projeto desse porte requer análises detalhadas e integradas das condições necessárias para sua implantação. Em especial, as relacionadas com as garantias de oferta regular e qualidade do produto e suas conseqüências para os usuários, logística de produção e distribuição.

A exemplo do que ocorreu com o programa de produção de etanol, existe a possibilidade de uma redução dos custos de produção de biodiesel pelo aproveitamento dos subprodutos e otimização das cadeias de fornecimento de insumos, ou seja, com o aprendizado e a organização da cadeia produtiva do biodiesel, novas possibilidades surgirão para contribuir para sua viabilização.

Dentro do projeto brasileiro de biodiesel, existem estudos que visam apoiar e difundir novas tecnologias. Dentre as principais diretrizes do programa estão:

- ✚ sustentabilidade da matriz energética: desenvolver tecnologias ambientalmente corretas;

✚ Sustentabilidade e autonomia energética comunitária: propiciar energia elétrica disponível às comunidades isoladas, agricultores e assentamentos.

As propostas envolvem a formação de equipes multidisciplinares, parcerias organizacionais e a mobilização das competências para atuar no programa resolvendo seus principais entraves [BRASIL, 2005].

Em relação ao biodiesel, a atuação na cadeia produtiva visa, dentre outras ações:

✚ Propiciar o adensamento energético da matéria-prima, tendo como referencial 2.000 kg/ha de óleo a curto prazo e 5.000 kg/ha a longo prazo;

✚ Aprimorar as atuais rotas de produção de biodiesel, com valorização do etanol como insumo, e desenvolvimento de novas rotas;

✚ Desenvolver tecnologias para racionalização do uso de energia na propriedade e substituir fontes de carbono fóssil por fontes renováveis.

3.4 Processo de Produção do Biodiesel

Os procedimentos concernentes à preparação da matéria-prima para a sua conversão em biodiesel visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão. Em princípio, é necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio seguido de uma operação de secagem ou desumidificação. A especificidade do tratamento depende da natureza e das condições da matéria graxa empregada como matéria-prima.

Após a reação de transesterificação, que converte o óleo de canola em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação.

A fase mais pesada é composta por glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados do álcool, de água e de impurezas inerentes ao óleo. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos e/ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas do óleo.

3.5 Reação de Transesterificação

A transesterificação de um óleo com monoálcoois (alcóolise), especificamente metanol ou etanol, promove a quebra da molécula dos triacilglicerídios, gerando mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como co-produto. O peso molecular desses monoésteres é próximo ao do diesel.

A similaridade encontrada nos pesos moleculares estende-se às propriedades físico-químicas, o que incentivou o teste dos ésteres graxos como melhor sucedâneo do diesel que os óleos vegetais "*in natura*".[KNOTHE, 1997].

Enquanto produto, pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características: é virtualmente livre de enxofre e aromático; tem número de cetano equivalente ao diesel; possui teor médio de oxigênio em torno de 11%; possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional; possui um nicho de mercado específico, diretamente associado à atividades agrícolas; não aumenta a poluição ambiental [KNOTHE, 2005].

A utilização de biodiesel traz uma série de vantagens ambientais, econômicas e sociais. Estudos demonstram que a substituição do óleo diesel mineral pelo biodiesel resulta em reduções de emissões de 20% de enxofre com relação ao diesel, 9,8% de anidrido carbônico, 14,2% de hidrocarbonetos não queimados, 26,8% de material particulado e 4,6% de óxido de nitrogênio. Os benefícios ambientais podem, ainda, gerar vantagens econômicas. O país poderia enquadrar o biodiesel nos acordos estabelecidos no Protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos mecanismos de desenvolvimento limpo, já que existe a possibilidade de venda de cotas de carbono através do Fundo Protótipo de Carbono, pela redução das emissões de gases poluentes e, também, créditos de "seqüestro de carbono", através do Fundo Bio de Carbono, administrados pelo Banco Mundial.

Por outro lado, enquanto combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação. Entre as várias oleaginosas que se tem conhecimento na literatura, as que apresentam um alto teor de óleo na semente, são favoráveis para a produção de biodiesel. Dentre estas, pode-se destacar as sementes oleaginosas de soja, amendoim, girassol, babaçu, milho, canola (colza), mamona e algodão.

O biodiesel é definido, quimicamente, como um éster de ácido graxo de cadeia longa, derivado de fontes de lipídios renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais. De um modo geral, chama-se transesterificação a reação de um lipídeo com um álcool para produzir um éster e um co-produto, o glicerol. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicérides e os diglicérides são os intermediários. A reação de transesterificação é apresentada na Figura 3.1.

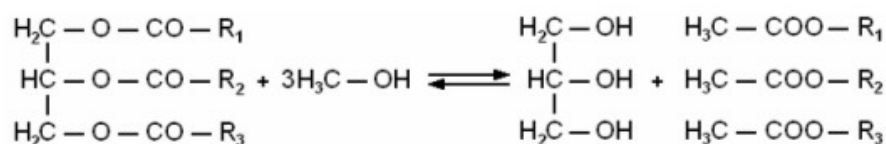


Figura 3.1. Transesterificação de triglicérides com álcool.

Nesta reação, são necessários 3 moles de álcool para cada mol de triglicérideo [(a) SANTOS et. al., 2003]. Na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocar a reação para o lado dos produtos) e permitir a separação do glicerol formado. Na Figura 3.2 é mostrada em etapas, a reação de transesterificação aplicada à obtenção do biodiesel.

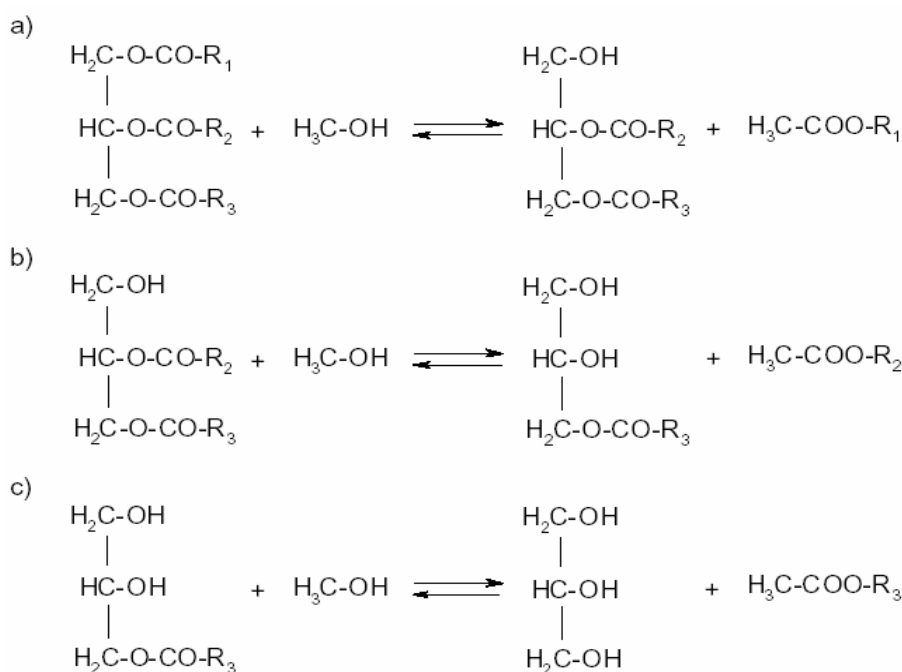


Figura 3.2. Esquema da reação de transesterificação em passos.

A Figura apresentada mostra a reação de transesterificação aplicada à obtenção do biodiesel na rota metílica, (utilizando o metanol).

A literatura aponta que a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação. Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, porém, ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são KOH e NaOH.

É importante referir que, apenas os álcoois simples, tais como, o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, devem ser utilizados especialmente na transesterificação. Dentre esses, o metanol e o etanol são os mais utilizados, a utilização de metanol na transesterificação é, geralmente, preferida por razões econômicas e por razões relacionadas com o processo.

De fato, o metanol é mais barato que o etanol isento de água e possui uma cadeia mais curta e uma maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre o éster e a glicerina. Contudo, a utilização de etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que, este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, não levanta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade. No entanto, a utilização de etanol implica que este esteja isento de água, assim como, que o óleo utilizado como matéria-prima apresente um baixo conteúdo de água, pois caso contrário a separação da glicerina será difícil [National Biodiesel Board, 1998].

Vale salientar que, no Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool, de forma disseminada em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, possam influenciar numa decisão. Realmente, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, quando este álcool é obtido de derivados do petróleo. No entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, quando esta suposta vantagem ecológica pode desaparecer.

Dentre esses, o metanol e o etanol são os mais utilizados, assim a utilização de metanol na transesterificação é, geralmente, preferida por razões econômicas e por razões relacionadas com o processo de produção.

São várias as razões que têm motivado a retomada do biodiesel como modelo para a indústria automotiva, tais como, o recente aumento nas cotações do barril de óleo cru, a

redução dos estoques internacionais de petróleo e questões de caráter político e ambiental [FERRARI et. al., 2005].

3.6 Análise Térmica

3.6.1 Definição e história

Análise Térmica é definida como: "Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura" [MOTHÉ e AZEVEDO, 2002].

Em 1903, foi descrita a primeira termobalança utilizando-se a microbalança de torção de quartzo equipada com um forno elétrico para o estudo da perda de massa aquecendo zircônia e outros minerais. A designação do termo termobalança surgiu em 1915 e a primeira termobalança comercial surgiu nos Estados Unidos, através dos laboratórios da Niagara Eletrônica, avaliada como instrumento em 1949.

A análise térmica diferencial é uma técnica térmica em que a temperatura de uma amostra é comparada com a temperatura de um material termicamente inerte. A mudança de temperatura na amostra com relação à referência deve-se a processos físicos e químicos e é detectada por um método diferencial, conforme ilustrado na Figura 3.3.

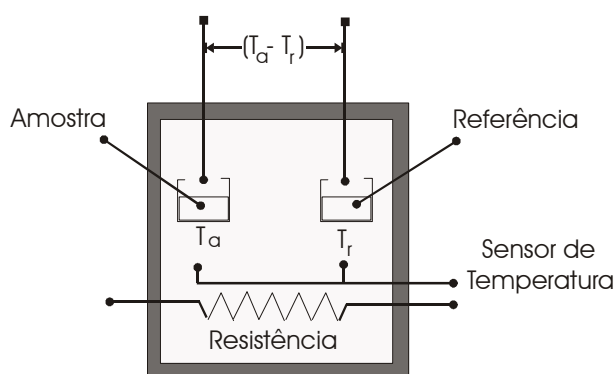


Figura 3.3. Esquema de um aparelho de Análise Térmica Diferencial.

O que difere a Análise Térmica das outras técnicas analíticas instrumentais é o desenvolvimento progressivo em função dos trabalhos exaustivos de pesquisadores isolados não sendo caracteristicamente uma técnica de marketing ou de divulgação intensiva, como ocorreu com outras técnicas instrumentais que foram surgindo ao longo dos anos como panacéia universal analítica.

Com a criação da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) e, também, o desenvolvimento dos equipamentos comerciais, respaldaram a Análise Térmica como um campo extremamente ativo, podendo ser aplicado em inúmeras direções [CONCEIÇÃO, 2004 (a)].

3.6.2 Técnicas Termoanalíticas

As técnicas termoanalíticas podem ser consideradas como um instrumento essencial nos estudos da cinética e mecanismo das substâncias. Devido ao fato do fornecimento de muitas informações, em outros métodos convencionais, certas informações podem ficar mascaradas. Os critérios para que uma técnica térmica possa ser considerada termoanalítica devem ser [WENDLANDT, 1986]:

- ✚ Medir uma propriedade física;
- ✚ Expressar a medida, direta ou indiretamente, em função da temperatura;
- ✚ Realizar a medida sob um controle de temperatura.

A Tabela 3.2 mostra uma classificação geral das principais técnicas termoanalíticas de acordo com a propriedade física acompanhada.

Tabela 3.2. Principais Técnicas da Análise Térmica.

TÉCNICA	PROPRIEDADE	ABREVIATURA
Termogravimetria	Massa	TG
Termogravimetria Derivada		DTG
Análise Térmica Diferencial	Temperatura	DTA
Calorimetria Exploratória Diferencial	Entalpia	DSC
Análise Termomecânica	Propriedades Mecânicas	TMA
Análise Dinâmico Mecânica		DMA
Termodilatometria	Dimensões	-
Termossonimetria	Propriedades acústicas	-
Termoacustimetria		TS
Termooptometria	Propriedades Ópticas	-
Termoeletrometria	Propriedades Elásticas	-
Termomagnetometria	Propriedades Magnéticas	-
Análise Termoparticulada	Desprendimento de Partículas	TPA

Pode-se aperfeiçoar as técnicas de caracterização dos materiais combinando-as com outras técnicas analíticas, principalmente, para caracterização dos produtos gasosos liberados, podendo ser possível freqüentemente, à realização de medidas simultâneas das mais variadas propriedades [BROWN, 1998].

Dentre os vários sistemas simultâneos existentes, pode-se citar: termogravimetria-cromatografia gasosa (TG-CG); termogravimetria-espectrometria de massa (TG-MS) e termogravimetria-cromatografia gasosa-espectrometria de massa (TG-CG-MS) [DOLLIMORE et. al., 1984 e SZEKELY et. al., 1992].

O sistema de análise avançada TG/CG/MS possui a capacidade de observar e quantificar as mudanças que ocorrem na amostra de acordo com a variação de sua massa, que está sujeita ao aquecimento a uma velocidade constante (TG) e a qualificação e quantificação da variedade de gases liberados, que são continuamente medidos e analisados (CG/MS). O sistema TG/CG/MS oferece um completo entendimento do estudo de mecanismo da decomposição térmica, através da aquisição da curva TG e de dados moleculares.

As técnicas termoanalíticas mais usadas são TG e DTA, seguidas por DSC e TMA. Algumas dessas técnicas serão apresentadas, a seguir com suas respectivas aplicações [WENDLANDT, 1986].

3.6.3 Termogravimetria (TG)

Baseando-se nos estudos da variação da massa de uma amostra, a termogravimetria é o resultado de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. Os métodos termogravimétricos mais utilizados são:

✚ **Dinâmico** → é o mais utilizado, pois a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta.

✚ **Isotérmico** → a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo, mantendo-se a temperatura constante. É um caso, usado geralmente, em trabalhos cinéticos.

✚ **Quase-isotérmico** → a partir do momento que começa a perda de massa da amostra ($\Delta m \neq 0$), a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize novamente (Δm

= 0). Neste momento recomeça o aquecimento e este procedimento pode ser repetido em cada evento da decomposição.

A Figura 3.4 mostra as curvas típicas dos três métodos mencionados.

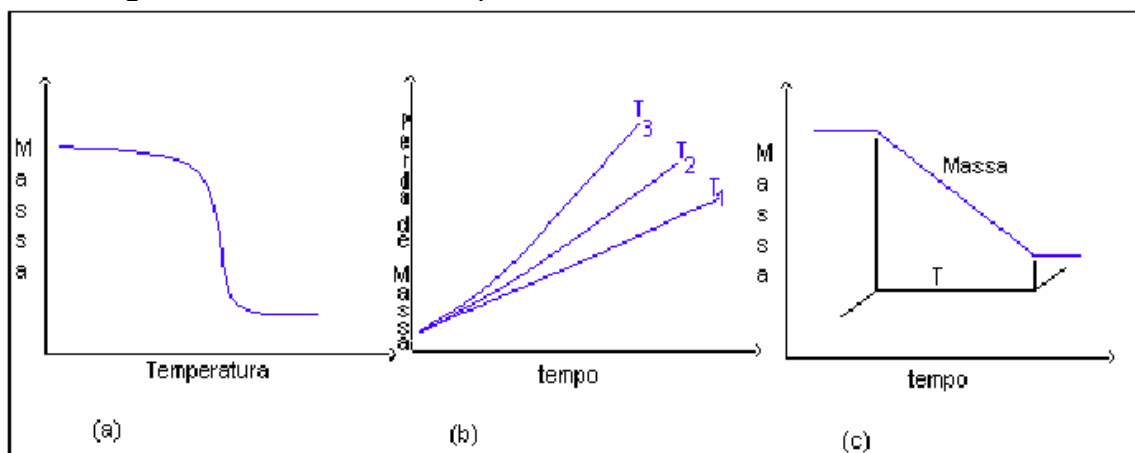


Figura 3.4. Curvas típicas dos métodos termodinâmicos: a) TG dinâmico; b) TG isotérmico; c) TG quase-isotérmico.

Quando se deseja acompanhar as variações de massa envolvidas em um experimento é essencial à aplicação da termogravimetria. Esse tipo de medida é realizada utilizando um equipamento denominado termobalança.

A termobalança consiste na combinação de uma microbalança eletrônica adequada com um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada [WENDLANDT, 1986].

Em geral, a maioria das balanças baseia-se no princípio da balança de nulo, operando em equilíbrio contínuo, pois os eventuais deslocamentos do travessão são detectados por um arranjo de feixe luminoso e o restabelecimento ocorre através da força de um motor de torque magnético.

Os fornos, de um modo geral, são capazes de operar até 1000 - 1200°C, existindo também fornos que podem operar até 1600 - 2400°C. A temperatura do forno e da amostra é determinada através de um par termoeletrico e o sensor deve estar localizado próximo da amostra ($\cong 1$ a 2 mm).

A escolha do porta-amostra ocorre de acordo com a substância a ser analisada e com a temperatura máxima de aquecimento aplicada a essa substância. Esses portas-amostra são, geralmente, constituídos de alumínio (temperatura máxima de 600°C), alumina (temperatura máxima de 1200°C), platina, níquel, quartzo, tungstênio, grafite e cobre.

É possível controlar a atmosfera que envolve a amostra, podendo viabilizar o trabalho com atmosfera estática ou dinâmica à pressão ambiente, sob pressão ou a vácuo. Podem ser utilizados gases inertes (nitrogênio, argônio), oxidantes (oxigênio) ou corrosivos [WENDLANDT, 1972].

Como resultados desses experimentos termogravimétricos, tem-se curvas nas quais pode-se observar variações de massa, de modo que possa originar produtos voláteis [IONASHIRO et. al., 1980].

As curvas termogravimétricas podem ser utilizadas para análises em que se observa mudança de massa. Caso essa mudança de massa não seja observada, pode-se utilizar técnicas térmicas como: DSC, DTA e TMA. Se essa mudança de massa foi muito pequena (<1%), pode-se empregar a análise de gás desprendido (EGA) [FERNANDES, 1995 e CONCEIÇÃO, 2000].

Nos estudos termogravimétricos, as principais aplicações são:

- ✚ Decomposição e estabilidade térmica das substâncias orgânicas e inorgânicas e dos mais variados materiais, tais como: minerais, carvão, madeira, petróleo, polímeros, alimentos, fármacos e outros;
- ✚ Corrosão de metais em atmosferas constituídas por diferentes gases e em faixas muito amplas de temperatura;
- ✚ Velocidade de destilação e evaporação de líquidos e de sublimação de sólidos;
- ✚ Desidratação, higroscopicidade, absorção, adsorção, dessorção, determinação do teor de umidade, fração volátil e teor de cinzas de vários materiais;
- ✚ Cinética das reações, inclusive de reações no estado sólido e também descoberta de novos compostos químicos;
- ✚ Determinação da pureza e da estabilidade térmica de reagentes analíticos, inclusive padrões primários e secundários;
- ✚ Estudo sistemático das propriedades térmicas dos precipitados, de acordo com os processos de precipitação utilizados;
- ✚ Desenvolvimento de processos analíticos gravimétricos;
- ✚ Curva de ignição dos meios de filtração e da conveniência de se secar ou calcinar um precipitado;
- ✚ Determinação de um único componente ou da composição de misturas com dois ou três componentes;
- ✚ Caracterização funcional de compostos orgânicos;

- Definição da estequiometria;
- Estabelecimento da composição e estabilidade térmica de compostos intermediários;
- Composição do resíduo e decomposição térmica em várias condições de atmosfera e temperatura;
- Sensibilidade do mecanismo e do registro.

3.6.4 Termogravimetria Derivada (DTG)

A Termogravimetria Derivada (DTG) é a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura da curva TG. Esta técnica é capaz de auxiliar na visualização e esclarecimentos dos eventos que ocorrem na curva TG. A área dos picos da curva DTA é proporcional ao total de massa perdida pela amostra, além de possibilitar a determinação da temperatura de pico, e as temperaturas inicial e final do processo [FERNANDES, 1995 e SILVA, 2005].

Pode-se citar como aplicações da curva DTG:

- a) Separação de reações sobrepostas

Onde é possível identificar as reações sobrepostas a partir da curva de DTG, através da formação dos picos, uma vez que, cada pico formado corresponde a um fenômeno ocorrido.

- b) Identificação de uma determinada substância

Mantendo as mesmas condições de análise, com os picos registrados na curva de DTG, é possível identificar a amostra, levando em consideração a atmosfera envolvida, fluxo de gás, massa da amostra, composição do cadinho e a razão de aquecimento;

- c) Variação da massa calculada, em reações sobrepostas;
- d) Medida da altura do pico analisada quantitativamente;
- e) Diferença entre os eventos térmicos comparados com a curva DTA.

3.6.5 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica térmica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento.

As mudanças na temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) devido à mudança de fase, fusão, inversão da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de fase, desidratação, redução e outras reações químicas [MOTHÉ e AZEVEDO, 2002].

As variações de temperatura da amostra são causadas por transições entálpicas, endotérmicas ou exotérmicas, registrando-se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência em função da temperatura ($\Delta T = T_a - T_r$), daí o termo diferencial.


Quando se aquece uma amostra, seu calor específico tende a variar, com a mudança de estado físico ocorre uma alteração brusca, ocorrem também, processos como fusão e decomposição, nos quais há variações de entalpia, como por exemplo: calor latente de fusão, calor de reação e outros. Caso uma reação endotérmica aconteça no interior da amostra, a temperatura da amostra, comparada com a temperatura da referência, produz uma diferença de temperatura e, por analogia, uma diferença oposta de temperaturas aparece como efeitos exotérmicos [MOTHÉ e AZEVEDO, 2002].

Dessa forma, a técnica pode ser utilizada na identificação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos, metais, minerais, graxas, óleos, polímeros, madeiras e outros. Essa técnica também pode ser utilizada na área farmacêutica para determinar a estabilidade térmica, oxidação e transição vítrea dos fármacos, além da determinação da pureza dos materiais biológicos. A DTA e a DSC estão sendo utilizadas na indústria, especialmente na área de polímeros, metalurgia, geologia e cerâmicas, tendo como principal objetivo a identificação de materiais e, também, a estabilidade térmica e oxidativa.

3.6.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Essas medidas informam, qualitativamente e quantitativamente sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica [MOTHÉ e AZEVEDO, 2002].

Dentre as aplicações da DSC, pode-se citar:

 Estudo de eventos térmicos - calor específico, pureza, polimorfismo, transição vítrea, gelatinização, cinética de reações, comportamento de fusão e cristalização;

- ✚ Identificação de substâncias – através da forma, posição e número de picos endotérmicos ou exotérmicos em função da temperatura;
- ✚ Determinação quantitativa de substâncias - pois o calor da reação é proporcional à quantidade de substância;
- ✚ Identificação, composição quantitativa de materiais e estabilidade térmica e oxidativa – sendo utilizada na área de polímeros, metalúrgica, geologia, cerâmica, alimentos;
- ✚ Determinação da estabilidade térmica, oxidação e transição vítrea de fármacos.

A DSC apresenta as seguintes vantagens:

- ✚ Tempo de análise rápido (geralmente, 30 minutos);
- ✚ Preparação fácil da amostra;
- ✚ Aplicabilidade em sólidos e líquidos;
- ✚ Faixa de temperatura larga;
- ✚ Medidas quantitativas.

Desvantagens e limitações da DSC:

- ✚ Sensibilidade reduzida quando a linha base está em inclinação ou curvatura;
- ✚ Para aumentar a sensibilidade é necessário elevar as razões de aquecimento, mas com isso a resolução é reduzida;
- ✚ Algumas transições observadas são complexas e apresentam dificuldades para interpretação (por exemplo, temperatura de transição vítrea, fusão e cristalização).

3.7 Fatores que podem influenciar nas curvas termogravimétricas e calorimétricas

Como em qualquer técnica experimental, na gravimetria existem fatores que afetam os resultados. A TG provavelmente tem um número grande de variáveis devido à natureza dinâmica da variação da temperatura na amostra. Basicamente, os fatores que podem influenciar na curva de variação da massa da amostra são classificados em duas categorias: os fatores relacionados ao equipamento e às características da amostra [HAINES, 1995].

Fatores relacionados ao equipamento:

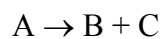
- ✚ Atmosfera do forno;
- ✚ Composição do conteúdo da amostra;
- ✚ Razão de aquecimento;
- ✚ Geometria do forno e da mostra;
- ✚ Registro;
- ✚ Sensibilidade do mecanismo e do registro.

Fatores relacionados à amostra:

- ✚ Calor de reação;
- ✚ Condutividade térmica;
- ✚ Empacotamento da amostra;
- ✚ Natureza da amostra;
- ✚ Quantidade da amostra;
- ✚ Solubilidade de gás desprendido na amostra;
- ✚ Tamanho da partícula.

3.8 Equações cinéticas de decomposição térmica de sólidos

Em geral, a velocidade de uma reação homogênea da forma:



é medida pela diminuição da concentração do reagente A ou pelo aumento da concentração de um dos produtos (B ou C) à temperatura constante.

A equação de velocidade é mostrada pela expressão abaixo.

$$V = k f(C) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

A velocidade específica (k) é função da temperatura e é dada pela equação de Arrhenius (Equação 3.2):

$$k = Ae^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Em que: E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial e R é a constante universal dos gases.

A maioria das reações do estado sólido pode ser representada por equações do tipo:





$$g(\alpha) = k(T) t \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Em que: α é a fração decomposta no tempo t ; $g(\alpha)$ é a função matemática integrada que representa o modelo cinético da reação e $k(T)$ é a constante de velocidade.

De maneira geral, as equações cinéticas que descrevem a decomposição térmica de sólidos podem ser classificadas em diferentes tipos de processos, denominados de processos controlados por nucleação, por mecanismos de difusão e por reações na fase limítrofe, os quais incluem aspectos geométricos e físico-químicos, dependendo da etapa determinante da velocidade de reação [SILVA, 2005].





a) Processos controlados por Nucleação

A nucleação é seguida pelo crescimento nuclear, com ou sem superposição de núcleos, e são consideradas as velocidades das duas etapas, por serem significativas na descrição cinética da decomposição. Pertencem a este grupo, as seguintes equações:

-  Lei de Potência;
-  Equação de Avrami-Erofeyev;
-  Equação de Prout-Tompkins;
-  Equação de Ordem 1.


b) Processos controlados por Mecanismos de Difusão


Os mecanismos de difusão ocorrem nos processos em que a nucleação é instantânea e o prosseguimento da reação ocorre por interpenetração das partículas reagentes, que provavelmente é a etapa determinante da velocidade do processo [SILVA, 2005]. Têm-se os seguintes mecanismos de difusão:


-  D1 (difusão unidimensional);
-  D2 (difusão bidimensional);
-  D3 (difusão tridimensional, equação de Jander);
-  D4 (difusão tridimensional, equação de Ginstling-Brounshtein).

c) Processos controlados por reações na Fase Limítrofe

Se o processo de nucleação ocorre de acordo com o modelo da nucleação instantânea e se a difusão for extremamente rápida, impedindo que os reagentes se combinem tão rapidamente na interface da reação a fim de estabelecer o estado de equilíbrio, o processo será controlado pela fase limítrofe [WENDLANDT et. al., 1973 e SANTOS, 2004 (a)]. A velocidade da transformação é governada pelo movimento da interface e as relações entre a fração decomposta e o tempo podem ser encontradas a partir de considerações geométricas. Estes modelos são conhecidos também por geometria em contração [FEVRE et. al., 1975] e são denominados de:

 R1 (Crescimento Nuclear Unidimensional);

 R2 (Crescimento Nuclear Bidimensional);

 R3 (Crescimento Nuclear Tridimensional).

A expressão cinética apropriada para a decomposição térmica de um sólido é, geralmente, determinada analisando-se os dados experimentais e utilizando a equação que proporcione um melhor ajuste da curva experimental. As equações cinéticas mais utilizadas para a decomposição térmica de sólidos estão apresentadas na Tabela 3.3. [TANAKA et. al., 1982 e CRIADO et. al., 1984].

Tabela 3.3. Equações cinéticas para a decomposição térmica de sólidos.

Símbolo da função	Mecanismo	$g(\alpha)$
1. Curvas α versus t aceleratórias		
Pn	<i>Lei da potência \rightarrow crescimento uni, bi, ou tridimensional à velocidade constante, sem superposição de núcleos.</i>	$\alpha^{1/n}$
$E1$	<i>Lei exponencial</i>	$\ln \alpha$
2. Curvas α versus t sigmoidais		
Am	<i>Avrami-Erofeyev \rightarrow nucleação caótica seguida do crescimento nuclear à velocidade constante, sem superposição de núcleos ($n = 2, 3, 4$).</i>	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$
Na	<i>Prout-Tompkins \rightarrow nucleação em cadeias ramificadas independentes do tempo.</i>	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] + C$
Ax	<i>Prout-Tompkins modificado \rightarrow nucleação em cadeias ramificadas com superposição de núcleos e velocidade de ramificação inversamente proporcional a t.</i>	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] + C$
3. Curvas α versus t desaceleratórias		
<i>3.1 – Baseadas nos modelos geométricos:</i>		
$R1$	<i>Ordem 0 \rightarrow reação na fase limítrofe, crescimento nuclear unidimensional, simetria plana.</i>	$1 - (1 - \alpha)$
$R2$	<i>Ordem 1/2 \rightarrow reação na fase limítrofe, crescimento nuclear bidimensional, simetria cilíndrica.</i>	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
$R3$	<i>Ordem 2/3 \rightarrow reação na fase limítrofe, crescimento nuclear tridimensional, simetria esférica.</i>	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
<i>3.2 - Baseados nos mecanismos de difusão:</i>		
$D1$	<i>Difusão unidimensional \rightarrow Simetria plana, lei parabólica.</i>	α^2
$D2$	<i>Difusão bidimensional \rightarrow Simetria cilíndrica.</i>	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
$D3$	<i>Difusão tridimensional \rightarrow Simetria esférica, equação de Jander.</i>	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
$D4$	<i>Difusão tridimensional \rightarrow Simetria esférica, equação de Gistling-Brounshtein.</i>	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
<i>3.3 – Baseados na “ordem de reação”:</i>		
$F1$	<i>1ª Ordem \rightarrow nucleação caótica, único núcleo por partícula - Lei de decaimento unimolecular (Mampel).</i>	$-\ln(1 - \alpha)$
$F2$	<i>2ª Ordem.</i>	$1/(1 - \alpha)$
$F3$	<i>3ª Ordem.</i>	$[1/(1 - \alpha)]^2$

A determinação do modelo cinético de uma reação na prática é realizada tentando alguns ajustes na equação, utilizando um programa. Cada curva cinética consiste em um tratamento matemático para a determinação dos coeficientes de regressão linear das equações testadas. A seleção criteriosa para o melhor modelo cinético é baseada no valor do coeficiente

linear mais próximo de um e do menor desvio padrão, entre os valores experimentais e calculados de $g(\alpha)$. As curvas teóricas obtidas para o modelo que melhor se ajustarem aos dados experimentais são utilizadas no cálculo dos parâmetros cinéticos.

3.9 Estudo cinético da decomposição térmica de sólidos

O procedimento cinético, classicamente utilizado, consiste na determinação da fração decomposta (α) em função do tempo de reação, quer em processos ocorrendo à temperatura constante, quer em processos em que a temperatura varia linearmente com o tempo. A velocidade da reação é, geralmente, definida em função da fração decomposta (α), que ao ser utilizada na termogravimetria é definida como a relação entre a perda de massa em um tempo (t) ou temperatura (T) e a perda de massa total para um dado estágio da reação [SANTOS, 2004 (a)]

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_\infty} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Em que: m_o é a massa inicial da amostra; m_∞ é a massa da amostra no final do estágio em estudo; m_t é a massa da amostra em um tempo (t) ou temperatura (T).

As análises cinéticas de decomposição térmica de sólidos podem ser realizadas através de dois tratamentos teóricos denominados Isotérmico e Não-Isotérmico ou Dinâmico.

3.9.1 Método isotérmico

Utilizado o método isotérmico para estudar a cinética de decomposição térmica de sólidos, tem-se como resultado curvas cinéticas que ilustram a relação entre a fração decomposta (α) e o tempo (t).

A fundamentação para o estudo da cinética isotérmica é baseada na seguinte equação de velocidade:

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Em que: α é a fração decomposta; t é o tempo de reação e T é a temperatura da amostra.

A função $f(\alpha)$ deve ser determinada experimentalmente e sua forma indica o mecanismo através do qual a decomposição se processa. Desenvolvendo a equação 3.5 tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \therefore \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)dt \therefore \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) \int_0^t dt \quad (\text{Eq. 3.6})$$

$$\text{Fazendo } g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}, \text{ tem-se } g(\alpha) = kt \quad (\text{Eq. 3.7})$$

A função $g(\alpha)$ é determinada ajustando-se as equações mostradas na Tabela 3.3. A função $k(T)$, que descreve a constante de velocidade da reação em relação à temperatura, é usualmente descrita pela Lei de Arrhenius. Esta expressão, que é totalmente aceita para reações homogêneas, é, então, estendida para reações heterogêneas, apesar do significado dos parâmetros serem questionáveis neste caso. Assim, para distinguir entre reações homogêneas e heterogêneas no estado sólido, os parâmetros cinéticos devem ser designados aparentes. Deste modo, o fator de frequência (A) deve ser chamado de fator pré-exponencial e a energia de ativação (E) deve ser chamada de energia de ativação aparente.

O tratamento matemático de cada curva cinética consiste na determinação dos coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas. O melhor modelo é aquele que apresenta o menor desvio padrão e o maior coeficiente de correlação linear entre os valores experimentais e calculados de $g(\alpha)$, assim como um valor aceitável para a energia [SANTOS, 2004 (b)].

Uma vez determinado o modelo cinético que descreve a reação em estudo, a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial podem ser determinados através da equação de Arrhenius na forma linearizada:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

3.9.2 Método dinâmico ou não-isotérmico

Em 1928, foi apresentado o conceito de cinética dinâmica. A partir da década de 60, começou a ser publicado um grande número de artigos em que parâmetros cinéticos, energia de ativação e fator pré-exponencial para reação de decomposição térmica de sólidos, foram determinados por técnicas dinâmicas. O método dinâmico, utilizando a termogravimetria, tem sido amplamente utilizado nos últimos anos em estudos cinéticos de decomposição

térmica de sólidos. Embora esta técnica esteja sujeita à várias críticas e tenha sido seriamente questionada por vários autores, um grande número de trabalhos sobre o tema continua a ser publicado, inclusive propondo-se novos métodos [CONCEIÇÃO, 2004 (b)].

Como no método isotérmico, os cálculos cinéticos através da termogravimetria dinâmica são baseados na equação 3.5:

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Onde o valor de $k(T)$, que geralmente aplica-se em intervalos limitados de temperatura [SANTOS, 2004(a) e ZSAKÓ, 1996], é substituído de acordo com a Equação de Arrhenius e incluindo-se a razão de aquecimento:

$$\phi = \frac{dT}{dt} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Escrevendo a equação 3.10 na forma integral tem-se:

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (\text{Eq. 3.11})$$

O primeiro termo da equação 3.11 é fácil de resolver e depende da função $f(\alpha)$, entretanto, a integral da exponencial não apresenta solução exata, mesmo assim, várias aproximações para o cálculo desta integral têm sido propostas, originando métodos diferentes para o cálculo dos parâmetros cinéticos, tais como: Coats-Redfern, Madhusudanan, Horowitz-Metzger e Van Krevelen [WENDLANDT et. al., 1973; HOROWITZ et. al. 1963; CONCEIÇÃO, 2004 (a); ZSAKÓ, 1968; FLYNN et. al., 1966 e BLAZEJOWSKI et. al., 1981].

O resultado de um experimento dinâmico é um conjunto de valores de algumas variáveis, tal como, massa, que é prontamente convertido para fração decomposta a várias temperaturas [SIMMONS et. al., 1972].

A equação 3.11 é, descrita como:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{R\phi} p(x) \quad (\text{Eq. 3.12})$$

Em que: $p(x)$ representa a integral também conhecida como integral de temperatura.

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \left(\frac{E}{R}\right) \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) p(x) \quad (\text{Eq. 3.13})$$

Em que: $x = E/RT$.

Uma aproximação frequentemente utilizada para a integral $p(x)$ é obtida por Doyle [1961]:

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567 \frac{E}{RT} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

Doyle [1961] e Zsakó [1968] publicaram tabelas de $p(x)$ em função da energia de ativação e da temperatura, de grande utilidade na aplicação dos métodos matemáticos propostos.

3.10 Propriedades Reológicas

Reologia é definida como o estudo da mudança na forma e no fluxo da matéria, abrangendo elasticidade, viscosidade e plasticidade [BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, 1994]. As propriedades de fluxo são, usualmente, ilustradas utilizando gráficos da tensão de cisalhamento e da viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

A viscosidade é uma das variáveis que caracteriza reologicamente uma substância. Entende-se por propriedade reológica aquela que especifica a deformação ou a taxa de deformação que uma substância apresenta quando sujeita a uma tensão. A viscosidade de um sistema newtoniano é constante e independente da taxa de cisalhamento, caso contrário, o sistema é dito não-newtoniano. Um sistema pseudo-plástico apresenta uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento [NIKUMBH, 1991]. O sistema também pode ser dilatante, ou seja, a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento.

Metodologia

4 Metodologia

4.1 Obtenção do Biodiesel

A obtenção do biodiesel de canola deu-se a partir do óleo de canola encontrado no comércio local a síntese foi realizada pelas rotas metílica e etílica.

4.1.1 Biodiesel na rota metílica

Para se obter o biodiesel na rota metílica foi utilizado 20g de álcool metílico, 1g de KOH e 100g de óleo, razão molar (1:6).

O biodiesel de canola na rota metílica foi obtido da seguinte forma: misturou-se 20g de álcool metílico com 1g de KOH em agitação constante até a homogeneização completa formando o metóxido de potássio. Com o metóxido de potássio formado, acrescentou-se 100g do óleo de canola, em agitação constante, sobre uma placa de agitação magnética. Essa mistura ficou por 50 minutos sendo agitada, em temperatura ambiente para ocorrer a reação de transesterificação.

Ao término da reação, transferimos a mistura para um funil de decantação, com a finalidade de separar as fases. Após 30 minutos em repouso, observou-se nitidamente duas fases, uma clara e menos densa, rica em ésteres metílicos e a outra mais escura e mais densa, rica em glicerina (Figura 4.1).



Figura 4.1. Separação da glicerina e do biodiesel de canola na rota metílica.

Depois de 24 horas de decantação, a glicerina foi recolhida, ficando apenas o biodiesel de canola (Figura 4.2).



Figura 4.2. Biodiesel metílico após retirar a glicerina.

O biodiesel foi submetido a um processo de lavagem com HCl 0,1N. Em seguida, os ésteres metílicos foram lavados com água destilada (Figura 4.3).



Figura 4.3. Processo de lavagem do biodiesel metílico.

E, por fim, o biodiesel puro foi obtido separando a água por decantação, e os traços de umidade e de álcool foram eliminados através de um aquecimento na estufa à 100 °C, durante 80 minutos. A partir disso, foi feita a caracterização do biodiesel. Essas caracterizações indicam a qualidade do mesmo, para evitar danos ao motor.

4.1.2 Biodiesel de canola na rota etílica

O biodiesel na rota etílica foi obtido utilizando-se 30g de álcool etílico, 1g de KOH e 100g de óleo, razão molar (1:6).

O metóxido de potássio foi obtido misturando 30g de etanol com 1g de KOH, após a homogeneização do etóxido de potássio, adicionou-se 100g do óleo de canola, essa mistura foi colocada em uma placa de agitação magnética para efetuar a reação de transesterificação durante 80 minutos, à temperatura ambiente.

Essa mistura foi colocada em um funil de decantação para separação das fases. Após 30 minutos de repouso foram observadas nitidamente duas fases: uma menos densa e clara, rica em ésteres etílicos e outra mais densa e escura, rica em glicerina (Figura 4.4).



Figura 4.4. Separação da glicerina e do biodiesel de canola na rota etílica.

Depois de um repouso de 24 horas, a glicerina foi retirada, ficando apenas o biodiesel. A Figura 5.6 ilustra o biodiesel após a separação da glicerina.



Figura 4.5. Biodiesel etílico após separação da glicerina.

Após a separação, o biodiesel foi submetido ao processo de lavagem (Figura 4.6).



Figura 4.6. Processo de lavagem do biodiesel na rota etílica.

O biodiesel foi purificado, pelo processo de lavagem e secagem, como já descrito no processo da rota metílica. A Figura 4.7 ilustra o fluxograma geral da produção do biodiesel de canola.

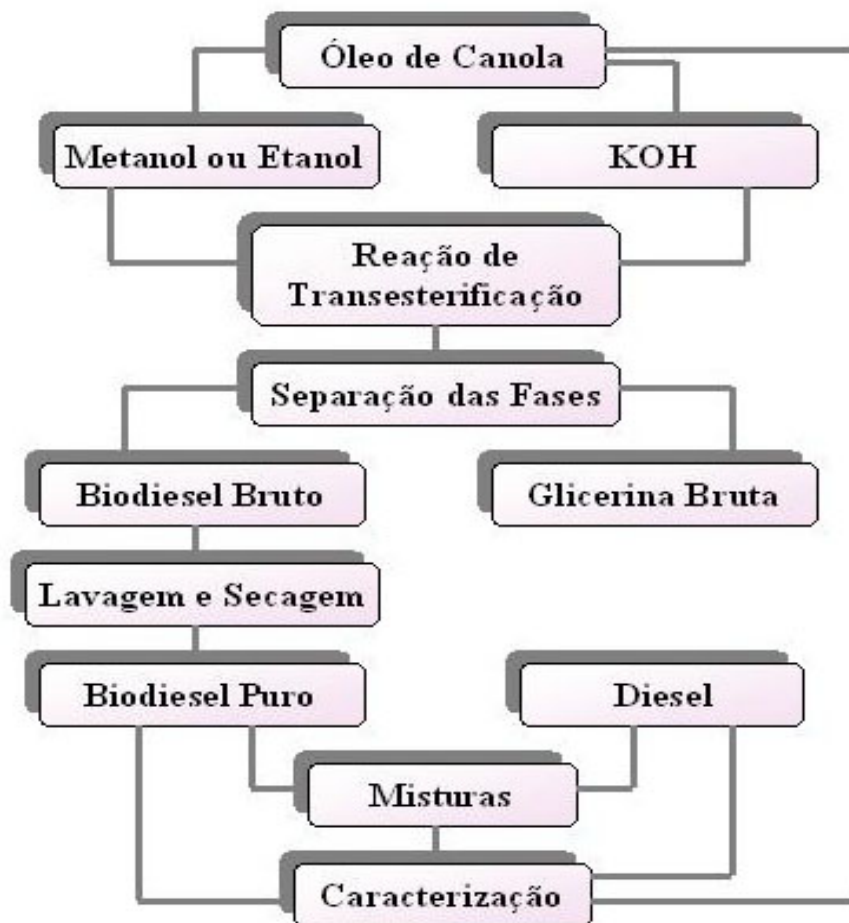


Figura 4.7. Fluxograma geral da produção do biodiesel de canola.

4.2 Caracterização físico-química

O óleo foi analisado de acordo com as normas da AOCS (*American Oil Chemists Society*). As análises do biodiesel puro (B100) foram realizadas de acordo com as normas da *American Society of Testing and Materials* (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) indicadas pela Resolução nº 42 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)(Anexo 2), e do diesel de acordo com a Portaria 310/2001 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Anexo 1).

4.2.1 Índice de Acidez

A conservação do óleo é indicada pelo índice de acidez, que é definido como a massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres de 1 g da amostra. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre.

O índice de acidez alto tem um efeito negativo no que diz respeito à qualidade do óleo, podendo torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor.

Na determinação do índice de acidez, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução de éter-álcool (2:1), previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea.

O cálculo do índice de acidez foi feita pela expressão abaixo:

$$Ia = \frac{V_x f \times 5,61}{P} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Em que: Ia é o índice de acidez, V é o volume (mL) da solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na solução; f é o fator da solução de hidróxido de sódio e P é a massa (g) da amostra.

4.2.2 Ácidos graxos livres

O método determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados, além da qualidade do óleo para consumo ou como carburantes.

Na determinação dos ácidos graxos livres, pesou-se 5 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou 50 mL de álcool etílico a 95 %, previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,1 N, utilizando 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1 % como indicador. Em seguida, aqueceu-se a solução sobre uma placa térmica até iniciar a ebulição. Depois, titulou-se ainda quente com solução aquosa de NaOH 0,1 N, até coloração rósea persistente por 15 segundos.

O cálculo do teor de ácidos graxos livres baseou-se na equação 4.2:

$$AGI = \frac{V_x f x 28,2}{P} \quad (\text{Eq.4.2})$$

Em que: AGI é o teor de ácidos graxos livres V é o volume (mL) da solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na solução; f é o fator da solução de hidróxido de sódio e P é a massa (g) da amostra.

4.2.3 Índice de Saponificação

O índice de saponificação consiste em definir a massa (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra. É inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes e importante para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, em mistura com outros óleos e gorduras.

Na determinação do índice de saponificação, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Em seguida, adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e aqueceu-se até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e em

seguida titulou-se a quente com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rosa. O cálculo para determinação do índice de saponificação foi baseado na Equação 4.3:

$$IS = \frac{Vxfx28}{P} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Em que: IS é índice de saponificação, V é a diferença entre o volume (mL) do ácido clorídrico 0,5 N gastos nas duas titulações; f é o fator de ácido clorídrico 0,5 N e P é a massa (mg) da amostra.

4.2.4 Teor de Enxofre

O teor de enxofre (S) foi determinado segundo a norma ASTM D4294 utilizando-se um equipamento de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (EDX) da marca Shimadzu, modelo EDX – 800.

Pelo EDX - 800 é possível fazer análises qualitativas e quantitativas rápidas e exatas de elementos do carbono (6C) a urânio (92U);

Inicialmente, preparou-se a cubeta de amostragem com o filme de polipropileno. Utilizou-se nitrogênio líquido para manter a temperatura do detector em torno de -166 °C. Após a calibração com a placa de alumínio, a cubeta com amostra foi introduzida na cuba do equipamento para análise. O tempo de análise variou de 2 a 4 minutos por amostra.

A importância da determinação de enxofre é que na combustão o enxofre se converte nos óxidos de enxofre (SO₂ e SO₃) e se os gases condensarem em superfícies frias ocorre uma corrosão forte pelos ácidos que se formam.

4.2.5 Glicerina Livre

Em uma amostra contendo a glicerina induz-se a saponificação para que ocorra a liberação da glicerina em forma de éster. Em seguida, ocorre a separação da glicerina da parte graxa com o auxílio de água acidulada.

O procedimento para determinar a glicerina livre e combinada consistiu em tomar-se uma amostra de 3g do biodiesel de algodão em um funil de separação de 500 mL. Adicionou-se 20 mL de água destilada e 0,5 mL de ácido sulfúrico (1:4), agitou-se para homogeneizar a

solução e deixou-se em repouso até a separação das duas fases. A fase mais densa (mais clara) foi retirada do funil de separação e colocada em um erlenmeyer de 250 mL.

A glicerina livre foi determinada com a solução retirada do funil de separação. Adicionou-se 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L deixando em repouso por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 4,0 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio, agitando para homogeneizar. Essa solução foi titulada com arsenito de sódio 0,1N até a coloração ficar um pouco mais clara, em seguida adicionou-se 3 gotas de solução de amido, continuou-se a titulação até a viragem do analítico, ou seja, quando a solução estava incolor.

O cálculo foi baseado na expressão abaixo.

$$Gl = \frac{[(VB - V1) \times T \times 0,1]}{m} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Em que: Gl é a glicerina livre, VB é o volume (mL) de arsenito consumido na titulação do branco (VB= 26,2mL); V1 é o volume (mL) de arsenito consumido na titulação da amostra; T é o título da solução de arsenito de sódio (2,22) e m é a massa (g) da amostra do biodiesel.

4.2.6 Glicerina Total

O método consiste em determinar o conteúdo de glicerina total através da expressão:

$$\%GT = \frac{20718(B - A)N}{P} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Em que: %GT é a porcentagem em massa de glicerina total; B é o volume médio da titulação em branco (mL); A é o volume médio da titulação da amostra (mL); N é a normalidade exata da solução de tiosulfato de sódio (eq/L) e P é a massa inicial da amostra (g).

4.2.7 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática das amostras foram determinadas em um viscosímetro Cannon-Fenske Routine Viscosimeter, utilizando um capilar 200 (1,01mm), em banho

térmico à 40°C. Os ensaios foram realizados de acordo com o método ASTM D445. Para calcular a viscosidade das amostras utilizou-se a seguinte equação:

$$\nu = K(t - \mathcal{G}) \quad (\text{Eq.4.6})$$

Em que: ν é a viscosidade cinemática, K é a constante capilar, t é o tempo e \mathcal{G} é o fator de correção.

4.2.8 Densidade

A densidade relativa (20°C/4°C) das amostras foi determinada segundo as normas ASTM D 1298, D-4052 ou NBR 7148, utilizando-se um densímetro digital, DA-110M, fabricado pela Mettler Toledo.

Após a calibração do equipamento com água destilada, mediu-se 50 mL de amostra e preencheu-se a célula do densímetro para determinar a densidade. A leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento à 20°C em g.cm⁻³.

4.2.9 Destilação

Os parâmetros de destilação (quantidade de evaporados, temperatura final de ebulição) e resíduos finais foram determinados seguindo as normas NBR 9619 e ASTM 86. As destilações foram realizadas nas amostras de óleo diesel e misturas de biodiesel/diesel, utilizando-se um destilador automático HERZOG, modelo HDA 628, equipado com balão de destilação, condensador, banho de resfriamento, caixa protetora, aquecedor, suporte para balão, proveta graduada e sensor de temperatura.

Para a realização da análise, destilou-se 100 mL da amostra, sob condições específicas conforme a sua natureza. Para as amostras de óleo diesel, são consideradas as seguintes porcentagem de evaporados: 50 e 85%. Registrou-se também o resíduo da destilação, em % v/v.

4.2.10 Índice de Cetano

O índice de cetano foi determinado através da norma ASTM D-4737, baseado nos dados obtidos no processo de destilação para 10, 50 e 90% de evaporados.

4.2.11 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram obtidos em um espectrômetro de marca BOMEM, modelo MB-102, usando pastilha de KBr, na faixa de 4000-400 cm^{-1} .

4.2.12 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN – ^1H)

Os espectros de RMN – ^1H foram obtidos em um equipamento GEMINI-300BB. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado CDCl_3 .

4.2.13 Cromatografia a Gás

A Cromatografia Gasosa é uma técnica que serve para separar gases ou substâncias voláteis. Essa separação é baseada na diferença da distribuição das substâncias da amostra analisada entre uma fase estacionária (sólido ou líquido) e uma fase móvel (gasosa) [COLLINS, 2000].

Os perfis cromatográficos foram obtidos no Cromatógrafo a gás (GC-FID) VARIAN 3800 com injetor split/splitless (com divisão/sem divisão de fluxo).

O procedimento experimental consistiu em pesar 0,2 g da amostra em um balão, adicionar 3,0 mL de KOH 0,5N, fazendo refluxo por 4 minutos (contando a partir da primeira gota da solução). Adicionou-se 7,5 mL da solução de esterificação e fez-se o refluxo por 30 minutos. Colocou-se o conteúdo dentro do funil de separação. Adicionou-se 12,5 mL de éter etílico e 25 mL de água destilada. Agitou-se e deixou-se separar as duas fases. A parte inferior foi transferido para outro funil de separação. Onde, adicionou-se 12,5 mL de éter etílico e 25

mL de água destilada. Desprezou-se a parte inferior usando papel de filtro, no próprio tubo, com sulfato de sódio anidro contido no papel de filtro no funil [HARTMAN e LAGO, 1973].

4.3 Preparação das misturas de biodiesel: rota metílica e etílica.

As amostras foram preparadas misturando o biodiesel e diesel, sendo as percentagens de incorporação de biodiesel de 5% (B5), 10% (B10), 15% (B15), 20% (B20) e 25% (B25), em volume.

4.4 Degradação Térmica

A degradação térmica do biodiesel de canola foi realizada em atmosfera de ar, com fluxo de 2 L min^{-1} , nas temperaturas de 150, 170, 190 e 210 °C, durante 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 36 e 48 horas. O sistema usado no processo de degradação térmica está ilustrado na Figura 4.8.

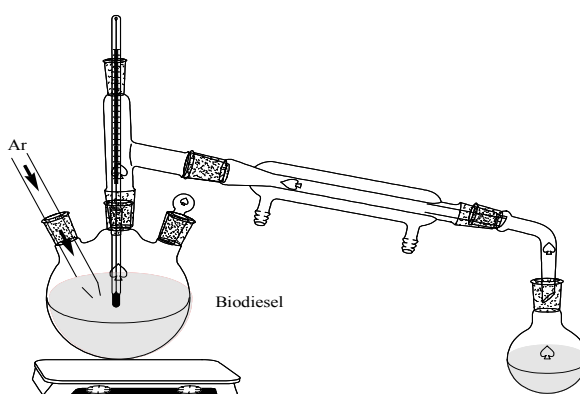


Figura 4.8. Sistema usado no processo de degradação do biodiesel de canola.

4.5 Análise Reológica

As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro, marca Brookfield, modelo LV-DVII, na temperatura de 25° C.

As medidas foram avaliadas em diferentes taxas de cisalhamento, com intuito de determinar o comportamento reológico das amostras.

4.6 Estudo Térmico

As curvas TG foram obtidas em uma Termobalança SHIMADZU TGA-50, através do método não-isotérmico de análise, com razões de aquecimento de 10, 15 e 20 °C.min⁻¹, com massa aproximadamente de 10mg em cadinho de platina nas atmosferas de ar e nitrogênio com fluxo de 50 mL.min⁻¹ no intervalo de temperatura de 28 – 600 °C. As curvas TG das amostras foram obtidas para verificar o perfil da decomposição térmica [CARRASCO 1996 e WENDLANDT et. al., 1986].

As curvas DSC foram obtidas em um Calorímetro Modulado TA Instruments DSC 2920, em ar sintético com fluxo de 50mL.min⁻¹, razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, na faixa de temperatura entre 25°C é 350°C, com cadinho de alumínio aberto no modo Standard. E, em N₂ com fluxo de 50mL/min, temperatura variando de -60° até 350°C, com cadinho de Alumínio hermético, na razão de aquecimento de 5°C.min⁻¹, modo modulado ($\pm 0,2^\circ\text{C}$ a cada 40 seg).

4.7 Estudo cinético

A partir dos resultados obtidos das curvas termogravimétricas dinâmicas foram feitos os tratamentos dos dados cinéticos. Este estudo foi realizado determinando-se o mecanismo de reação e os parâmetros cinéticos: ordem de reação (n), constante de velocidade de decomposição térmica (k), energia de ativação aparente (E_a) e fator pré-exponencial (A).

Para isto, utilizou-se razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C.min⁻¹, e intervalo de fração decomposta (α) de 0,1 a 0,9. Esses estudos foram realizados com o auxílio de programas computacionais.

Resultados e Discussão

5 Resultados e Discussão

Serão apresentados neste capítulo os resultados e a discussão obtidos na síntese do biodiesel de canola, assim como a caracterização físico-química do óleo e do biodiesel, espectroscopia na região do infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (RMN – ^1H), cromatografia gasosa, comportamento reológico, estudo térmico e cinético.

5.1 Caracterização do Óleo de Canola

Foi realizada a caracterização físico-química do óleo de canola para determinar o índice de acidez, ácidos graxos livres, índice de saponificação e o teor de umidade. Nessas caracterizações constataram-se que as mesmas estão nos parâmetros permitidos (Tabela 5.1).

Tabela 5.1. Características físico-químicas do óleo de canola.

Caracterizações	Óleo de Canola
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,55
Ácidos graxos livres (%)	0,13
Índice de saponificação (mg KOH/g)	171,90
Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	43,26
Teor de umidade (%)	0,29

A reação de transesterificação é diretamente influenciada pela qualidade do óleo (Figura 5.1), ou seja, o ideal é que o óleo apresente índice de acidez inferior a 2 mg KOH/g de óleo e teor de umidade inferior a 0,5%, pois a produção de biodiesel é prejudicada quando a umidade ultrapassa o valor permitido.



Figura 5.1. Óleo de canola utilizado na reação de transesterificação.

5.2 Obtenção do Biodiesel

5.2.1 Biodiesel Rota Metílica

Após a obtenção do biodiesel metílico, foi calculado o rendimento da reação no processo de transesterificação apresentando um valor de 96,78%. A Tabela 5.2 apresenta os parâmetros de caracterização físico-químicas do biodiesel de canola na rota metílica. Os valores citados abaixo se encontram dentro dos parâmetros permitidos pela Resolução 42 da ANP.

Tabela 5.2. Parâmetros físico-químicos do biodiesel de canola na rota metílica.

Parâmetros	Biodiesel de canola rota metílica	Limites ANP
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,5500	0,8000
Teor de umidade (%)	0,0500	0,05
Glicerina livre (%)	0,0072	0,02
Glicerina total (%)	0,3600	0,38
Viscosidade cinemática (mm ² .s ⁻¹)	5,5600	Anotar
Densidade 20 °C (g/cm ³)	0,880	Anotar
Teor de enxofre (%)	0,0010	Anotar
Ponto de fulgor (min) ^o C	174	Min 100°C
Corrosividade ao cobre	1	1

5.2.2 Biodiesel Rota Etilica

Após a obtenção do biodiesel na rota etilica, observou-se um rendimento de 95,81%. Na Tabela 5.3 apresenta os parâmetros de caracterização físico-químicas do biodiesel na rota etilica. Os valores citados abaixo também se encontram dentro dos parâmetros permitidos pela Resolução 42 da ANP.

Tabela 5.3. Parâmetros físico-químicos do biodiesel de canola na rota etilica.

Parâmetros	Biodiesel de canola rota etilica	Limites ANP
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,5500	0,8000
Teor de umidade (%)	0,0480	0,05
Glicerina livre (%)	0,0140	0,02
Glicerina total (%)	0,0330	0,38
Viscosidade cinemática (mm ² .s ⁻¹)	6,0100	Anotar
Densidade 20 °C (g/cm ³)	0,874	Anotar
Teor de enxofre (%)	0,0010	Anotar
Ponto de fulgor (<i>min</i>)°C	160	Min 100°C
Corrosividade ao cobre	1	1

Analisando as Tabela 5.2 e 5.3, observa-se que o biodiesel encontrou-se dentro das normas estabelecidas pela Resolução 42 da ANP. O teor de enxofre apresentado pelo biodiesel nas rotas metilica e etilica foram praticamente desprezíveis, o que corresponde a uma grande vantagem, pois a emissão dos gases de enxofre que ocorre no escape dos motores são eliminados. Outra observação importante é o baixo índice de glicerol livre nos ésteres, sugerindo uma boa purificação do biodiesel.

De acordo com os limites estabelecidos pela ANP, os pontos de fulgor nas duas rotas estão dentro desses limites. Com esses resultados, verificou-se que o transporte, manuseio e armazenamento do biodiesel são seguros, pois apresentaram ponto de fulgor alto.

5.2.3 Caracterização das misturas Biodiesel/Diesel

Os resultados das análises de densidade, destilação, índice de cetano, teor de enxofre e ponto de fulgor das misturas metílica e etílica definidas nas proporções: B5, B10, B15, B20 e B25, estão listadas nas Tabelas 5.3 e 5.4.

Tabela 5.3. Caracterização das misturas metílicas e do diesel.

Caracterização	B5	B10	B15	B20	B25	Diesel	Limites Diesel tipo D
Teor de enxofre (%)	0,140	0,110	0,073	0,046	0,042	0,195	0,200
Densidade 20 °C (g/cm ³)	0,847	0,848	0,850	0,851	0,853	0,845	0,820-0,865
Ponto de fulgor (°C)	53,5	54,0	54,5	55,5	56,0	52,5	38
Índice de cetano (°C)	51,6	51,8	52,4	52,6	52,3	50,3	45
Destilação 85% (°C)	352,9	352,2	347,3	352,1	349,5	356,2	360

Tabela 5.4. Caracterização das misturas etílicas e do diesel.

Caracterização	B5	B10	B15	B20	B25	Diesel	Limites Diesel tipo D
Teor de enxofre (%)	0,192	0,180	0,141	0,135	0,087	0,195	0,200
Densidade 20 °C (g/cm ³)	0,845	0,846	0,847	0,849	0,851	0,845	0,820-0,865
Ponto de fulgor (°C)	52,0	53,0	54,0	55,0	56,0	52,5	38,0
Índice de cetano (°C)	51,2	52,4	53,1	53,4	53,8	50,3	45,0
Destilação 85%(°C)	355,0	354,7	353,8	352,6	352,6	356,2	360,0

Pelas Tabelas 5.3 e 5.4 observa-se que o acréscimo de biodiesel na mistura aumentou a densidade da mistura, devido à maior viscosidade do biodiesel em relação ao diesel, esse fato será justificado, posteriormente, através dos resultados reológicos.

A combustão de um combustível em um motor será melhor quando apresentar índice de cetano mais alto, ou seja, quanto maior a proporção de biodiesel no diesel. O índice de cetano do biodiesel foi de aproximadamente 60, enquanto que do diesel mineral variou de 48 a 52,5, sendo assim, a queima do biodiesel é melhor que a do diesel.

Observa-se nas Tabelas 5.3 e 5.4 que quanto maior a proporção do biodiesel maior é seu ponto de fulgor, fazendo com que seu transporte, armazenamento e manuseio sejam mais seguros.

Desses resultados, é possível afirmar que as misturas B5, B10, B15, B20 e B25 e o diesel do tipo D estão dentro dos limites da Portaria 310/2001 da ANP.

5.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Para analisar os produtos formados na reação de transesterificação do óleo da canola, utilizou-se a espectroscopia na região do infravermelho, analisando as bandas características das amostras.

A Figura 5.2 mostra o espectro de infravermelho do óleo de canola antes do processo de transesterificação. Este espectro de infravermelho está de acordo com [SILVERSTAIN et. al., 2000]. Em 2924 cm^{-1} aparece uma banda de absorção com intensidade forte referente ao grupo CH_3 - seguida de uma banda de absorção de intensidade média em 2854 cm^{-1} atribuída ao grupo $-\text{CH}_2-$, a banda referente ao grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) de intensidade forte surgiu em 1747 cm^{-1} , com também duas bandas de intensidade média em 1165 cm^{-1} referentes a deformação axial o grupo funcional dos ésteres ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) e em 723 cm^{-1} referente as deformações fora do plano do CH_2 .

Outro fator importante observado é a ausência de banda larga em torno de $2500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, evidenciando o baixo teor de umidade na amostra.

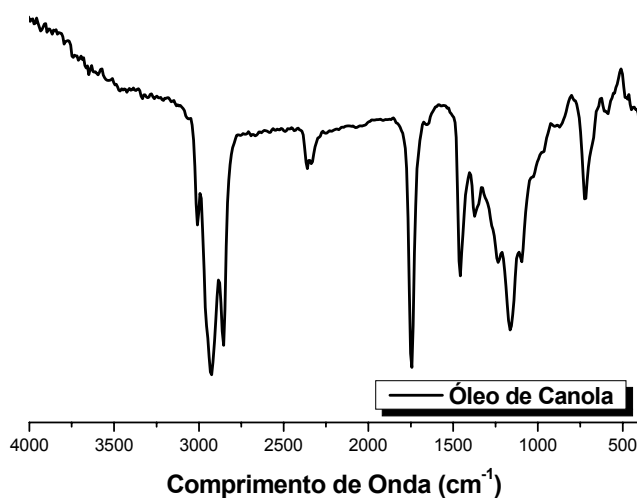


Figura 5.2. Espectro de infravermelho do óleo de canola.

O espectro de infravermelho do biodiesel da canola metílico após a reação de transesterificação é ilustrado na Figura 5.3.

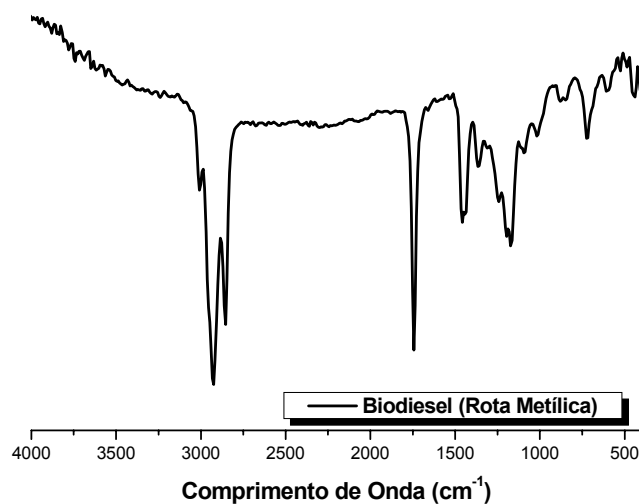


Figura 5.3. Espectro de infravermelho do biodiesel de canola metílico.

O espectro de infravermelho do biodiesel de canola etílico, depois da reação de transesterificação é ilustrado na Figura 5.4.

Observa-se neste espectro de infravermelho a deformação axial C=O referente ao éster em 1750 cm^{-1} , como também banda média referente à deformação axial C-O do éster em 1200 cm^{-1} . Em aproximadamente 800 cm^{-1} , ocorreu a presença do grupo $(\text{CH}_2)_n$. Nota-se a baixa umidade através da ausência da banda larga entre 2500-3300 cm^{-1} .

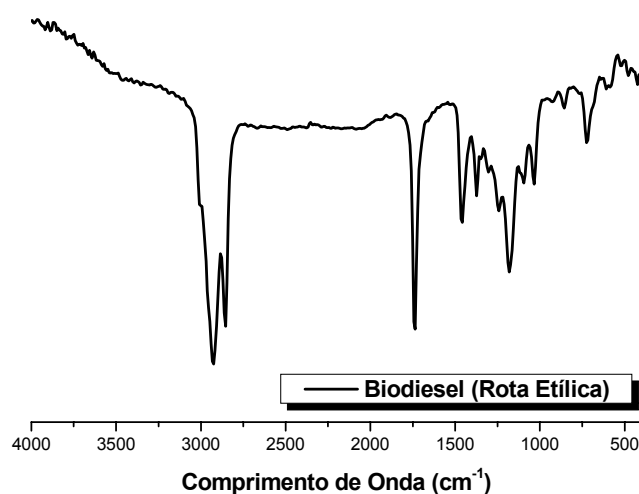


Figura 5.4. Espectro de infravermelho do biodiesel de canola etílico.

5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho do diesel e das misturas metílicas e etílicas.

Embasado nos espectros de infravermelho das misturas metílicas e etílicas, pode-se observar um aumento na intensidade da banda referente à deformação axial da ligação C=O do éster. Isto ocorreu devido o aumento do teor de biodiesel na mistura. Como não aprea ausência de banda larga entre 2500-3300 cm^{-1} indica a baixa umidade das misturas.

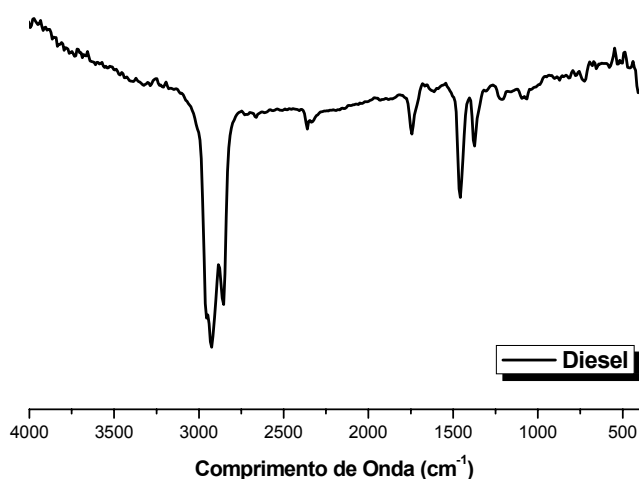


Figura 5.5. Espectro de infravermelho do diesel.

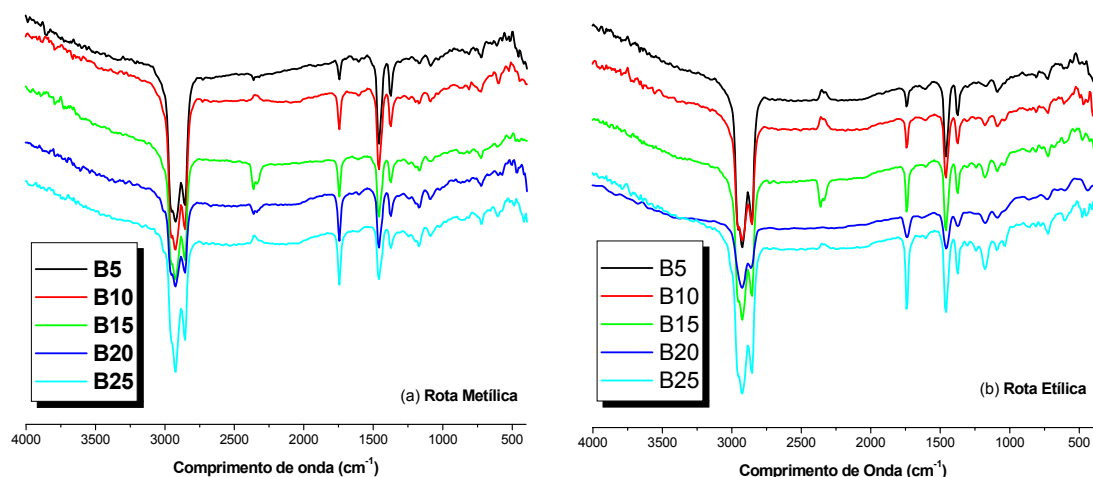


Figura 5.6. Espectro de infravermelho das misturas biodiesel/diesel contendo 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de biodiesel nas rotas (a) metílica e (b) etílica.

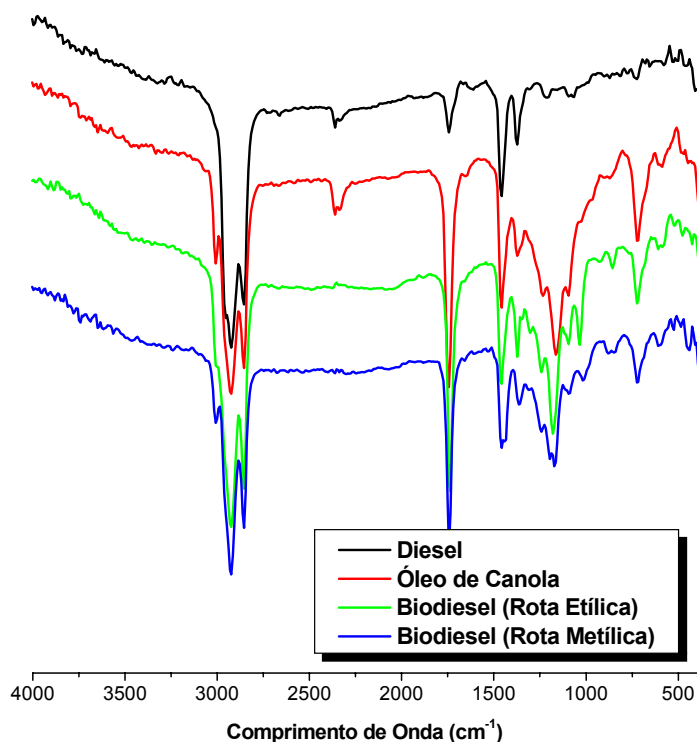


Figura 5.7. Espectro de infravermelho do diesel, óleo de canola e biodiesel nas rotas metílica e etílica.

No espectro (Figura 5.7) observa-se a diferença existente entre o diesel e as demais amostras, na faixa entre 1000-1400cm⁻¹. O diesel não apresentou bandas que representassem os ésteres, no óleo as bandas estão presentes assim como no biodiesel.

5.4 Ressonância magnética nuclear protônica (RMN – ¹H)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN-¹H) do óleo de canola, biodiesel metílico e biodiesel etílico são, respectivamente, mostrados nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10.

Na Figura 5.8, observa-se os resultados da análise de ressonância magnética protônica do óleo de canola a presença de triglicerídeos na faixa de 4 a 4,4 ppm na forma de multipletes.

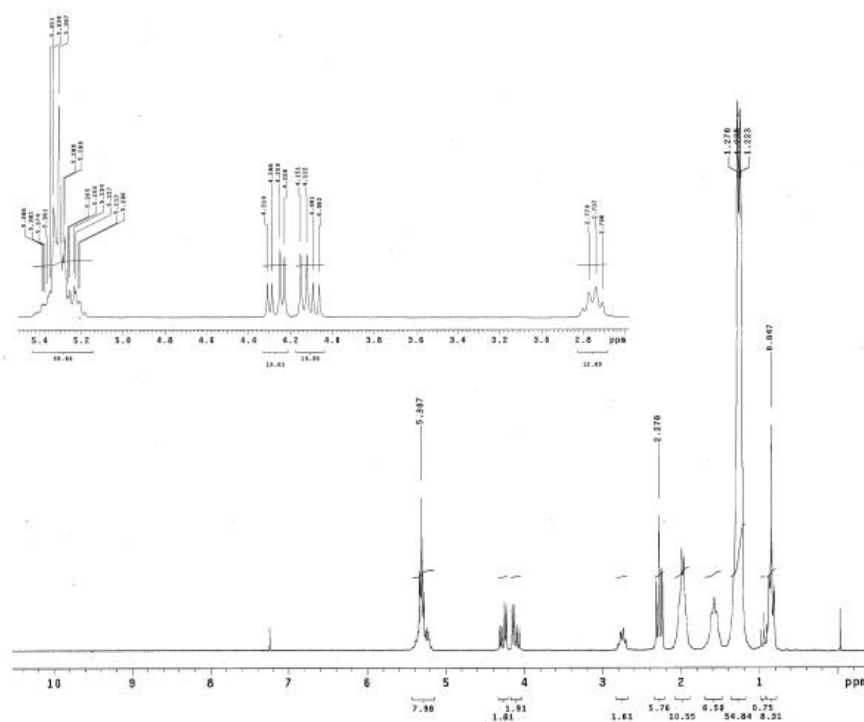


Figura 5.8. RMN-¹H do óleo de canola.

No espectro de RMN ¹H do biodiesel metílico de canola (Figura 5.9), sugere a ausência dos triacilglicerídeos que ficam na faixa entre 4 a 4,4 ppm, sugerindo a formação dos ésteres na reação de transesterificação, que é caracterizado no espectro a 3.6 ppm na forma de um singlete.

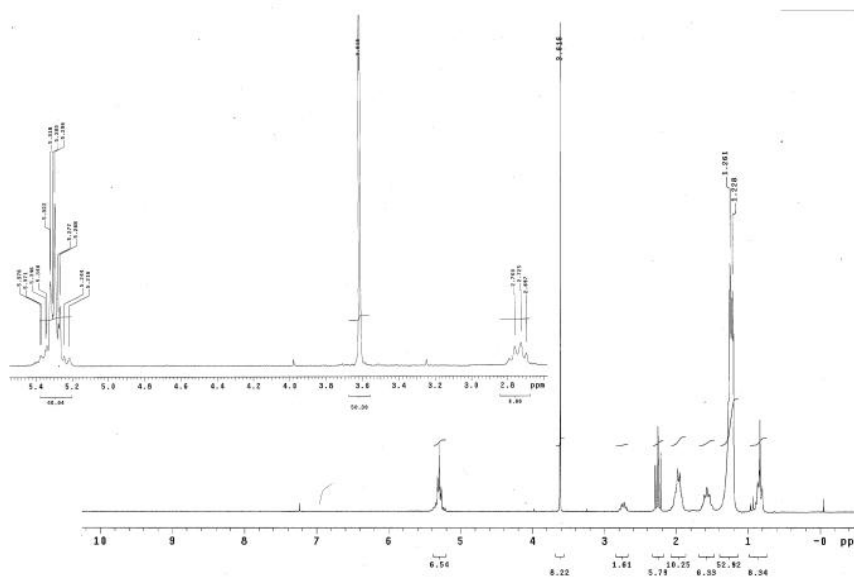


Figura 5.9. RMN-¹H do biodiesel de canola na rota metólica.

Tabela 5.5. Percentual de ésteres do óleo de canola.

Ácidos	%
Ácido Hexanóico	0,1575
Ácido Octanóico	0,5365
Ácido Decanóico	0,2370
Ácido Dodecanóico	0,1057
Ácido Tetradecanóico	0,4116
Ácido Hexadecanóico	0,3029
Ácido Esteárico + Oléico	61,7629
Ácido Linoléico	5,5663
Ácido Linolênico	1,6178
Outros	29,3018
TOTAL	100,0000

Através da cromatografia gasosa, o biodiesel metílico e etílico foi analisado para verificar a conversão dos ésteres, onde os resultados encontram-se nas Tabelas 5.6 e 5.7, respectivamente. O maior teor refere-se ao éster esteárico e oléico.

Tabela 5.6. Percentual de ésteres do biodiesel na rota metílica.

ÉSTERES	%
Capróico	0,0073
Caprílico	0,0656
Cáprico	0,0502
Láurico	0,0273
Mirístico	0,1732
Palmítico	11,0141
Esteárico + Oléico	72,5352
Linoléico	0,1117
Linolênico	0,3478
Outros	12,2459
TOTAL	96,5783

Tabela 5.7. Percentual de ésteres do biodiesel na rota etílica.

ÉSTERES	%
Caprílico	0,0532
Cáprico	0,0216
Láurico	0,1493
Mirístico	0,1732
Palmítico	9,6819
Esteárico + Oléico	73,5687
Linoléico	0,1123
Linolênico	0,0355
Outros	12,9354
TOTAL	96,5579

De acordo com o procedimento adotado, verificou-se a conversão de 96,5783% de éster metílico e de 96,5579% de éster etílico do óleo de canola para o biodiesel, obtido nas rotas citadas. Estes valores estão de acordo com a norma europeia EN 1403, que exige que o teor de ésteres esteja acima de 96,50%.

5.6 Estudo Térmico

5.6.1 Dependência do perfil termogravimétrico em função das razões de aquecimento

As amostras de óleo de canola, diesel e biodiesel nas rotas metílica e etílica foram avaliadas em várias razões de aquecimento (10, 15 e 20°C/min.) em atmosfera de ar e nitrogênio (Figuras 5.11 a 5.14).

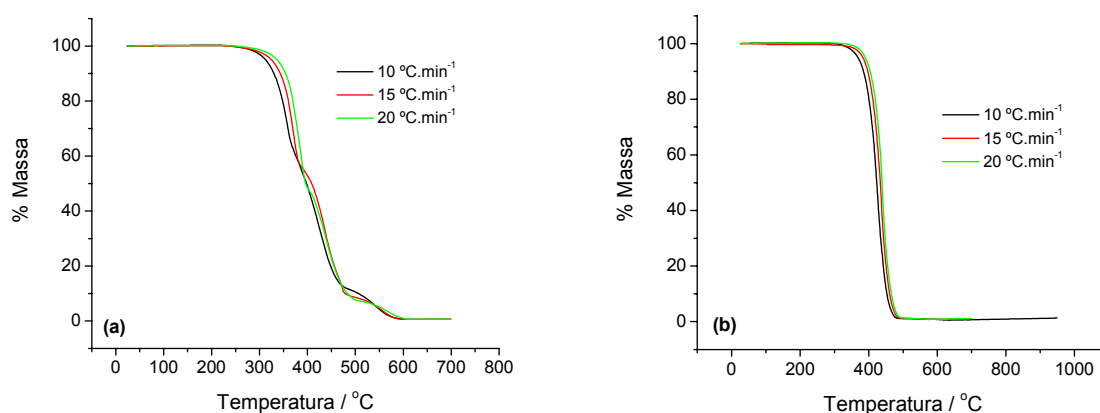


Figura 5.11. Curvas TG do óleo de canola em diferentes razões de aquecimento: (a) Atmosfera de ar e (b) Atmosfera de nitrogênio.

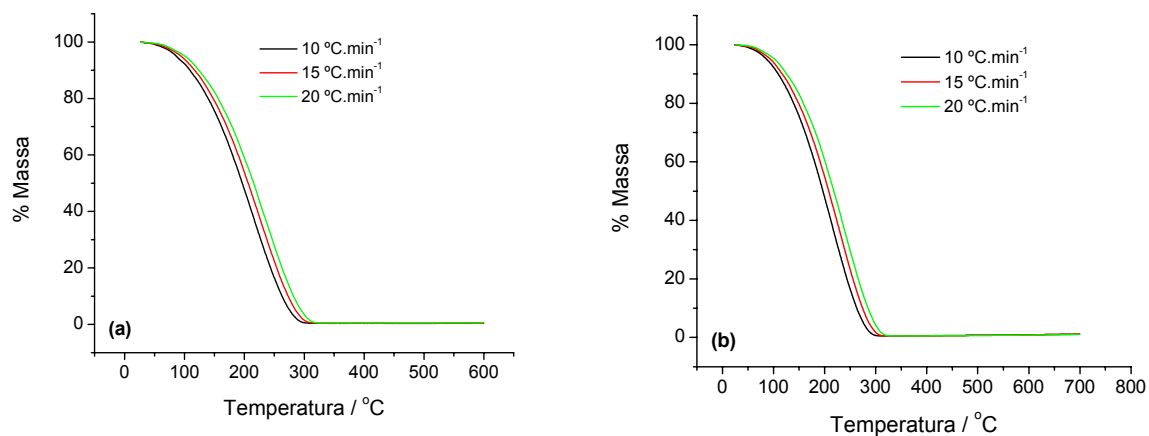


Figura 5.12. Curvas TG do diesel em diferentes razões de aquecimento: (a) Atmosfera de ar e (b) Atmosfera de nitrogênio.

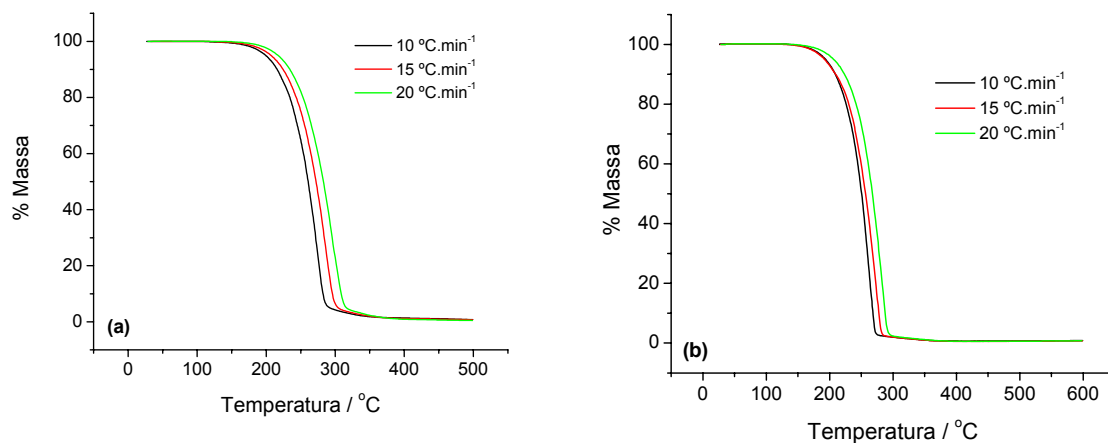


Figura 5.13. Curvas TG do biodiesel (rota metílica) em diferentes razões de aquecimento: (a) Atmosfera de ar e (b) Atmosfera de nitrogênio.

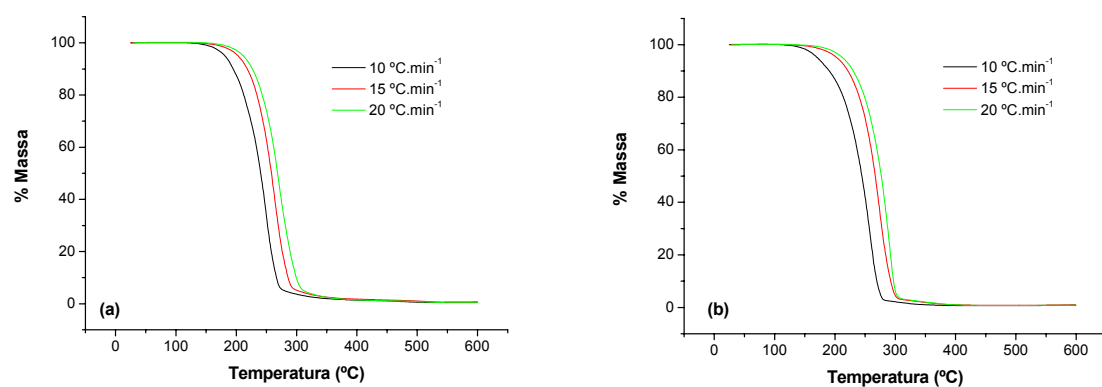


Figura 5.14. Curvas TG do biodiesel (rota etílica) em diferentes razões de aquecimento: (a) Atmosfera de ar e (b) Atmosfera de nitrogênio.

Através das Figuras 5.11 a 5.14 verifica-se que com o aumento da razão de aquecimento, tanto em atmosfera de ar como de nitrogênio, o perfil das curvas foi deslocado

para maiores temperaturas em todas as amostras. Assim a razão de aquecimento que melhor reproduz os resultados nas duas atmosferas é a de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.6.2 Dependência do perfil termogravimétrico em função das atmosferas

A Figura 5.15 mostra a dependência do perfil termogravimétrico do óleo de canola, do diesel e do biodiesel nas rotas metílica e etílica em função da atmosfera. As amostras foram aquecidas na razão de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, variando a atmosfera: ar sintético e nitrogênio.

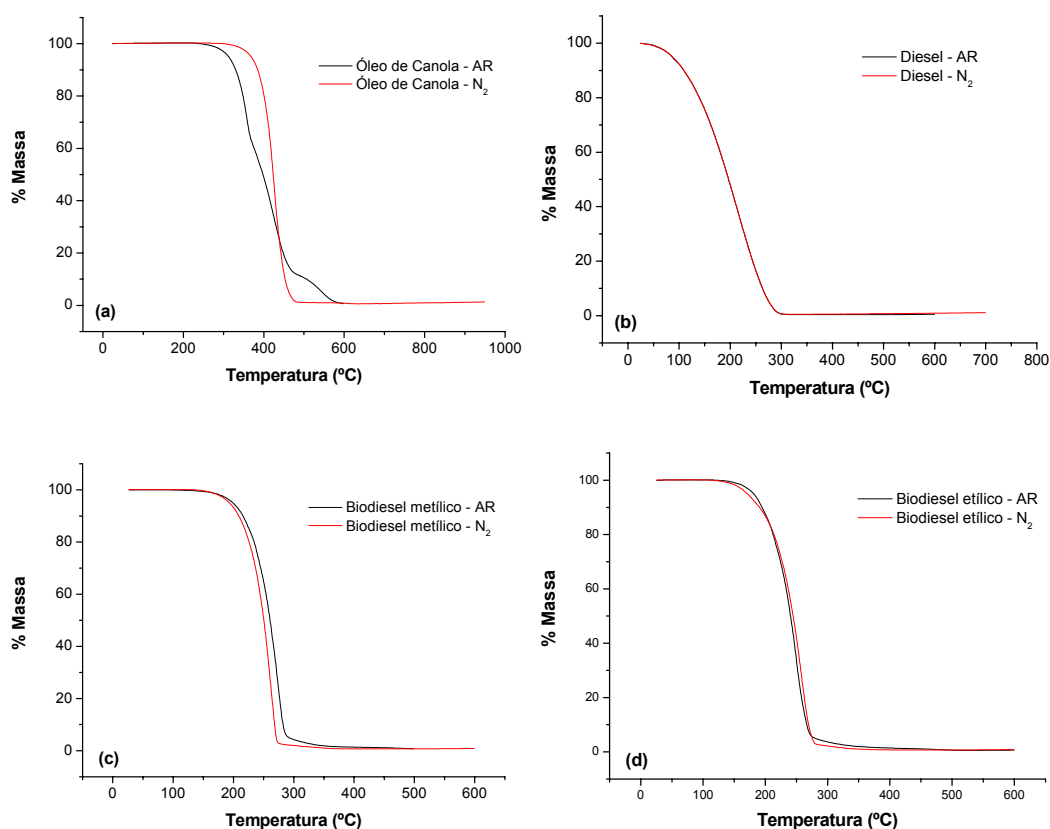


Figura 5.15. Curvas TG, (a) óleo de canola, (b) diesel, (c) biodiesel (rota metílica) e (d) biodiesel (rota etílica) nas atmosferas de ar e nitrogênio.

Nas curvas TG do óleo de canola (Figura 5.15 (a)) observou-se que na atmosfera oxidante (ar) o perfil termogravimétrico apresentou três etapas de decomposição, que podem ser atribuídas a volatilização e/ou decomposição dos triacilglicerídeos, enquanto que na atmosfera inerte (nitrogênio) apenas uma etapa foi observada, sugerindo que em atmosfera oxidante o processo de decomposição ocorre por combustão e em atmosfera inerte por pirólise. Observou-se ainda que o perfil termogravimétrico do óleo de canola em atmosfera

oxidante (ar) apresentou temperatura inicial de decomposição menor do que em atmosfera inerte (nitrogênio), sugerindo favorecimento do processo de decomposição.

Para o diesel e o biodiesel (rotas metílica e etílica), o comportamento do perfil termogravimétrico nas duas atmosferas se mantiveram constante, apresentando uma única etapa, atribuída à volatilização e/ou decomposição dos hidrocarbonetos do diesel e dos ésteres metílicos e etílicos do biodiesel, respectivamente (Figura 5.15 (a), (b) e (c)). Isto indica que tanto para o diesel quanto para biodiesel, a atmosfera (oxidante ou inerte) não interfere, significativamente, no perfil termogravimétrico.

5.6.3 Avaliação do perfil das misturas

A Figura 5.22 ilustra a variação da massa com a temperatura na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com o intuito de avaliar o perfil termogravimétrico das misturas de biodiesel/diesel em atmosferas de ar e nitrogênio.

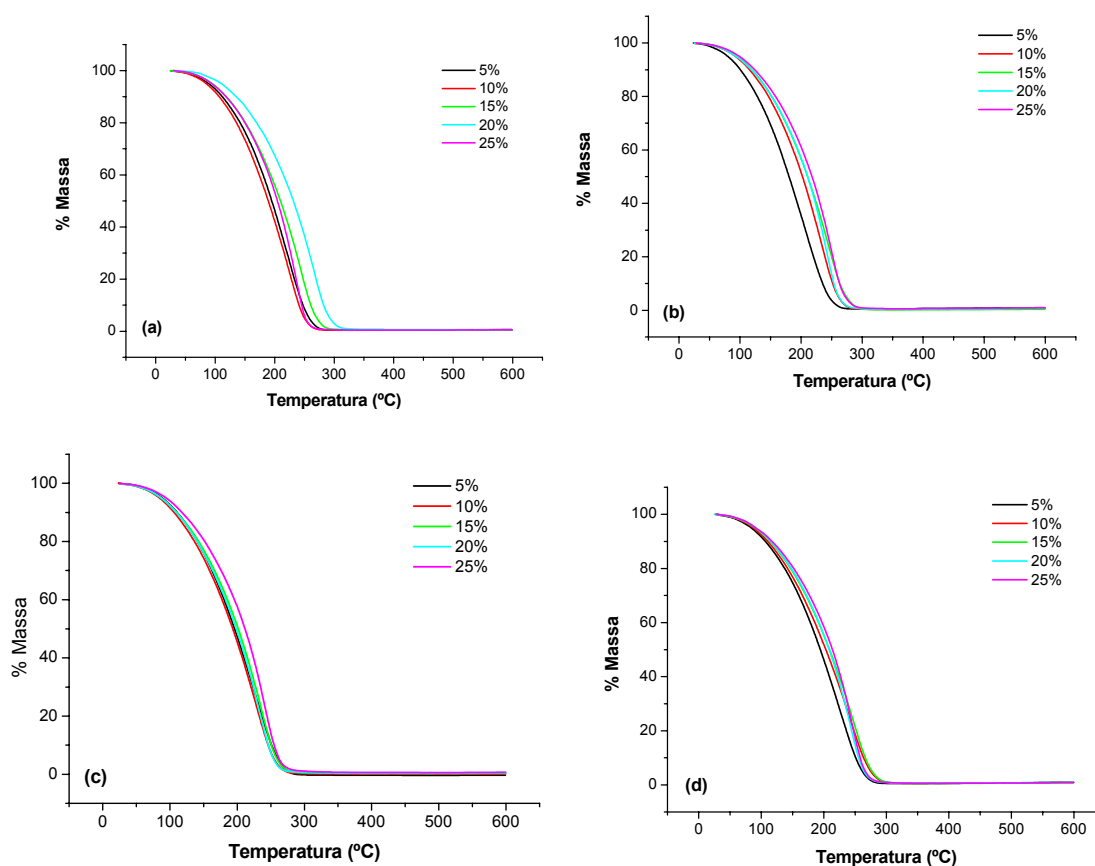


Figura 5.16. Curvas TG das misturas diesel/biodiesel: (a) metílica em ar, (b) metílica em nitrogênio, (c) etílica em ar e (d) etílica em nitrogênio, na razão de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Na Figura 5.16, observa-se que as misturas biodiesel metílico ou etílico/diesel (B5, B10, B15, B20 e B25) apresentaram apenas uma etapa de decomposição térmica que podem ser atribuídas, provavelmente, ao processo de volatilização e/ou decomposição dos hidrocarbonetos e ésteres metílicos e etílicos, onde a temperatura de decomposição aumentou com o aumento da concentração de biodiesel/diesel, tanto para a atmosfera de ar quanto para a de nitrogênio.

5.6.4 Perfil Termogravimétrico

As curvas TG/DTG do óleo de canola em atmosfera oxidante (ar sintético) apresentou três etapas de decomposição térmica (Figura 5.17).

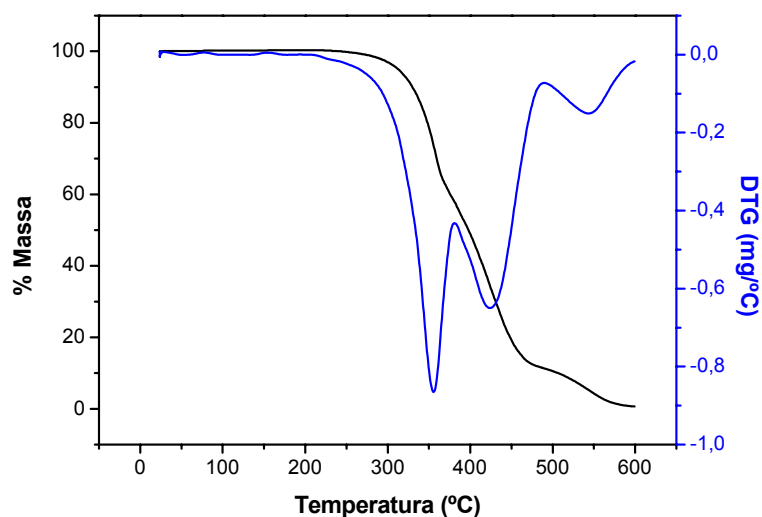


Figura 5.17. Curva TG/DTG do óleo de canola com razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar.

As etapas de decomposição do óleo de canola (Figura 5.17), foram: a primeira no intervalo de 201,21 a 385,57 °C com 44,75% de perda de massa, a segunda no intervalo de 385,57 a 489,37 °C com 44,69% de perda de massa e a terceira no intervalo de 489,37 a 599,29 °C com 10,65% de perda de massa, sendo atribuídas à volatilização e/ou combustão dos triacilglicerídeos.

As curvas TG/DTG do diesel e do biodiesel metílico e etílico em atmosfera oxidante (ar sintético) apresentaram apenas uma etapa de decomposição térmica (Figura 5.18).

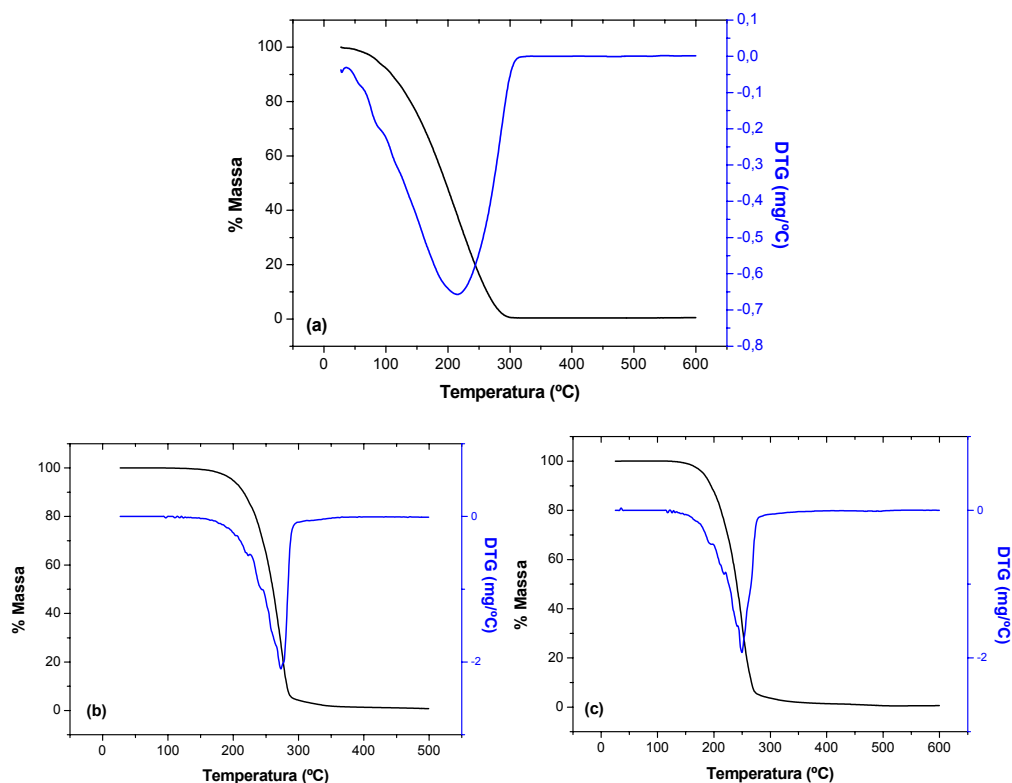


Figura 5.18. Curva TG/DTG: (a) diesel, (b) biodiesel metílico e (c) biodiesel etílico, com razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar.

As curvas TG/DTG do diesel e do biodiesel metílico e etílico (Figura 5.18 (a), (b) e (c) respectivamente) apresentaram uma única etapa de perda de massa. Para o diesel no intervalo de 28,25 a 323,40 °C, com perda de massa 99,46%, para o biodiesel metílico no intervalo de 120,91 a 337,73 °C com perda de massa 98,31% e para o biodiesel etílico no intervalo de 120,41 a 401,99 °C com perda de massa 98,68%, sendo as mesmas atribuídas ao processo de volatilização e/ou decomposição dos hidrocarbonetos, ésteres metílicos e etílicos, respectivamente.

Foi observado também o mesmo comportamento para as misturas B5 e B25 nas rotas metílica e etílica, ou seja, uma única etapa de perda de massa (Figura 5.19).

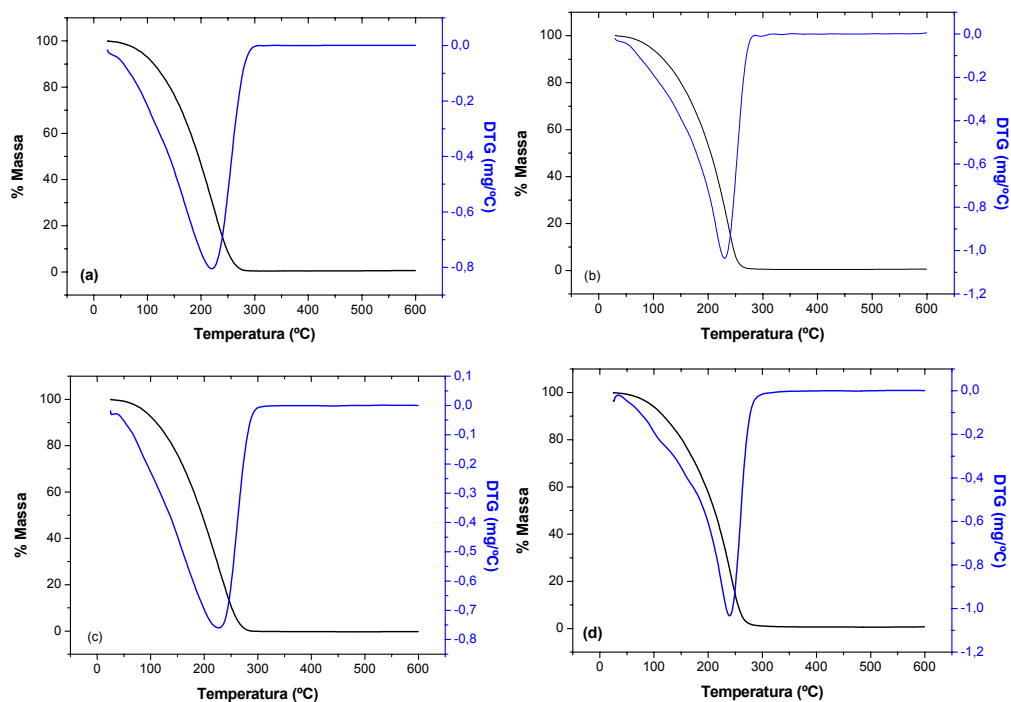


Figura 5.19. Curvas TG/DTG: (a) B5 rota metilica, (b) B25 rota metilica, (c) B5 rota etilica e (d) B25 rota etilica, na razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar.

As curvas TG/DTG das misturas apresentaram apenas uma única etapa de perda de massa, para a mistura B5 metilica, este etapa ocorreu no intervalo de 26,52 à 310,30°C com perda de massa de 99,47%, para a mistura B25 metilica, no intervalo de 30,39 à 320,80° C com perda de massa de 99,42%, para a mistura B5 etilica, no intervalo de 25,05 à 338,40°C com perda de massa de 100% e para a mistura B25 etilica, no intervalo de 25,02 à 347,00°C com perda de massa de 99,18%. Esses resultados são atribuídos ao processo de volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos e etílicos.

Na Tabela 5.8, observa-se que o biodiesel metílico e etílico apresentaram temperatura de decomposição inicial menor que a do óleo, demonstrando serem mais voláteis, aproximando-se do diesel e se caracterizando como combustível. Observa-se também que, a temperatura de decomposição das misturas foram muito próximas do diesel.

Tabela 5.8. Dados termogravimétricos das amostras na atmosfera oxidante (ar sintético).

Amostra	Etapa	T _{INICIAL} (°C)	T _{FINAL} (°C)	Δ massa (%)
Óleo	1	201,21	385,57	44,75
	2	385,57	489,37	44,69
	3	489,37	599,29	10,65
Diesel	1	28,25	323,40	99,46
Biodiesel metílico	1	120,91	373,73	98,31
Biodiesel etílico	1	120,41	401,99	98,67
B5 Metílico	1	26,52	310,30	99,47
B25 Metílico	1	30,39	320,80	99,42
B5 Etílico	1	25,05	338,40	100,00
B25 Etílico	1	25,02	347,00	99,18

5.6.5 DSC

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do óleo de canola, diesel, biodiesel metílico e etílico foram realizadas com o objetivo de verificar as transições físicas e/ou químicas ocorridas durante o processo de decomposição (Figura 5.20).

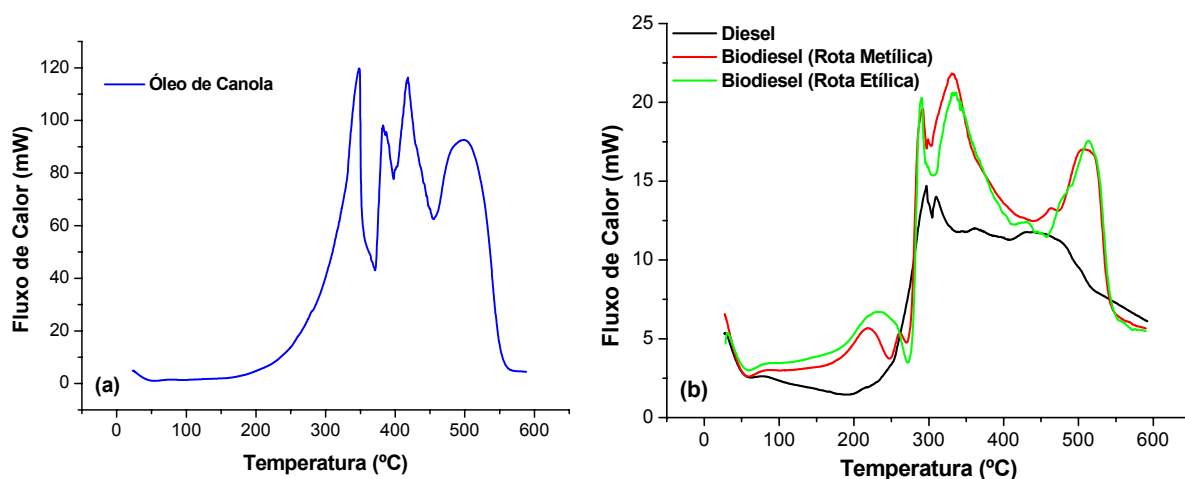


Figura 5.20. Curva DSC: (a) óleo de canola, (b) diesel e biodiesel metílico e etílico, em atmosfera de ar.

As curvas DSC do óleo de canola, diesel e biodiesel metílico e etílico em atmosfera de ar (Figuras 5.20 (a) e (b)) apresentam quatro transições exotérmicas. Para o óleo de canola, a primeira transição ocorreu na temperatura de pico de 347,77 °C e entalpia de 1242 J/g, a

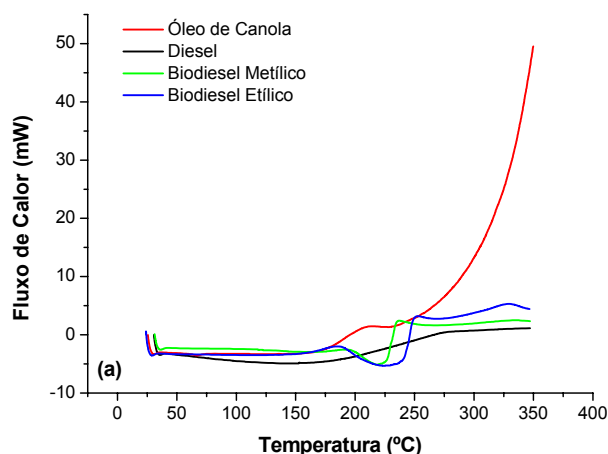
segunda na temperatura de pico 381,24 °C e entalpia de 187,6 J/g, a terceira na temperatura de pico de 418,08 °C e entalpia de 346,9 J/g e a quarta na temperatura de pico de 510,23 °C e entalpia de 1031 J/g.

Para o diesel, a primeira transição ocorreu na temperatura de pico de 294,81 °C e entalpia de 60,4 J/g, a segunda na temperatura de pico 305,90 °C e entalpia de 20,5 J/g, a terceira na temperatura de pico de 361,23 °C e entalpia de 3,14 J/g e a quarta na temperatura de pico de 430,6 °C e entalpia de 32,15 J/g.

Para o biodiesel metílico, a primeira transição ocorreu na temperatura de pico de 223,93 °C e entalpia de 28,65 J/g, a segunda na temperatura de pico 289,74 °C e entalpia de 29,81 J/g, a terceira na temperatura de pico de 333,54 °C e entalpia de 92,60 J/g e a quarta na temperatura de pico de 510,61 °C e entalpia de 87,02 J/g.

Para o biodiesel etílico, a primeira transição ocorreu na temperatura de pico de 232,8 °C e entalpia de 65,12 J/g, a segunda na temperatura de pico 295,41, °C e entalpia de 35,43 J/g, a terceira na temperatura de pico de 333,88 °C e entalpia de 93,81 J/g e a quarta na temperatura de pico de 516,50 °C e entalpia de 131,12 J/g.

As transições do óleo, diesel e biodiesel metílico e etílico foram atribuídas ao processo de volatilização e/ou combustão dos triacilglicerídeos, hidrocarbonetos e ésteres metílicos ou etílicos, principalmente estearato e oleato.



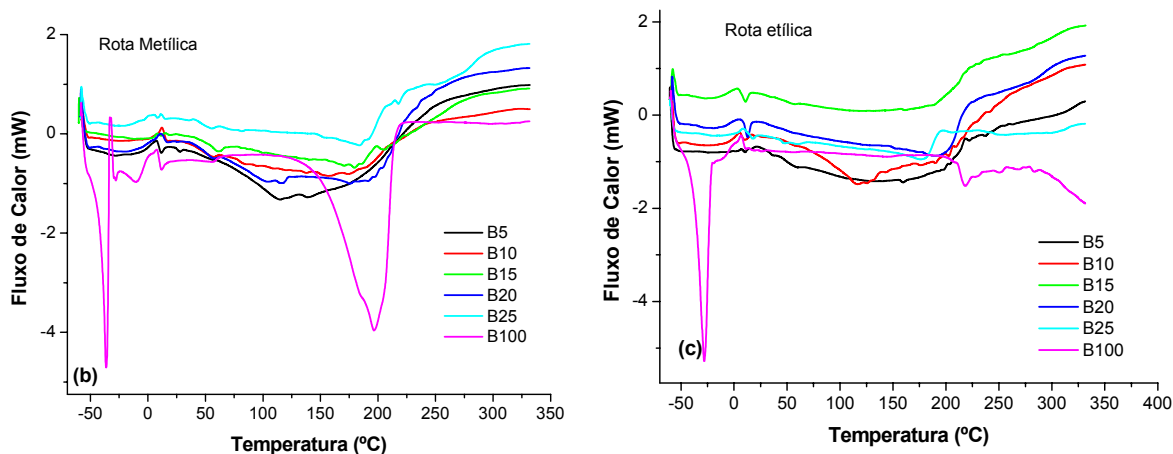


Figura 5.21. Curva MDSC: (a) Óleo de canola, diesel e biodiesel (metílico e etílico) em atmosfera de ar, (b) Misturas metílicas em atmosfera de nitrogênio e (c) Misturas etílicas em atmosfera de nitrogênio.

A partir da Figura 5.21 (a), pode-se observar que o óleo de canola em temperaturas acima de 150 °C apresentou transições exotérmicas, que podem ser atribuídas ao processo de combustão dos triacilglicerídeos, enquanto que para os biodieséis (metílicos e etílicos) e o diesel, observa-se transições endotérmicas, atribuídas ao processo de volatilização dos ésteres (metílicos e etílicos) e hidrocarbonetos, respectivamente.

De acordo com os dados de MDSC obtidos para as misturas metílicas e etílicas (Figura 5.21 (b) e (c) respectivamente) em atmosfera de nitrogênio, todos apresentaram transições endotérmicas, na faixa de 100 a 250 °C. As transições estão relacionadas com a volatilização dos hidrocarbonetos e ésteres, para o biodiesel (metílico e etílico) e observa-se uma transição endotérmica na faixa de temperatura de -50 a -40 °C, atribuídas provavelmente a fusão do biodiesel (metílico ou etílico).

5.7 Estudo Cinético

O estudo cinético da primeira etapa do processo de decomposição térmica do óleo de canola, do diesel e do biodiesel, em atmosfera de ar na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, compreende a determinação do mecanismo e dos parâmetros cinéticos do processo de decomposição térmica, através do método dinâmico, utilizando a fração decomposta (α) em um intervalo de 0,10 a 0,90.

5.7.1 Determinação do Mecanismo de Reação

A função $g(\alpha)$ foi testada utilizando-se o Programa de Mecanismo de Decomposição térmica pelo Método Dinâmico de Coats-Redfern [COATS et. al., 1964], onde os seus mecanismos estão apresentados na Tabelas 5.9.

Tabela 5.9. Mecanismos da primeira etapa de decomposição térmica das amostras.

Amostras	Razões de Aquecimento ($^{\circ}\text{C. min}^{-1}$)		
	10	15	20
Óleo de Canola	F1	F1	F1
Diesel	R3	R3	R3
Biodiesel Metílico	R1	R2	R1
Biodiesel Etilico	R2	R3	R3

O óleo de canola apresentou mecanismo de reação de 1^a ordem por nucleação caótica, representados por F1. As amostras de diesel, biodiesel metílico e etílico apresentaram mecanismo de reação baseados nos modelos geométricos de ordem 2/3, 0 e 1/2 de reações na fase limítrofe com crescimento nuclear uni, bi e tridimensional correspondentes aos modelos R1, R2 e R3, respectivamente.

5.7.2 Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Os parâmetros cinéticos calculados foram: ordem de reação (n), energia de ativação aparente (E_a) e fator pré-exponencial (A), utilizando curvas TG nas razões de aquecimento de 10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C. min}^{-1}$. Os parâmetros cinéticos foram calculados através dos métodos de Coats-Redfern (CR), Horowitz-Metzger (HM), Madhusudanan (MD) e Van Krevelen (VK) para a primeira etapa do processo de decomposição das amostras (Tabelas 5.10 a 5.13).

Tabela 5.10. Parâmetros cinéticos do óleo de canola em atmosfera de ar.

Razões de aquecimento (°C. min ⁻¹)	Parâmetros cinéticos	Métodos			
		CR	MD	HM	VK
10	n	2,28	2,18	2,93	2,47
	Ea(kJmol ⁻¹)	99,79	96,12	117,93	104,69
	A(s ⁻¹)	3,29x10 ⁵	1,70x10 ⁵	3,66x10 ⁷	3,59x10 ¹¹
	r	0,9953	0,9952	0,9959	0,9969
15	n	1,92	1,88	2,27	2,00
	Ea(kJmol ⁻¹)	95,52	94,39	106,65	98,38
	A(s ⁻¹)	3,691,41x10 ⁵	1,23x10 ⁵	3,78x10 ⁶	1,03x10 ¹¹
	r	0,9858	0,9858	0,9887	0,9896
20	n	2,50	2,54	2,98	2,72
	Ea(kJmol ⁻¹)	147,20	149,44	170,39	157,54
	A(s ⁻¹)	4,18x10 ⁹	6,91x10 ⁹	6,19x10 ¹¹	1,34x10 ¹⁶
	r	0,9923	0,9924	0,9931	0,9912

Tabela 5.11. Parâmetros cinéticos do diesel em atmosfera de ar.

Razões de aquecimento (°C. min ⁻¹)	Parâmetros cinéticos	Equações			
		CR	MD	HM	VK
10	n	0,79	0,78	1,35	1,05
	Ea(kJmol ⁻¹)	23,43	23,90	43,32	32,55
	A(s ⁻¹)	5,50x10 ⁻¹	7,52x10 ⁻¹	1,55x10 ²	2,00x10 ⁶
	r	1,0000	1,0000	0,9997	0,9991
15	n	0,67	0,77	1,30	0,96
	Ea(kJmol ⁻¹)	23,12	24,36	44,04	32,44
	A(s ⁻¹)	6,16x10 ⁻¹	0,109x10 ⁻¹	2,06x10 ²	2,37x10 ⁶
	r	0,9858	0,9858	0,9887	0,9896
20	n	0,70	0,66	1,27	0,86
	Ea(kJmol ⁻¹)	23,88	23,77	43,89	31,87
	A(s ⁻¹)	9,05x10 ⁻¹	0,11x10 ⁻¹	2,31x10 ²	2,23x10 ⁶
	r	1,0000	1,0000	1,0000	0,9997

Tabela 5.12. Parâmetros cinéticos do biodiesel de canola rota metílica em ar.

Razões de aquecimento (°C. min ⁻¹)	Parâmetros cinéticos	Equações			
		CR	MD	HM	VK
10	n	0,14	0,30	0,40	0,32
	Ea(kJmol ⁻¹)	69,78	73,64	92,78	80,96
	A(s ⁻¹)	1,74x10 ⁴	5,15x10 ⁴	4,68x10 ⁶	7,72x10 ¹⁰
	r	0,9999	1,0000	0,9999	0,993
15	n	0,39	0,25	0,65	0,43
	Ea(kJmol ⁻¹)	72,45	69,44	95,92	82,16
	A(s ⁻¹)	3,69x10 ⁴	1,90x10 ⁴	9,26x10 ⁶	1,09 x10 ¹¹
	r	1,0000	0,9999	0,9999	1,0000
20	n	0,01	0,00	0,20	0,04
	Ea(kJmol ⁻¹)	44,85	44,97	59,03	50,37
	A(s ⁻¹)	5,22x10 ¹	6,09x10 ¹	3,46 x10 ³	5,89 x10 ⁷
	r	0,9984	0,9982	0,9993	0,9966

Tabela 5.13. Parâmetros cinéticos do biodiesel de canola rota etílica em ar.

Razões de aquecimento (°C. min ⁻¹)	Parâmetros cinéticos	Equações			
		CR	MD	HM	VK
10	n	0,27	0,22	0,50	0,41
	Ea(kJmol ⁻¹)	64,77	64,00	86,11	75,76
	A(s ⁻¹)	1,04x10 ⁴	9,33x10 ³	2,17x10 ⁶	4,51x10 ¹⁰
	R	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000
15	n	0,56	0,59	0,77	0,67
	Ea(kJmol ⁻¹)	88,95	90,08	111,13	99,74
	A(s ⁻¹)	3,11x10 ⁶	4,48x10 ⁶	6,46x10 ⁸	1,19 x10 ¹³
	r	0,9999	0,9998	0,9998	0,9993
20	n	0,56	0,64	0,83	0,73
	Ea(kJmol ⁻¹)	86,89	89,58	111,29	98,48
	A (s ⁻¹)	1,64x10 ⁶	3,45x10 ⁶	5,83x10 ⁸	7,65 x10 ¹²
	r	0,9996	0,9997	0,9997	0,9956

De acordo com o método de Coats-Redfern na razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, observa-se que o óleo de canola apresentou maior energia de ativação em torno de 99,79 kJmol⁻¹, o diesel em torno de 23,43 kJmol⁻¹, o biodiesel metílico em torno de 69,78 kJmol⁻¹ e o biodiesel etílico em torno de 64,77 kJmol⁻¹, sendo assim, pode-se afirmar que o biodiesel metílico apresenta maior estabilidade térmica do que o biodiesel etílico. Isto também pode ser verificado pelos outros métodos.

5.8 Reologia

O estudo reológico do óleo de canola, diesel, biodiesel (metílico e etílico), das misturas (B5, B10, B15, B20 e B25) e biodiesel (metílico e etílico) degradados foi realizado determinando-se alguns parâmetros, tais como: viscosidade e comportamento reológico. O comportamento reológico das amostras foram avaliados pela seguinte relação:

$$\sigma = k\gamma^m \quad (\text{Eq.5.1})$$

Em que: k é o índice de consistência; σ é a tensão de cisalhamento; γ é a taxa de deformação por cisalhamento; m é o índice de potência; $m < 1$ representa o comportamento pseudoplástico; $m = 1$ representa o comportamento Newtoniano e $m > 1$ representa o comportamento dilatante.

5.8.1 Efeito do processo de transesterificação

A Figura 5.22 ilustra os valores de viscosidade para o óleo de canola, diesel e biodiesel metílico e etílico.

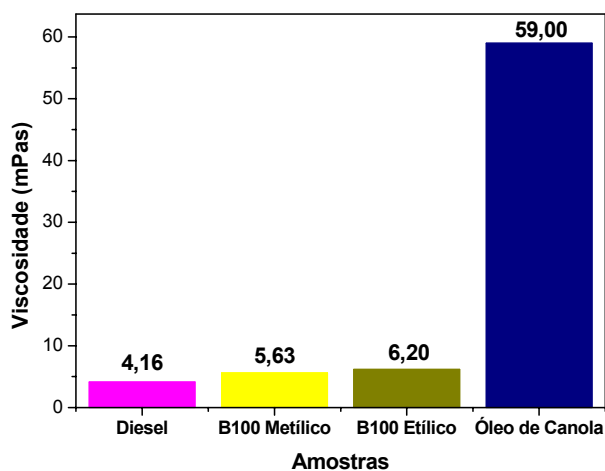


Figura 5.22. Dados de viscosidade para o óleo de canola, diesel e biodiesel (metílico e etílico).

A partir da Figura 5.22, observa-se que o óleo de canola possui viscosidade superior quando comparado com o diesel e o biodiesel (metílico e etílico). A redução da viscosidade ocorreu durante o processo de transesterificação, que provocou a quebra da cadeia do

triacilglicérideo, obtendo-se ésteres (biodiesel) de menor peso molecular e, por conseqüência, menor interação entre as moléculas [DUNN, 2002; DORADO et. al, 2002 e DORADO et. al, 2003], mostrando a eficácia do uso do processo de transesterificação na obtenção do biodiesel derivado de gorduras animais e vegetais.

A partir da Figura 5.23 e Tabela 5.14, foi possível avaliar se os fluidos (óleo de canola, diesel e biodiesel metílico e etílico) possuem comportamento pseudoplástico, newtoniano ou dilatante.

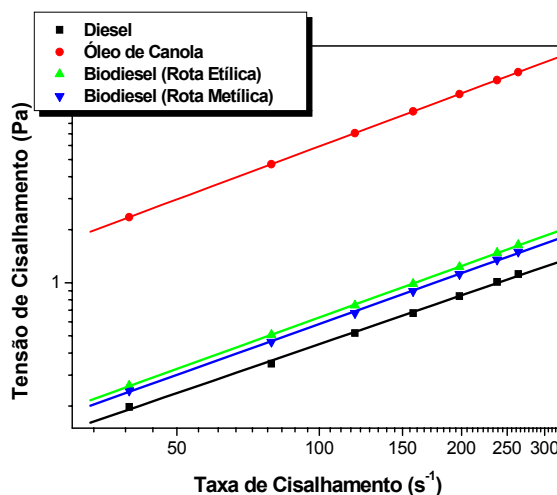


Figura 5.23. Curvas referentes ao comportamento das amostras pelo modelo de potência para o óleo de canola, diesel e biodiesel (metílico e etílico).

Observa-se na Figura 5.23 um comportamento semelhante entre o óleo de canola, diesel e biodiesel (metílico e etílico). Apartir do cálculo do índice de potencia m (Equação 5.1), que apresentou valores próximos a unidade, os fluidos apresentaram comportamento newtoniano. E, portanto, o processo de transesterificação de óleos vegetais não exerce influência no comportamento dos fluidos, exercendo somente influência sobre os valores de viscosidade. Os valores de m para todas as amostras estão representados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14. Valores m para as amostras de óleo de canola, diesel e biodiesel (metílico e etílico).

Amostra	m	r	Sd
Diesel	0,9199±0,0167	0,9992	0,0120
Óleo de canola	0,9940±0,0018	0,9999	0,0013
B100 metílica	0,9561±0,0101	0,9997	0,0073
B100 etílica	0,9774±0,0059	0,9999	0,0026

m = índice de potencia, r = coeficiente de regressão linear e Sd = desvio padrão.

5.8.2 Avaliação dos parâmetros reológicos das misturas diesel/biodiesel.

Os resultados de viscosidade observados na Figura 5.24 mostram um aumento da viscosidade com o aumento da concentração de biodiesel de 5 a 25%, tanto na rota metílica quanto na rota etílica.

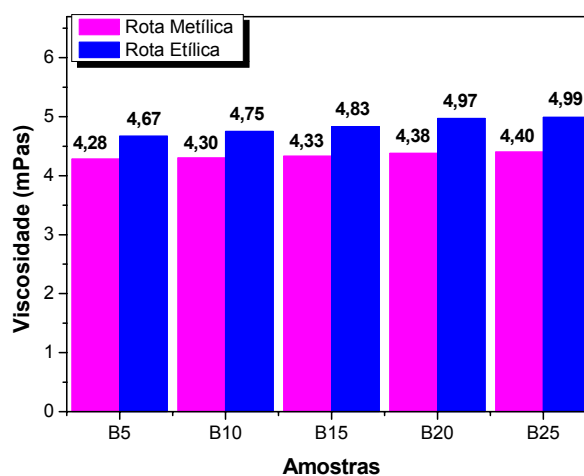


Figura 5.24. Resultados de viscosidade para as misturas diesel/biodiesel (metílico e etílico) em diferentes proporções de biodiesel (5, 10, 15, 20 e 25%).

Observa-se uma maior viscosidade das misturas do biodiesel etílico em relação às misturas do biodiesel metílico. A Figura 5.25 (a) e (b) mostra uma constância nos valores de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, este comportamento é típico de fluidos newtonianos. O que pode ser confirmado pelo cálculo do índice de potência m .

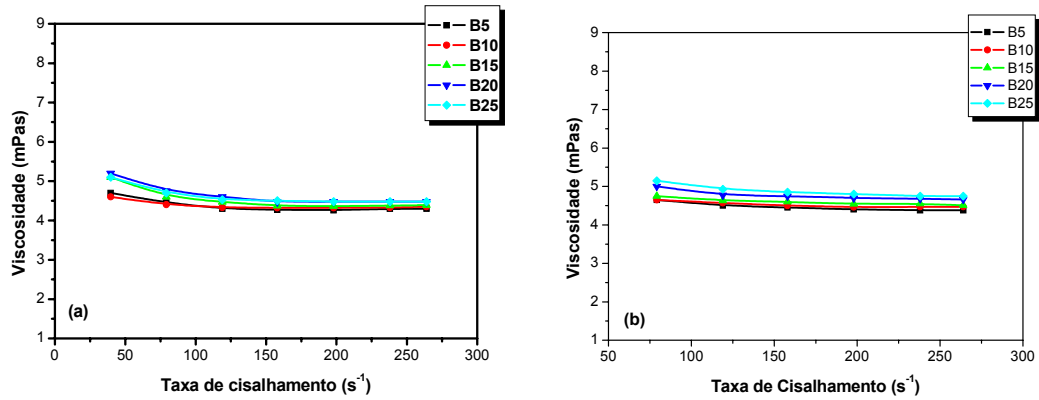


Figura 5.25. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das misturas diesel/biodiesel: (a) metílico e (b) etílico.

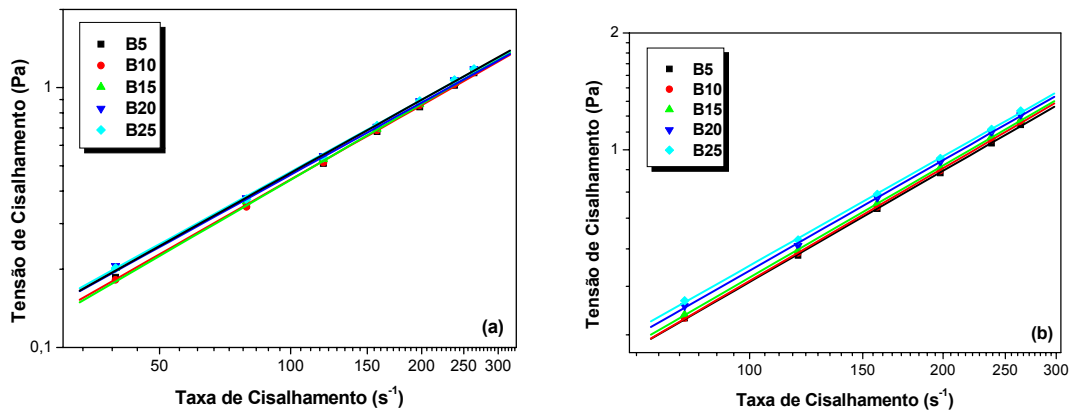


Figura 5.26. Curvas referentes ao comportamento das amostras pelo modelo de potência para as misturas diesel/biodiesel, (a) metílico e (b) etílico, em diferentes proporções de biodiesel (5, 10, 15, 20 e 25%).

Da Figura 5.26 (a) e (b), foi possível avaliar o comportamento das misturas e diesel/biodiesel (metílico e etílico), caracterizando-as como fluidos newtonianos, sendo confirmado pelos valores dos índices de potência m (Equação 5.1) que apresentam valores próximos à unidade. Os valores de m para todas as amostras estão representados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Valores de m para as misturas diesel/biodiesel (metílico e etílico).

Amostra	Rota Metílica			Rota Etílica		
	m	r	Sd	m	r	Sd
B5	0,9536±0,0103	0,9997	0,0074	0,9525±0,0072	0,9999	0,0032
B10	0,9720±0,0077	0,9999	0,0055	0,9653±0,0048	0,9999	0,0021
B15	0,9226±0,0143	0,9994	0,0103	0,9596±0,0045	0,9999	0,0020
B20	0,9225±0,0119	0,9996	0,0086	0,9460±0,0104	0,9998	0,0046
B25	0,9341±0,0118	0,9996	0,0085	0,9360±0,0087	0,9998	0,0039

m = índice de potencia, r = coeficiente de regressão linear e Sd = desvio padrão.

5.8.3 Estudo Reológico do Biodiesel Degradado

A Figura 5.27 mostra a variação da viscosidade do biodiesel de canola degradado em função do tempo e da temperatura de degradação.

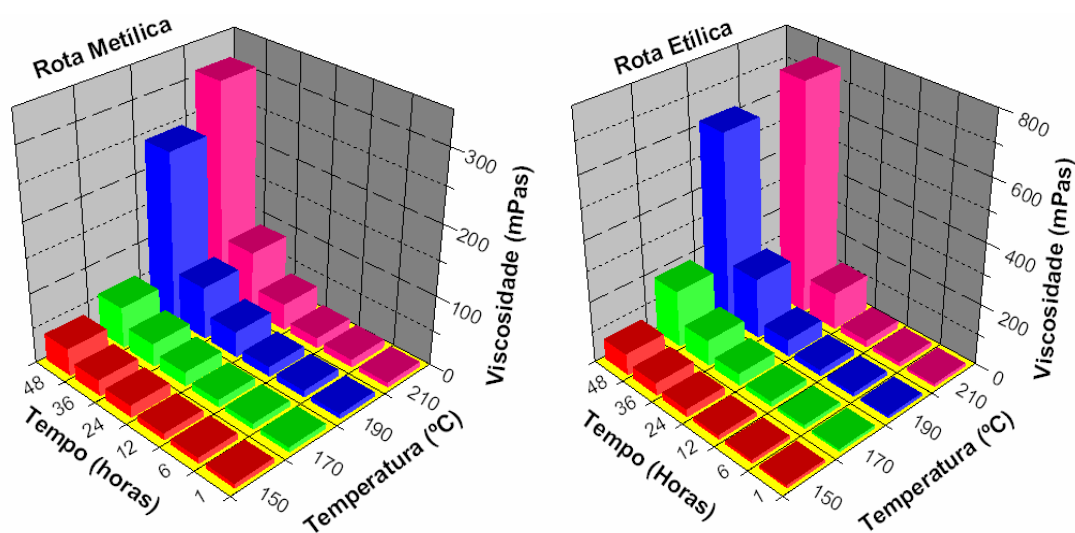


Figura 5.27. Resultados de viscosidade para as amostras degradadas de biodiesel (metílico e etílico), em diferentes temperaturas (150, 170, 190 e 210 °C).

Os resultados de viscosidade observados na Figura 5.27, mostra um aumento da viscosidade com o aumento do tempo e da temperatura de degradação oxidativa do biodiesel, tanto na rota metílica quanto na rota etílica. Este acréscimo de viscosidade com o tempo e/ou temperatura esta relacionado, provavelmente, ao processo de volatilização de compostos de baixo peso molecular e pela ocorrência de processos de polimerização dos ésteres.

Os resultados apresentados na Tabela 5.16 para o biodiesel etílico, obtidos do modelo de potência, mostram que as amostras, durante o processo de degradação apresentaram um aumento dos valores de índice de potência **m** com o aumento do tempo de degradação, passando do comportamento de fluido pseudo-plástico para fluido newtoniano.

Tabela 5.16. Valores de m para as amostras degradadas do biodiesel (rota etílica).

Tempo	150 °C			170 °C		
	m	r	Sd	m	r	Sd
1 hora	0,8979± 0,0632	0,9903	0,0279	0,7887±0,0434	0,9940	0,0192
6 horas	0,9285± 0,0391	0,9965	0,0173	0,8374±0,0325	0,9971	0,0144
12 horas	0,9199± 0,0229	0,9988	0,0101	0,9271±0,0192	0,9992	0,0085
24 horas	0,9401± 0,0126	0,9996	0,0056	0,9604±0,0101	0,9998	0,0045
36 horas	0,9578±0,0029	0,9999	0,0013	0,9614±0,0038	0,9999	0,0017
48 horas	0,9573±0,0014	1,0000	0,0006	1,0493±0,0157	0,9996	0,0070
Tempo	190 °C			210 °C		
	m	r	Sd	m	r	Sd
1 hora	0,7437±0,0444	0,9930	0,0196	0,8421±0,0403	0,9955	0,0178
6 horas	0,8465±0,0213	0,9987	0,0094	0,9468±0,0352	0,9973	0,0155
12 horas	0,9636±0,0279	0,9983	0,0123	0,9461±0,0150	0,9995	0,0066
24 horas	0,9591±0,0091	0,9998	0,0040	0,9649±0,0034	0,9999	0,0015
36 horas	1,0023±0,0079	0,9999	0,0035	1,0447±0,0054	0,9999	0,0024
48 horas	1,0262±0,0030	0,9999	0,0013	-	-	-

Para o biodiesel metílico (Tabela 5.17) o comportamento se mantém constante, com valores de \underline{m} em torno da unidade, característico de fluidos newtonianos. O mesmo não é observado em relação ao aumento da temperatura, contudo verifica-se que em temperaturas mais elevadas o aumento do índice de potência \underline{m} é favorecido, reforçando a teoria da ocorrência de processos de polimerização dos ésteres metílicos ou etílicos.

Tabela 5.17. Valores de m para as amostras degradadas do biodiesel (rota metílica).

Tempo	150 °C			170 °C		
	m	r	Sd	m	r	Sd
1 hora	1,0075±0,0034	0,9999	0,0015	1,0265±0,0057	0,9999	0,0025
6 horas	1,0157±0,0055	0,9999	0,0025	1,0108±0,0042	0,9999	0,0018
12 horas	1,0031±0,0028	0,9999	0,0012	0,9969±0,0028	0,9999	0,0013
24 horas	1,0068±0,0006	1,0000	0,0003	1,0021±0,0002	1,0000	0,0001
36 horas	1,0005±0,0000	1,0000	0,0001	0,9981±0,0002	1,0000	0,0001
48 horas	0,9968±0,0003	1,0000	0,0001	0,9999±0,0000	1,0000	0,0000
Tempo	190 °C			210 °C		
	m	r	Sd	m	r	Sd
1 hora	1,0144±0,0107	0,9998	0,0047	0,9667±0,0074	0,9999	0,0033
6 horas	0,9960±0,0072	0,9999	0,0032	0,9890±0,0027	0,9999	0,0012
12 horas	1,0025±0,0027	0,9999	0,0012	0,9931±0,0034	0,9999	0,0015
24 horas	1,0181±0,0076	0,9999	0,0034	0,9769±0,0066	0,9999	0,0029
36 horas	0,9965±0,0022	0,9999	0,0009	0,9870±0,0028	0,9999	0,0012
48 horas	1,0035±0,0036	0,9999	0,0026	0,9884±0,0012	1,0000	0,0009

Conclusões

6 Conclusões

✚ A caracterização físico-química do óleo de canola apresentou boas condições para a obtenção do biodiesel.

✚ A rota metílica apresentou um rendimento melhor que a rota etílica.

✚ A cromatografia gasosa indicou uma conversão de 96,57% e 96,55% do óleo de canola em ésteres metílicos e etílicos, cujos valores estão dentro do limite estabelecido pela norma europeia que é de 96,5%;

✚ Os espectros de infravermelho apresentaram bandas de deformação axial C=O fortes, que são características dos ésteres (metílicos e etílicos) em 1750 cm^{-1} , como também a ausência da banda larga $2500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ o que indica umidade baixa;

✚ Os espectros de RMN- ^1H sugeriram a conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos e etílicos;

✚ O biodiesel metílico e etílico apresentaram temperatura de decomposição inicial menor que a do óleo, demonstrando ser mais volátil, aproximando-se da temperatura de decomposição inicial do diesel e se caracterizando como combustível, estando de acordo com as normas da Resolução 42 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP);

✚ As misturas biodiesel/diesel apresentaram características próximas às do diesel fóssil. O teor de enxofre diminuiu consideravelmente nas misturas, mostrando sua eficiência ambiental;

✚ O comportamento reológico das misturas diesel/biodiesel (metílico e etílico), apresentou características de fluidos newtonianos, podendo ser confirmado pelos valores dos índices de potência próximos à unidade;

✚ O biodiesel metílico apresentou energia de ativação maior que do biodiesel etílico, sugerindo ser mais estável.

Sugestões para futuros trabalhos

Estudar os efeitos que os antioxidantes podem exercer no biodiesel de canola, assim como, nas misturas biodiesel/diesel (B5, B10, B15, B20 e B25%).

Referências

7 Referências

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Dados estatísticos. Brasília, 2005. Disponível em: <<https://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 30 Setembro 2005 e 28 Novembro de 2005.

BLAZEJOWSKI, J.; SZYCHLINSKI, J. & WINDOUPSKA, K.; Thermal reactions of lead (IV) chloride complexes in the solid state. Part IV. Thermolysis of alkali metal hexachloroplumbates, **Thermochimica Acta**, 46, pág. 147 - 166, 1981.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Plano Nacional de Agroenergia. Brasília, 2005.

BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, INC. *More Solutions to Sticky Problems*. [S.I.], 1994.

BROWN, M. E.; *Introduction to thermal analysis – Techniques and applications*, 1ª edition, London, Chapman and Hall, 1988.

CARR, R. A. Rapessed/Canola. In: World conference proceedings edible fats and oils processing: basic principles and modern practices. Proceedings. Champaign: American OCS, pág. 289 - 298, 1990.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P.; *Nature*, 201: 68, 1964.

COLLINS, C. H.; *Introdução a métodos cromatográficos*, 5.ed. Campinas – SP, Editora da Unicamp, 2000.

CONCEIÇÃO, M. M.; Estudo da degradação térmica de adoçante com aspartame, João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Tese de doutorado, 2004.

CONCEIÇÃO, M. M.; Estudo termoanalítico e cinético do milho e derivados. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2000. Dissertação de Mestrado.

CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, J. C. O.; PRASAD, S.; SOUZA, A. G.; SILVA, M. C. D.. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 2, pág. 265-273, 2004.

COSTA NETO P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. E RAMOS, L. P, Transesterificação de óleo comestível usado para produção de biodiesel e uso em transporte. Disponível em: www.biodieselbr.com/estudos/biodiesel/biocombustivel-alternativo.htm. Acessado em 23 de setembro 2005.

CRIADO, J. M.; GONZALES, M.; ORTEGA, A.; REAL, C.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 29 (2): 243, 1984.

DOLLIMORE, D.; GAMLEN, G. A. & TAYLOR, T. J., Mass spectrometric evolved gas analysis: An overview, *Thermochimica Acta*, 75, pág. 59 - 69, 1984.

DORADO, M. P.; ARNAL, J. M.; GOMES, J.; GIL, A. & LOPES, F. J.; *Trans. ASAE*, 45: 519, 2002.

DORADO, M.P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GÓMEZ, J. & JIMÉNEZ, F. J. L.; *Energy Fuels*, 17: 1560, 2003.

DUNN, D. O.; *Journal American Oil Chemists society*, 79: 915, 2002.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A., Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, 70, pág. 1 - 15, 1999.

FERNANDES, V. J.; *Curso de Análise Térmica (TG, DSC, DTA e TMA)*, UFRN, Natal, 1995.

FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A., Biodiesel de soja: Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, *Química Nova*, 28, pág. 19 -23, 2005.

FEVRE, A. & MURAT, M. J.; Analyse theorique des lois cinetiques couramment utilisees en thermoanalyse pour l'etude des reactions solide-gaz, *Journal Thermal of Analysis*, 7, pág. 429, 1975.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A.; General treatment of the thermogravimetry of polymers, *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Physical Chemistry*, 70A (6) 487, 1966.

HAINES, P. J., *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*, Blackie Academic and Professional, England, 1995.

HOROWITZ, H. H.; METZGER, G.; A New Analysis of Thermogravimetric Traces, *Analytical Chemistry*, 35, pág. 1464 - 1468, 1963.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C.; Rapid preparation of fatty acid methyl ester from lipids, *Lab Pract*, London, 1973, P. 475-476.

[http: //www.carbonobrasil](http://www.carbonobrasil) ; acesso: 20 de Janeiro de 2006.

IONASHIRO, M. e GIOLITO, I., Nomenclatura, padrões e apresentação de resultados em análise térmica, *Cerâmica*, 26, pág. 17 - 24, 1980.

KNOTHE, G. and STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, 84, pág. 1059 - 1065, 2005.

KNOTHE, G., R.O. DUNN, and M.O. BAGBY, Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels, in *ACS Symposium Series 666 (Fuels and Chemicals from Biomass)*, American Chemical Society, pág. 172–208, 1997.

MARISA REGITANO d'ARCE, Texto compilado para a disciplina LAN2444 Tecnologia de Produtos Agropecuários II, com a colaboração da Profª. Roseli Ferrari, da UEPG, no item Biodiesel 2005.

MCT. Ministério da Ciência e Tecnologia. Aspectos tecnológicos do biodiesel. Grupo de Trabalho Interministerial – biodiesel. Brasília, 2005. Disponível em: <<https://www.biodiesel.gov.br>>. Acessado em: 14 Setembro.2005.

MOTHÉ, C. G. e AZEVEDO, A. D., *Análise térmica de materiais*. São Paulo: Editora, 2002.

National Biodiesel Board; In: Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, Brasil; 19 a 22 de julho, 1998; p. 42

NIKUMBH, A. K., Slip casting of partially stabilized Zirconia. **Journal of Materials Science**, 26, pág. 3649-3656, 1991.

ÓLEOS E GORDURAS DE VÁRIAS PROCEDÊNCIAS, **Aditivos & Ingredientes**, n.6, p.34-45, jan./fev. 2000.

OLIVEIRA, A B.; JORGE, I. F.; SUAREZ, P. A. Z.; BASSO, N. R. S.; EINLOFT, S., Synthesis and characterization of new bivalent tin chelate of 3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone and its use as catalyst for polyesterification, **Polymer Bulletin**; 45, pág. 341 - 344, 2000.

PARENTE, E. J. S., Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza, Ceará: Tecbio, 66p, 2003.

PLÁ, J. A. Perspectivas do biodiesel no Brasil. Indicadores Econômicos FEE, Porto, Alegre, 30, pág. 179 – 190, 2002.

QUEIMADA, A. J. N.; DALPHIN, C.; MARUCHO, I. M.; COUTINHO, J. A. P., Low temperature behaviour of refined products from DSC measurements and their thermodynamical modeling, **Thermochimica Acta**, 372, pág. 93 - 101, 2001.

RAMOS, L. P.; COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F., Produção de biodiesel alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras, **Química Nova**, 23, pág. 531 - 537, 2000.

RENARD, M; LOUTER, J H.; DUKE, L. H., "Oilseed Rape", In: OECD, Traditional Crop Breeding Practices: An historical review to serve as a baseline for assessing the role of the modern biotechnology, OECD, Paris, 1994.

SANTOS, J. C. O. Estudo termoanálítico e cinético da degradação térmica de óleos e lubrificantes automotivos, João Pessoa, Programa de Pós- Graduação em Química, UFPB, Tese de Doutorado, 2004.

SANTOS, J.C.O; SANTOS I.M.G; CONCEIÇÃO, M.M.; PORTO, S.L.; TRINDADE, M.F.S.; SOUZA A.G.; PRASAD, S.; FERNANDES, V.J.; ARAÚJO, A.S.; Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 75(2), 419-428, 2004.

SANTOS, J. C. O.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; Brazilian Journal of Chemical Engineering, 213 (2004) 18.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M., Transesterification of vegetable oils: a review, **Journal Brazilian Chemists Society**, 9, pág. 199 - 210, 1998.

SILVA. M. C. D., Obtenção e avaliação térmica do corante natural bixina a partir das sementes de urucum (*Bixa orellana* L.) , João Pessoa, Programa de Pós- Graduação em Química, UFPB, Tese de Doutorado, 2005.

SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 6 ed. LTC, Rio de Janeiro, 2000.

SIMMONS, E. L. & WENDLANDT, W. W.; Non-isothermal rate equations, **Thermochimica Acta**, 3, pág. 498 - 500, 1972.

SOLOMONS, T. W.; **Química orgânica 2**, 7 ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.

SZEKELY, G.; NEBULONI, M. & ZERILLI, L. F.; Thermal analysis-mass spectrometry coupling and its applications, **Thermochimica Acta**, 196, pág. 511 - 532, 1992.

TANAKA, H.; OHSHIMA, S. C. e NEGITA, H., The problem of discerning kinetic models for solid decompositions from isothermal analyses, **Thermochimica Acta**, 53, pág. 387 - 390, 1982.

TOMM, G. O., Perspectivas de Desenvolvimento de produção de Canola no Brasil, **Óleos & Grãos**, pág. 26-29, 2000.

TOMM, G. O. A cultura de colza padrão canola no Brasil. **Óleos & Grãos**, n. 52, São Bernardo do Campo, 8, pág. 26 - 30, 01 jan. 2000.

VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; *Journal Brazilian Chemists Society*, 9 (1): 199, 1998.

WENDLANDT, W. W.; *Chimia*, 26: 1, 1972.

WENDLANDT, W. W.; SESTÁK, J.; SATAVA, V.; The study of heterogeneous processes by thermal analysis, **Thermochimica Acta**, 7, pág. 333, 1973.

WENDLANDT, W. W.; *Thermal Analysis*, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1986.

ZSAKÓ, J., Kinetic analysis of thermogravimetric data, **Journal Physical Chemistry**, 72, pág. 2406 - 2411, 1968.

ZSAKÓ, J.; Kinetic analysis of thermogravimetric data, Remarks on the 'many curves' methods, **Journal of Thermal Analysis**, 46, pág. 1845 - 1864, 1996.

Anexos

ANEXO 1

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO

PORTARIA Nº 310, DE 27 DE DEZEMBRO DE 2001

Estabelece as especificações para comercialização de óleo diesel automotivo em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto.

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, de acordo com o disposto no § 3º do art. 6º do Anexo I ao Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, considerando as disposições da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 e a Resolução de Diretoria nº 1003, de 27 de dezembro de 2001, torna público o seguinte ato:

Art. 1º Ficam estabelecidas, através da presente Portaria, as especificações do óleo diesel automotivo destinado ao consumidor final, comercializado pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 6/2001, parte integrante desta Portaria.

Art. 2º Para efeitos desta Portaria o óleo diesel automotivo classifica-se em:

I - Óleo Diesel Automotivo Metropolitano – produzido no País, importado ou formulado pelos agentes econômicos autorizados para cada caso conforme características constantes no Regulamento Técnico, para comercialização nos municípios estabelecidos pelo Ministério do Meio Ambiente – MMA e listados no Anexo desta Portaria e,

II - Óleo Diesel Automotivo Interior - produzido no País, importado ou formulado pelos agentes econômicos autorizados para cada caso conforme características constantes no Regulamento Técnico, para comercialização nos demais municípios do País.

Art. 3º As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores de óleo diesel automotivo deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 02 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado armazenado em embalagem de cor âmbar de 1(um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa inviolável e acompanhada de Certificado de Qualidade.

§ 1º O Certificado de Qualidade do produto comercializado deverá ser firmado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º Durante o prazo assinalado no *caput* a amostra-testemunha e o respectivo Certificado de Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

Art. 4º A documentação fiscal referente às operações de comercialização de óleo diesel automotivo realizadas pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado de Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar indicado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.(NR)

Art. 5º O Distribuidor de combustíveis líquidos derivados de petróleo deverá certificar a qualidade do óleo diesel a ser entregue ao Revendedor Varejista, TRR ou consumidor final através da realização de análises laboratoriais em amostra representativa do produto, emitindo o Boletim de Conformidade devidamente assinado pelo respectivo responsável técnico, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe, contendo as seguintes características do produto: aspecto, cor visual, massa específica e ponto de fulgor.(NR)

§ 1º O Boletim de Conformidade original deverá ficar sob a guarda do Distribuidor, por um período de 2 (dois) meses, à disposição da ANP, para qualquer verificação julgada necessária. (NR)

§ 2º Os resultados da análise das características constantes do Boletim de Conformidade deverão estar enquadrados nos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico, devendo o produto ainda atender às demais características exigidas no mesmo.

§ 3º Uma cópia do Boletim de Conformidade deverá acompanhar a documentação fiscal de comercialização do produto no seu fornecimento ao Posto Revendedor, TRR ou consumidor final. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar registrado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.(NR)

§ 4º É responsabilidade exclusiva do Distribuidor garantir que a qualidade do óleo diesel automotivo carregado no caminhão tanque, que teve os tanques lacrados com selo numerado e cujos números deverão constar da Nota Fiscal, esteja refletida nos resultados declarados no respectivo Boletim de Conformidade.

§ 5º Os instrumentos laboratoriais utilizados na certificação do óleo diesel devem ser mantidos em perfeito estado de funcionamento e serão passíveis de fiscalização por parte da ANP.

Art. 6º A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter as Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Formuladores e Distribuidores a auditoria de qualidade, a ser executada por entidades credenciadas pelo INMETRO, sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Portaria.

Art. 7º O Distribuidor deverá enviar à ANP sumário estatístico dos Boletins de Conformidade, gravado em disquete de 3,5 polegadas para microcomputador ou através do endereço eletrônico *distribuidor@anp.gov.br* , até o 15º dia do mês subsequente àquele a que se referirem os dados enviados.

§ 1º O envio mensal do sumário estatístico deverá ser único para cada Distribuidor, por tipo de óleo diesel, devendo contemplar os dados de todas as bases de distribuição em que opera.

§ 2º O sumário estatístico deverá ser gerado no formato de planilha eletrônica, contendo:

I - identificação do Distribuidor;

II - mês de referência dos dados certificados; III - volume total comercializado no mês;

IV - identificação das unidades industriais produtoras do óleo diesel automotivo adquirido e, V - tabela de resultados nos termos do seguinte modelo:

Característica	Unidade	Método	Mínimo	Máximo	Média	Desvio
Massa Específica a 20°C	kg/m ³					
Ponto de Fulgor	°C					

onde:

Método: procedimento padronizado constante da especificação em vigor segundo o qual a característica foi analisada. (NR) Mínimo, Máximo – valores mínimos e máximos encontrados nas determinações laboratoriais do mês Média – média ponderada pelos volumes objetos das análises realizadas Desvio – desvio padrão da amostragem

Art. 8º Nos municípios constantes do Anexo desta Portaria, somente poderá ser comercializado o óleo diesel que atenda à especificação do Óleo Diesel Automotivo Metropolitano, enquanto nas demais regiões do País também poderá ser comercializado o óleo diesel que atenda à especificação do Óleo Diesel Automotivo Interior.

Art. 9º O Óleo Diesel Automotivo Interior somente poderá ser comercializado pelas Refinarias, Centrais de matérias-primas Petroquímicas, Formuladores e Importadores depois de adicionado o corante especificado na Tabela III do Regulamento Técnico.

Art. 10. É proibida a adição de corante ao Óleo diesel Automotivo Metropolitano.

Art. 11. Fica vedada a comercialização de óleo diesel automotivo, definido no art. 2º desta Portaria, que não se enquadre nas especificações do Regulamento Técnico, ou em que sejam identificados Marcadores regulamentados pela Portaria ANP nº 274 de 1º de novembro de 2001.

Art. 12. O não atendimento ao disposto nesta Portaria sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

Art. 13. Ficam revogadas as demais disposições em contrário.

Art. 14. Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

SEBASTIÃO DO REGO BARROS

Publicada no DOU de 28/12/2001

Republicada no DOU de 16/08/2002 e 16/09/2002

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 6/2001

1. Objetivo.

Albuquerque, G. A.

Este Regulamento Técnico aplica-se ao óleo diesel automotivo comercializado em todo o território nacional e estabelece suas especificações.

2. Normas aplicáveis

A determinação das características dos produtos será realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT ou de Normas da American Society for Testing and Materials - ASTM.

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

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa do mesmo, obtida segundo método ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products.

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

2.1 APARÊNCIA

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR14483	Produtos de Petróleo - Determinação da cor – Método do colorímetro ASTM
ASTM D 1500	ASTM Color of Petroleum Products

2.2 COMPOSIÇÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14533	Produtos de Petróleo - Determinação do enxofre por espectrometria de fluorescência de Raios X (Energia Dispersiva)
ASTM D 1552	Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method)
ASTM D 2622	Sulfur in Petroleum Products by X-Ray Spectrometry
ASTM D 4294	Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence

2.3 VOLATILIDADE (NR)

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14598	Produtos de Petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo vaso fechado Pensky Martens
ABNT NBR 7148	Petróleo e Produtos de Petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e API - Método do densímetro
ABNT NBR 7974	Produtos de Petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo vaso fechado TAG
ABNT NBR 9619	Produtos de Petróleo - Determinação da faixa de destilação
ABNT NBR 14065	Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.

ASTM D 56	Flash Point by Tag Closed Tester
ASTM D 86	Distillation of Petroleum Products
ASTM D 93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 3828	Flash Point by Small Scale Closed Tester
ASTM D 4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter

2.4 FLUIDEZ

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
ABNT NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
ASTM D 445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels.

2.5 COMBUSTÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 9842	Produtos de Petróleo - Determinação do Teor de Cinzas
ABNT NBR 14318	Produtos de Petróleo - Determinação do Resíduo de Carbono Ramsbottom
ASTM D 482	Ash from Petroleum Products
ASTM D 524	Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 613	Cetane Number Diesel
ASTM D 4737	Calculated Cetane Index by Four Variable Equation

2.6 CORROSÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14359	Produtos de Petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
ASTM D 130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test

2.7 CONTAMINANTES

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14647	Produtos de Petróleo - Determinação da Água e Sedimentos em Petróleo e Óleos Combustíveis pelo Método de Centrifugação.
ASTM D 1796	Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)

Tabela I – Especificação (NR)

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES		MÉTODOS	
		TIPOS		ABNT	ASTM
		Interior (B)	Metropolitano (D) (1)		
APARÊNCIA					
Aspecto		Límpido isento de impurezas		Visual (2)	
Cor ASTM, máx.		3,0 (3) (4)	3,0	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO					
Enxofre Total, máx.	% massa	0,35	0,20	- - NBR14533	D 1552, D 2622, D 4294
VOLATILIDADE					
Destilação	°C			NBR 9619	D 86
50% vol., recuperado, máx.		245,0 - 310,0			
85 % vol., recuperado, máx.		370,0	360,0		
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	820 a 880	820 a 865	NBR 7148, NBR 14065	D 1298, D 4052
Ponto de Fulgor, mín.	°C	38,0		NBR 7974 NBR 14598 -	D 56, D 93 D 3828
FLUIDEZ					
Viscosidade a 40°C, (NR)	(mm ² /s) cSt	2,5 a 5,5		NBR 10441	D 445
Ponto de Entupimento de Filtro à Frio	°C	(5)		NBR 14747	D 6371
COMBUSTÃO					
Número de Cetano, mín. (6)	-	42		-	D 613
Resíduo de Carbono Ramsbottom no Resíduo dos 10% finais da Destilação, máx.	%massa	0,25		NBR14318	D 524
Cinzas, máx.	%massa	0,020		NBR 9842	D 482
CORROSÃO					
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1		NBR 14359	D 130
CONTAMINANTES					
Água e Sedimentos, máx.	%volume	0,05		NBR 14647	D 1796

(1) O Óleo Diesel Metropolitano (D) deverá ser obrigatoriamente comercializado nos municípios relacionados no Anexo I, conforme determinação do Ministério do Meio Ambiente.

(2) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.

(3) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho, segundo especificação constante da Tabela III deste Regulamento Técnico, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores (NR) (4) As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores de óleo diesel automotivo deverão atender às exigências referentes à adição do corante a partir de 01/01/2003.(NR) (5) Limites conforme Tabela II.

(6) Alternativamente ao ensaio de Número de Cetano fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo método ASTM D 4737, com valor mínimo de 45. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do Número de Cetano.

ANEXO 2

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO

RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 - DOU 9.12.2004 – RETIFICADA DOU 19.4.2005

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP, em exercício, no uso das atribuições que lhe foram conferidas pela Portaria ANP nº 139, de 14 de julho de 2004, com base nas disposições da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997 e na Resolução de Diretoria nº 499, de 18 de novembro de 2004 e

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

Considerando a Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, que define o biodiesel como um combustível para 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;

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

Art. 1º. Fica estabelecida, através da presente Resolução, a especificação de biodiesel, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução que poderá ser adicionado ao óleo diesel em proporção de 2% em volume, comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

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

I - biodiesel - B100 - combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução;

II - mistura óleo diesel/biodiesel - B2 - combustível comercial composto de 98% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, que deverá atender à especificação prevista pela Portaria ANP nº 310 de 27 de dezembro de 2001 e suas alterações;

III - mistura autorizada óleo diesel/biodiesel - combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para testes e uso experimental conforme previsto pela Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003;

IV - Distribuidor de combustíveis líquidos - 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;

V - Batelada - quantidade segregada de produto que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

Art. 3º. O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores de biodiesel, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores de combustíveis líquidos e Refinarias.

Parágrafo único. Somente os Distribuidores de combustíveis líquidos e as Refinarias, autorizados pela ANP poderão proceder a mistura óleo diesel/biodiesel - B2, contendo 98% em volume de óleo diesel, conforme a especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, respectivamente, para efetivar sua comercialização.

Art. 4º. Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 02 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra- testemunha do produto comercializado, armazenado em embalagem cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa inviolável, mantida em local refrigerado em torno de 4 C em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade referente à batelada do produto deverá ser emitido antes da liberação do produto para comercialização, firmado pelo responsável técnico pelas análises

laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe e indicação das matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel. Após a emissão do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo 3 meses, deverá ser reanalisada a estabilidade à oxidação para comercialização.

§ 2º Durante o prazo assinalado no caput deste artigo a amostra-testemunha e o respectivo Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

§ 3º Os Produtores de biodiesel deverão enviar à ANP para o e-mail: cerbiodiesel@anp.gov.br até 15 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 neste 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 no formato de planilha eletrônica, devendo conter:

- I - codificação ANP do produtor de biodiesel;
- II - trimestre e ano de referência dos dados certificados;
- III - codificação ANP da matéria-prima;
- III - quadro de resultados em conformidade com o modelo abaixo:

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO DE ENSAIO	RESULTADO
----------------	---------	------------------	-----------

onde:

Característica - item da especificação do produto

Método de ensaio - referência do método de ensaio utilizado para determinação laboratorial 2.1.

Métodos ABNT Resultado - valor encontrado na determinação laboratorial

Art. 5º. Os Produtores de biodiesel deverão enviar os dados de qualidade do produto comercializado à ANP conforme Resolução ANP nº 17, de 01 de setembro de 2004 ou legislação que venha substituí-la.

Art. 6º. 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. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar indicado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 7º. Para o uso automotivo só poderá ser comercializada mistura óleo diesel/biodiesel - B2, observado o estabelecido na Portaria ANP nº 310, de 27 de dezembro de 2001, e suas alterações.

Parágrafo único. Para a mistura autorizada óleo diesel/biodiesel deverá ser atendida a Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003. Art. 8º. A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel à auditoria 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.

Art.8º. É proibida a adição de corante ao biodiesel.

Art. 9. O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

Art. 10. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 11. Ficam revogadas a Portaria ANP nº 255, de 15 de setembro de 2003, e as disposições em contrário.

ANEXO A

REGULAMENTO TÉCNICO Nº 4/2004

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel - B100, de origem nacional ou importada a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção de 2% em volume ao óleo diesel conforme a especificação em vigor.

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:

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

MÉTODO	TÍTULO
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e API - Método do densímetro
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da

	viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 9842	Produtos de petróleo - Determinação do teor de cinzas
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - método da lâmina de cobre
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D 1298	Massa Específica, Densidade Relativa e Grau API de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo pelo Método do Hidrômetro Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 4052	Massa Específica e Densidade Relativa pelo Densímetro Digital Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D 445	Viscosidade Cinemática de Líquidos Transparentes e Opacos Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 2709	Água e Sedimentos nos Combustíveis Destilados Médios por Centrifugação Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge
ASTM D 93	Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky-Martens Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester

ASTM D 1160	Destilação de Produtos de Petróleo a Pressão Reduzida Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure
ASTM D 4530	Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D 189	Resíduo de Carbono Conradson de Produtos de Petróleo Conradson Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 874	Cinzas Sulfatadas de Óleos Lubrificantes e Aditivos Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D 4294	Enxofre em Produtos de Petróleo por Espectrometria de Fluorescência de Raios X- Energia Dispersiva Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Enxofre Total em Hidrocarbonetos Líquidos, Combustíveis para Motor e Óleos por Fluorescência de Ultravioleta Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D 4951	Determinação de Elementos de Aditivos em Óleos Lubrificantes por Espectrometria de Emissão de Plasma Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D 130	Detecção da Corrosividade ao Cobre de Produtos de Petróleo pelo Teste de Lâmina de Cobre Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D 613	Número de Cetano de Óleo Diesel Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D 6371	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Óleo Diesel e Óleos de Aquecimento Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D 664	Índice de Acidez dos Produtos de Petróleo por Titulação Potenciométrica Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration

ASTM D 6584	Determinação da Glicerina Livre e Total em Biodiesel Metil Ésteres por Cromatografia Gasosa Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
-------------	---

2.3. Métodos ISO/EN

MÉTODO	TÍTULO
EN ISO 3104	Produtos de Petróleo - Líquidos opacos e transparentes - Determinação de viscosidade cinemática e cálculo de viscosidade dinâmica Petroleum Products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 12937	Produtos de Petróleo - Determinação de água - Método de Titulação Karl Fischer Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer Titration Method
EN ISO 12662	Produtos Líquidos de Petróleo - Determinação de contaminação em destilados médios Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates
ISO/CD 3679	Produtos de Petróleo - Determinação de ponto de fulgor - Equilíbrio de fases em vaso fechado Petroleum Products - Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup
EN 14103	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de teor de éster e ácido linolênico metil éster Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN ISO 10370	Produtos de Petróleo - Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Petroleum Products - Determination of carbon residue - Micro Method
ISO 3987	Produtos de Petróleo - Óleos Lubrificantes e Aditivos - Determinação de

	<p>Cinzas Sulfatadas</p> <p>Petroleum Products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash</p>
EN ISO 14596	<p>Produtos de Petróleo - Determinação de Enxofre - Espectrometria de Fluorescência de Raio X</p> <p>Petroleum Products - Determination of sulfur content - Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry</p>
EN 14108	<p>Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica</p> <p>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry</p>
EN 14109	<p>Gorduras e derivados de óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica</p> <p>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry</p>
EN ISO 3679	<p>Determinação do ponto de fulgor - Método do vaso fechado equilíbrio rápido</p> <p>Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method</p>
EN 14108	<p>Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica</p> <p>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry</p>
EN 14109	<p>Gorduras e derivados de óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de teor de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica</p> <p>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry</p>
EN 14538	<p>Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de teor de Ca e Mg por Espectrometria de Emissão de Plasma</p> <p>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca and Mg content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma(ICP OES)</p>
EN 14107	<p>Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Fósforo por Espectrometria de Emissão de Plasma</p>

	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN ISO 2160	Produtos de Petróleo - Corrosividade ao Cobre - Teste de Lâmina de Cobre Petroleum Products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 5165	Óleo Diesel - Determinação de Qualidade de Ignição - Método Cetano Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN 14104	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação do Índice de Acidez Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Glicerina livre e mono-, di- e triglicerídeo - (Método de Referência) Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Glicerina Livre Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14110	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Metanol Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Índice de Iodo Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação da estabilidade à oxidação (teste de oxidação acelerada) Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)

Tabela I: Especificação do Biodiesel B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	-, -
Viscosidade Cinemática a 40°C,	mm ² /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598 -	93 -	- EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	- -	4530, 189	EN ISO 10370, -
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	- -	4294 5453 -	- EN ISO 14596

Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	-	-	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	- EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584 (8) (9)	- EN 14105 (8) (9) EN 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584 (8) (9)	- EN 14105 (8) (9)
Monoglicérides (6) .	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	- EN 14105 (8) (9)
Diglicérides (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	- EN 14105 (8) (9)
Triglicérides (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-

			-	-	EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de lodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, min	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas.

(2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.

(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

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

(7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.

(9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás - CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.