

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL**

**LEVI EZEQUIEL DE OLIVEIRA**

**Análise térmica dos biodieseis obtidos por rota enzimática e suas respectivas  
matérias-primas**

Lorena-SP

2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

LEVI EZEQUIEL DE OLIVEIRA

Análise térmica dos biodieseis obtidos por rota enzimática e suas  
respectivas matérias-primas

Dissertação apresentada à Escola de  
Engenharia de Lorena da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título de Mestre  
em Ciências do Programa de Pós Graduação  
em Engenharia Química na Área de  
Concentração: Novos Materiais e Química  
Fina

Orientadora:  
Dra. Maria Lucia Caetano Pinto da Silva

Lorena- SP  
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO  
Diretoria de Serviço de Biblioteca  
Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP

Oliveira, Levi Ezequiel de

Análise térmica dos biodieseis obtidos por rota enzimática e suas respectivas matérias-primas. / Levi Ezequiel de Oliveira; orientadora Maria Lucia Caetano Pinto da Silva. —Lorena, 2010.

XXp.: il..

Dissertação (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos materiais e química fina) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

1. Biodiesel 2. Rota enzimática 3. Termogravimetria 4. Calorimetria exploratória diferencial. I. Título. II. Silva, Maria Lucia Caetano Pinto da, Orient.

CDU – 543.57

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha mãe, Elena  
Josefa de Oliveira, por sempre  
acreditar em mim e, me ajudar a conquistar  
todos os meus sonhos.



## **AGRADECIMENTOS**

A Profª Drª Maria Lucia Caetano Pinto da Silva que desde o início acreditou em mim, e de modo atencioso esteve sempre me dando suporte em sua orientação.

Ao meu pai Celso de Oliveira que sempre foi a minha referência e que me deu grande suporte no início desse trabalho.

Ao meu irmão Eric Daniel de Oliveira que acreditou em mim e que me deu grande suporte no início desse trabalho.

Aos meus familiares.

A minha colega Fabíola Ottoboni que me apoiou nesse trabalho do início ao fim.

Ao meu colega Leandro Maschio que me ajudou em muitos momentos do meu trabalho.

Ao meu colega Paulo Fernandes que foi minha companhia nos cafés do laboratório.

A minha colega Liana Rodrigues.

A Fátima que me ajudou na parte burocrática na secretaria.

Aos meus amigos da banda, Luquinha e Juninho.





## RESUMO

OLIVEIRA, L. E. **Análise térmica dos biodieseis obtidos por rota enzimática e respectivas matérias-primas.** 2010. 137 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2010.

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, carvão e gás natural (87% da matriz energética mundial). No entanto, essas fontes não renováveis possuem previsão de esgotamento em um futuro próximo. Além disso, são poluidores, afetando o meio ambiente, motivando a sociedade buscar fontes alternativas para mitigar esses problemas. O biodiesel, como alternativa de combustível, começou a ser estudado em 1937, e hoje mostra ser uma alternativa eficiente e não poluidora à utilização do diesel mineral. O estudo presente foi realizado com amostras de biodieseis obtidos utilizando catalisadores enzimáticos. Essa rota vem sendo investigada no país por diversos pesquisadores, e vem mostrando que o uso da enzima como catalisador minimiza os problemas relativos às etapas finais de purificação do biodiesel, pois reduz a ocorrência das reações indesejáveis de saponificação e permite uma simplificação e redução dos custos dos processos pela diminuição do número de operações associadas. Para ser um substituto, o biodiesel precisa se enquadrar em normas, no caso do Brasil, a resolução nº 42 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) de 2004. Além disso, deve possuir qualidades que viabilize a sua substituição. Esse trabalho tem o objetivo de realizar o estudo térmico utilizando a Termogravimetria (TG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos biodieseis de babaçu, palma e sebo bovino obtidos pela rota enzimática e suas respectivas matérias-primas. Com os resultados da TG em atmosfera Inerte, foi possível analisar a volatilidade desses biodieseis, e também verificar o seu enquadramento no parâmetro de destilação da resolução nº 42 da ANP. A TG em atmosfera oxidativa possibilitou comparar esses biodieseis em relação às suas estabilidades termo-oxidativas. Também foram realizados o Estudo Cinético das curvas TG, visando o valor da energia de ativação das primeiras etapas de cada curva, utilizando o modelo matemático Ozawa. O estudo cinético das curvas TG em atmosfera de nitrogênio mostrou que a energia de ativação e a temperatura de início da degradação têm uma relação direta.

Palavras chave: Biodiesel. Rota enzimática. Termogravimetria. Calorimetria exploratória diferencial.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, L. E. **Thermal analysis of biodiesels obtained by enzymatic route and their raw materials.** 2010. 137 f. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2010.

Most of all energy consumed worldwide comes from oil, coal and natural gas (87% of global energy production). However, these non-renewable resources are expected to exhaust in the near future. Moreover, they are pollutants, affecting the environment, prompting the company to seek alternative sources to mitigate these problems. Biodiesel as alternative fuel, that began to be studied in 1937 and today has proved an efficient and non-polluting alternative to the use of mineral diesel. The present study was performed with babassu, palm and tallow biodiesel obtained using enzymatic catalysts. This route has been investigated by several researchers in the country, and has shown that the use of enzyme as catalyst minimizes the problems related to the final stages of purification of biodiesel, it reduces the occurrence of undesirable reactions of saponification and allows for simplification and cost reduction processes by reducing the number of associated operations. To be a substitute, biodiesel must fit in standards, in the case of Brazil, the resolution No. 42 of the ANP (National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels), 2004. Also this biofuel must possess qualities that might allow the replacement. This work aims to realize the thermal studies using thermogravimetry (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) of babassu, palm and tallow biodiesel obtained by enzymatic route and also their raw materials. With the results of TG in an inert atmosphere, it was possible to analyze the volatility of biodiesels, and also check your guidelines on the parameter of the distillation of Resolution No. 42 of the Brazilian Petroleum Agency (ANP). The TG analysis of biodiesel in oxidative atmosphere turns possible to study their thermo-oxidative stabilities. Also, it was performed a kinetic study of the TG curves, seeking the value of activation energy of the first steps of each curve, using the mathematical model Ozawa. The kinetic study of the TG curves in nitrogen atmosphere showed that the activation energy and temperature of the beginning of degradation have a direct relationship.

Keywords: Biodiesel. Enzymatic route. Thermogravimetry. Differential scanning calorimetry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Matriz energética mundial.....	19
<b>Figura 1.2.</b> Matriz energética brasileira .....	20
<b>Figura 1.3.</b> Matriz de transportes do Brasil.....	20
<b>Figura 1.4.</b> Diferentes matérias-primas lipídicas .....	22
<b>Figura 2.1.</b> Formação de uma molécula de triglicérides.....	23
<b>Figura 2.2.</b> Ácido esteárico (1), Ácido oleico (2) e Ácido linoleico (3). .....	24
<b>Figura 2.3.</b> Reação de transesterificação.....	26
<b>Figura 3.1.</b> Balança contendo o cadinho com no porta-amostra e o forno aberto .	39
<b>Figura 3.2.</b> Curva TG, curva DTG e temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) .....	40
<b>Figura 3.3.</b> Forno do DSC aberto com as posições da referência a direita (cadinho vazio) e a amostra a esquerda (oleato de etila). .....	41
<b>Figura 3.4.</b> Curva DSC com três eventos: a) Transição vítrea, b) Reação exotérmica e c) Reação endotérmica .....	41
<b>Figura 4.1.</b> Curvas TG/DTG do ácido láurico .....	42
<b>Figura 4.2.</b> Curvas TG/DTG do ácido mirístico .....	43
<b>Figura 4.3.</b> Curvas TG/DTG do ácido palmítico .....	44
<b>Figura 4.4.</b> Curvas TG/DTG do ácido esteárico .....	44
<b>Figura 4.5.</b> Curvas TG/DTG do ácido oléico.....	45
<b>Figura 4.6.</b> Curvas TG/DTG do ácido linoléico .....	46
<b>Figura 4.7.</b> Curvas TG de seis diferentes ácidos graxos .....	47
<b>Figura 4.8.</b> P.E. crescente e $T_i$ crescente dos ácidos graxos .....	48
<b>Figura 4.9.</b> Curvas TG/DTG do palmitato de etila (nitrogênio) .....	49
<b>Figura 4.10.</b> Curvas TG/DTG do estearato de etila (nitrogênio) .....	49
<b>Figura 4.11.</b> Curvas TG/DTG do oleato de etila (nitrogênio).....	50
<b>Figura 4.12.</b> Curvas TG/DTG do linoleato de etila (nitrogênio) .....	50

<b>Figura 4.13.</b> P.E. dos ésteres metílicos crescente e $T_i$ dos ésteres etílicos crescente.....	52
<b>Figura 4.14.</b> Curvas TG/DTG do óleo de babaçu (nitrogênio).....	54
<b>Figura 4.15.</b> Curvas TG/DTG do biodiesel de babaçu (nitrogênio) .....	54
<b>Figura 4.16.</b> Curvas TG/DTG do diesel mineral (nitrogênio) .....	55
<b>Figura 4.17.</b> Curvas TG/DTG do biodiesel de babaçu, óleo de babaçu e diesel mineral.....	56
<b>Figura 4.18.</b> Curvas TG/DTG do óleo de palma (nitrogênio) .....	57
<b>Figura 4.19.</b> Curvas TG/DTG do biodiesel de palma (nitrogênio).....	58
<b>Figura 4.20.</b> Curvas TG/DTG do biodiesel de palma, óleo de palma e diesel mineral.....	59
<b>Figura 4.21.</b> Curvas TG/DTG do sebo bovino (nitrogênio) .....	61
<b>Figura 4.22.</b> Curvas TG/DTG do biodiesel de sebo bovino (nitrogênio).....	62
<b>Figura 4.23.</b> Curvas TG/DTG do biodiesel de sebo bovino, sebo bovino e diesel mineral.....	63
<b>Figura 4.24.</b> Curva TG/DTG do ácido láurico (oxigênio) .....	64
<b>Figura 4.25.</b> Curva TG/DTG do ácido mirístico (oxigênio) .....	64
<b>Figura 4.26.</b> Curva TG/DTG do ácido palmítico (oxigênio) .....	65
<b>Figura 4.27.</b> Curva TG/DTG do ácido esteárico (oxigênio) .....	65
<b>Figura 4.28.</b> Curva TG/DTG do ácido oléico (oxigênio) .....	66
<b>Figura 4.29.</b> Curvas TG/DTG do ácido linoléico (oxigênio).....	66
<b>Figura 4.30.</b> Curvas TG/DTG do palmitato de etila (oxigênio) .....	68
<b>Figura 4.31.</b> Curvas TG/DTG do estearato de etila (oxigênio) .....	69
<b>Figura 4.32.</b> Curvas TG/DTG do oleato de etila (oxigênio).....	69
<b>Figura 4.33.</b> Curvas TG/DTG do linoleato de etila (oxigênio).....	70
<b>Figura 4.34.</b> Curvas TG/DTG do óleo de babaçu (oxigênio) .....	72
<b>Figura 4.35.</b> Curvas TG/DTG do biodiesel de babaçu (oxigênio).....	73

<b>Figura 4.36.</b> Curvas TG/DTG do diesel mineral (oxigênio).....	67
<b>Figura 4.36.</b> Curvas TG/DTG do diesel mineral (oxigênio).....	73
<b>Figura 4.37.</b> Curvas TG/DTG do óleo de palma (oxigênio).....	75
<b>Figura 4.38.</b> Curvas TG/DTG do biodiesel de palma (oxigênio) .....	75
<b>Figura 4.39.</b> Curvas TG/DTG do sebo bovino (oxigênio).....	77
<b>Figura 4.40.</b> Curvas TG/DTG do biodiesel de sebo bovino (oxigênio).....	78
<b>Figura 4.41.</b> Ordem crescente de estabilidade termo-oxidativa: biodiesel de palma, biodiesel de babaçu, biodiesel de sebo bovino.....	79
<b>Figura 4.42.</b> Curva DSC do ácido láurico.....	81
<b>Figura 4.43.</b> Curva DSC do ácido mirístico.....	82
<b>Figura 4.44.</b> Curva DSC do ácido palmítico.....	82
<b>Figura 4.45.</b> Curva DSC do ácido esteárico.....	83
<b>Figura 4.46.</b> Curva DSC do ácido oléico .....	84
<b>Figura 4.47.</b> Curva DSC do ácido linoléico.....	84
<b>Figura 4.48.</b> Curva DSC do palmitato de etila (oxigênio).....	87
<b>Figura 4.49.</b> Curva DSC do estearato de etila (oxigênio).....	88
<b>Figura 4.50.</b> Curva DSC do oleato de etila (oxigênio) .....	88
<b>Figura 4.51.</b> Curva DSC do linoleato de etila (oxigênio).....	89
<b>Figura 4.52.</b> Curva DSC do biodiesel de babaçu (oxigênio) .....	90
<b>Figura 4.53.</b> Curva DSC do diesel mineral (oxigênio).....	91
<b>Figura 4.54.</b> Curva DSC do óleo de babaçu (oxigênio).....	92
<b>Figura 4.55.</b> Curva DSC do biodiesel de palma (oxigênio).....	94
<b>Figura 4.56.</b> Curva DSC do óleo de palma (oxigênio) .....	95
<b>Figura 4.57.</b> Curva DSC do biodiesel de sebo bovino (oxigênio).....	96
<b>Figura 4.58.</b> Curva DSC do sebo bovino (oxigênio) .....	97

<b>Figura 4.59.</b> Curvas TG do biodiesel de babaçu em quatro diferentes taxas de aquecimento (nitrogênio).....	98
<b>Figura 4.60.</b> Gráfico Ozawa do biodiesel de babaçu (nitrogênio).....	99
<b>Figura 4.61.</b> Curvas TG do óleo de babaçu em três diferentes taxas de aquecimento (nitrogênio) .....	99
<b>Figura 4.62.</b> Gráfico Ozawa do óleo de babaçu (nitrogênio). .....	100
<b>Figura 4.63.</b> Curvas TG do biodiesel de palma em três diferentes taxas de aquecimento (nitrogênio).....	101
<b>Figura 4.64.</b> Gráfico Ozawa do biodiesel de palma (nitrogênio) .....	101
<b>Figura 4.65.</b> Curvas TG do óleo de palma em três diferentes taxas de aquecimento (nitrogênio).....	102
<b>Figura 4.66.</b> Gráfico Ozawa do óleo de palma (nitrogênio).....	102
<b>Figura 5.67.</b> Curvas TG do biodiesel de sebo bovino em três diferentes taxas de aquecimento (nitrogênio).....	103
<b>Figura 4.68.</b> Gráfico Ozawa do biodiesel de sebo bovino (nitrogênio).....	104
<b>Figura 4.69.</b> Curvas TG do sebo bovino em quatro diferentes taxas de aquecimento (nitrogênio).....	104
<b>Figura 4.70.</b> Gráfico Ozawa do sebo bovino (nitrogênio).....	105
<b>Figura 4.71.</b> Curvas TG do diesel mineral em três diferentes taxas de aquecimento (nitrogênio).....	106
<b>Figura 4.72.</b> Gráfico Ozawa do diesel mineral (nitrogênio).....	106
<b>Figura 4.73.</b> Tendência exponencial da Energia de ativação e $T_i$ dos biodieseis e diesel mineral .....	108
<b>Figura 4.74.</b> Ordem crescente de volatilidade: Biodiesel de sebo bovino (BS), biodiesel de palma (BP), biodiesel de babaçu e diesel mineral (DM).....	108

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras com seus respectivos ponto de fusão (P.F.) e ponto de ebulição (P.E.) .....	25
<b>Tabela 2</b> - Principais técnicas termo-analíticas .....	30
<b>Tabela 3</b> - Dados das curvas TG/DTG dos ácidos graxos em atmosfera de nitrogênio com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa (dm), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ).....	46
<b>Tabela 4</b> - Resultados das curvas TG dos ácidos graxos ( $T_i$ ) e comparados com o ponto de ebulição extraído da literatura.....	47
<b>Tabela 5</b> - Dados das curvas TG/DTG dos ésteres etílicos em atmosfera de nitrogênio com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa (dm), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ) .....	51
<b>Tabela 6</b> - Comparação do $T_i$ dos ácidos graxos e $T_i$ dos ésteres etílicos (Ambos dados experimentais).....	51
<b>Tabela 7</b> - Comparação das temperaturas de início de volatilização ( $T_i$ ) dos ésteres etílicos (Resultado experimental) com o os pontos de ebulição (P.E.) dos ésteres metílicos extraído da literatura .....	52
<b>Tabela 8</b> - Composição de ácidos graxos presentes no óleo de babaçu.....	53
<b>Tabela 9</b> - Dados da curva TG/DTG do óleo de babaçu, do biodiesel de babaçu e do diesel mineral. Porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa (dm), Temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ). .....	56
<b>Tabela 10</b> - Composição de ácidos graxos presentes no óleo de palma.....	57
<b>Tabela 11</b> - Dados da curva TG/DTG do biodiesel de palma, do óleo de palma e do diesel mineral. com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa (dm), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ). .....	59
<b>Tabela 12</b> - Composição de ácidos graxos presentes no sebo bovino.....	60
<b>Tabela 13</b> - Dados da curva TG/DTG do biodiesel de sebo bovino, sebo bovino e diesel mineral com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa (dm), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ) dos ácidos graxos presentes no sebo bovino .....	62

<b>Tabela 14</b> – Dados das curvas TG/DTG dos ácidos graxos estudados em atmosfera de oxigênio. com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa ( $dm$ ), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ). .....	67
<b>Tabela 15</b> – Comparação entre a temperatura de início de volatilização ( $T_i$ ) dos ácidos graxos estudados em atmosfera de nitrogênio e oxigênio .....	68
<b>Tabela 16</b> – Dados das curvas TG/DTG dos ésteres etílicos estudados em atmosfera de oxigênio.....	70
<b>Tabela 17</b> – Comparação das temperaturas de início de volatilização ( $T_i$ ) dos ésteres etílicos estudados em distintas atmosferas (nitrogênio e oxigênio) .....	71
<b>Tabela 18</b> – Dados das curvas TG/DTG do óleo, biodiesel de babaçu e diesel mineral em atmosfera de oxigênio. com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ) maior velocidade de perda de massa ( $dm$ ), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ).....	74
<b>Tabela 19</b> – Análise Dados das curvas TG/DTG do óleo, biodiesel de palma e diesel mineral em atmosfera de oxigênio com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa ( $dm$ ), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ) .....	76
<b>Tabela 20</b> – Dados das curvas TG/DTG do sebo bovino, biodiesel de sebo bovino e diesel mineral em atmosfera de oxigênio. com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa ( $dm$ ), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ). .....	78
<b>Tabela 21</b> - Parâmetros cinéticos de degradação térmica dos biodiesel de babaçu, de palma, de sebo bovino, de suas respectivas matérias-primas e do diesel mineral .....	79
<b>Tabela 22</b> - Dados da curva DSC dos ácidos graxos estudados em atmosfera de oxigênio com o intervalo de cada reação ( $\Delta T$ ), valor da entalpia de reação ( $\Delta H$ ) e o evento que ocorre.....	85
<b>Tabela 23</b> - Comparação da temperatura de fusão ( $T_f$ ) com o ponto de fusão (P.F.) e comparação das diferenças de entalpias de fusão obtidas experimentalmente ( $\Delta H_{f_{exp}}$ ) e obtidos da literatura ( $\Delta H_{f_{lit}}$ ) .....	86
<b>Tabela 24</b> - Dados das curvas DSC dos ésteres etílicos estudados com o intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ) e respectiva entalpia de reação ( $\Delta H$ ). .....	89
<b>Tabela 25</b> - Dados das curvas DSC do biodiesel e óleo de babaçu no intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ) e respectiva entalpia de reação ( $\Delta H$ ). .....	93
<b>Tabela 26</b> - Dados da curva DSC do biodiesel e óleo de palma com o intervalo de cada etapa ( $\Delta T$ ) e a respectiva entalpia da reação ( $\Delta H$ ) .....	95



**Tabela 27-** Dados da curva DSC do biodiesel de sebo bovino e sebo bovino com o intervalo de temperatura de cada etapa ( $\Delta T$ ) e a respectiva entalpia de reação ( $\Delta H$ ). ..... 97

**Tabela 28-** Energia de ativação ( $E$ ) da degradação térmica dos biodieseis de babaçu, de palma, de sebo bovino, e do diesel mineral e suas respectivas temperaturas de início de volatilização ( $T_i$ ) ..... 107

**Tabela 29-** Comparação das Energias de ativação ( $E$ ) e temperatura de início de volatilização ( $T_i$ ). ..... 109

## SUMÁRIO

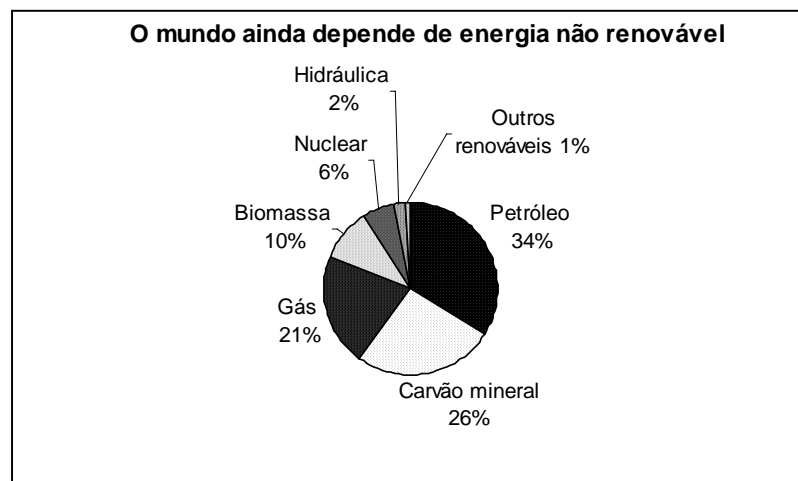
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	23
2.1 Óleos e Gorduras .....	23
2.2 O biodiesel .....	25
<b>2.3 Análise térmica</b> .....	28
2.3.1 Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) .....	30
2.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	32
2.3.3 Aplicação da TG e DSC no estudo e análise térmica do biodiesel.....	33
2.3.4 Análise cinética da degradação térmica.....	34
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	38
3.1 Termogravimetria - TG.....	39
3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC .....	40
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
<b>4.1 Termogravimetria</b> .....	42
4.1.1 Termogravimetria dos ácidos graxos em atmosfera de nitrogênio .....	42
4.1.1 Termogravimetria dos ácidos graxos constituintes dos óleos e gorduras em atmosfera de nitrogênio .....	42
4.1.2 Termogravimetria dos ésteres etílicos em atmosfera de nitrogênio .....	48
4.1.3 Termogravimetria do óleo e do biodiesel de babaçu e diesel mineral em atmosfera de nitrogênio .....	53
4.1.4 Termogravimetria do óleo e do biodiesel de palma em atmosfera de nitrogênio .....	57
4.1.5 Termogravimetria do sebo bovino e do biodiesel de sebo bovino em atmosfera de nitrogênio.....	60
<b>4.2 Termogravimetria em atmosfera de oxigênio</b> .....	63
4.2.1 Termogravimetria dos ácidos graxos em atmosfera de oxigênio .....	63
4.2.2 Termogravimetria dos ésteres etílicos em atmosfera de oxigênio.....	71
4.2.3 Termogravimetria do óleo, biodiesel de babaçu e diesel mineral em atmosfera de oxigênio .....	69
4.2.4 Termogravimetria do óleo, biodiesel de palma em atmosfera de oxigênio ....	74
4.2.5 Termogravimetria de biodiesel de sebo bovino e sebo bovino em atmosfera de oxigênio .....	76
<b>4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos ácidos graxos, ésteres etílicos, biodieseis e respectivas matérias-primas</b> .....	80
4.3.1 DSC dos ácidos graxos .....	81
4.3.2 DSC dos ésteres etílicos.....	86
4.3.3 Curva DSC do biodiesel e óleo de palma .....	90

4.3.4 Curva DSC do biodiesel, óleo de babaçu e biodiesel mineral .....	87
4.3.4 Curva DSC do biodiesel e óleo de palma .....	90
4.3.5 Curva DSC do biodiesel de sebo bovino e sebo bovino .....	93
<b>4.4 Estudo Cinético da Decomposição Térmica em Atmosfera Inerte (Nitrogênio) do Biodiesel de babaçu, palma e sebo bovino e suas respectivas matérias primas pelo Modelo de Ozawa utilizando curvas TG .....</b>	<b>95</b>
4.4.1 Cinética de decomposição térmica do biodiesel de babaçu e de sua matéria-prima .....	95
4.4.2 Cinética de decomposição térmica do biodiesel de palma e de sua matéria-prima .....	98
4.4.3 Cinética de decomposição térmica do biodiesel do sebo bovino e de sua matéria-prima .....	100
4.4.4 Cinética da decomposição térmica do diesel mineral .....	102
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>118</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>120</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>125</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O mundo começou a utilizar intensamente a energia de fontes não renováveis (carvão e petróleo) após a Revolução Industrial (século XVIII). Apenas com o aquecimento global e o recente esgotamento das fontes de energias não renováveis nas últimas décadas (1970-hoje) o homem começa a buscar fontes alternativas de energia. Os combustíveis fósseis foram os motores da economia mundial no século XX, porém, o progresso trouxe novos problemas, sendo o principal impacto, a emissão de gases poluentes que contribuem para o aumento do efeito estufa. (METZGER, 2001).

A maior parte da energia consumida no mundo nos dias de hoje, é oriunda de fontes não renováveis de energia, que ainda são mais de 87% da matriz energética mundial: petróleo, gás natural, carvão e nuclear (Figura 1.1).

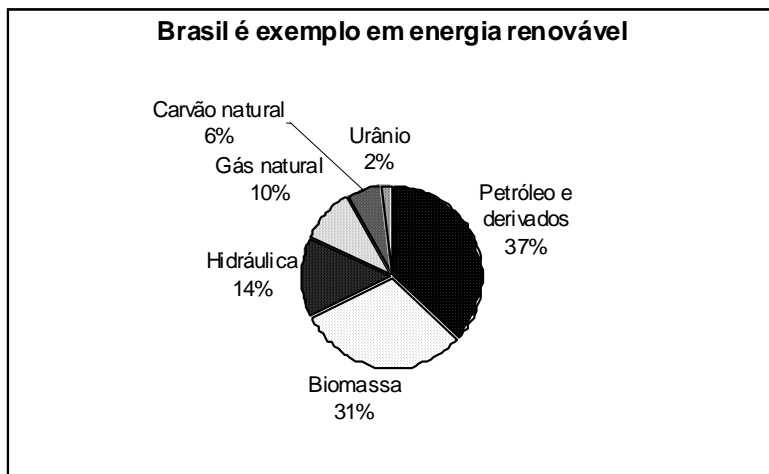


**Figura 1.1.** Matriz energética mundial.

Fonte: Balanço energético nacional 2009-MME

No caso do Brasil, quase 50 % da matriz energética provém de fontes renováveis enquanto que o mundo utiliza apenas 12,7 %. O uso da biomassa, de biocombustíveis como o etanol da cana e do biodiesel, além da energia hidrelétrica, torna nossa matriz energética menos poluente do que a matriz mundial baseada em combustíveis fósseis.

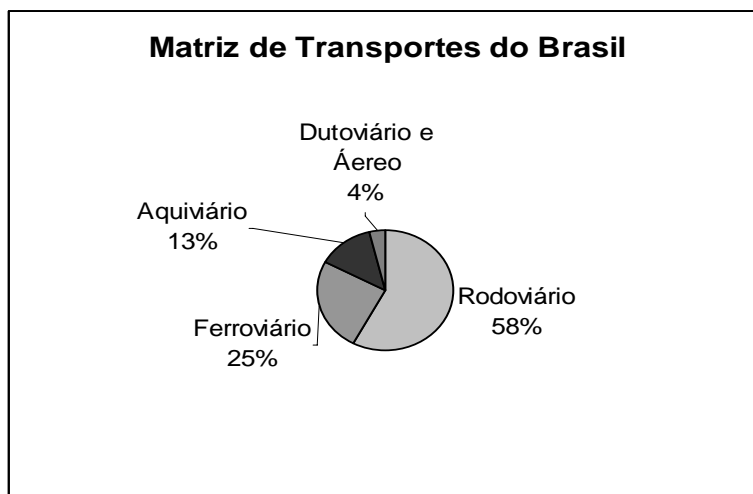
O Brasil utiliza três vezes mais a biomassa (Figura 1.2) do que o resto do mundo, e desse porcentual destaca-se a cana, lenha e outros.



**Figura 1.2.** Matriz energética brasileira.  
Fonte: Balanço energético nacional 2009-MME

A escassez de combustíveis para veículos tem atraído a atenção de pesquisadores para os biocombustíveis, há algumas décadas, uma vez que estes são uma fonte alternativa de combustível renovável e menos poluente. (CHANG *et al.*, 1996).

No Brasil, os biocombustíveis destacam-se, uma vez que o país possui como meio de transporte de maior importância o meio rodoviário. (Figura 1.3).



**Figura 1.3.** Matriz de Transportes do Brasil.  
Fonte: ANTT, 2006.

Dentre os biocombustíveis, o etanol e o biodiesel possuem muitas propriedades que são favoráveis ao meio ambiente (Figura 1.4) como baixa emissão de gases do efeito estufa (GEE) do tipo  $SO_x$  e hidrocarbonetos aromáticos gerados no processo de combustão (SHEEHAN *et al.*, 1998).

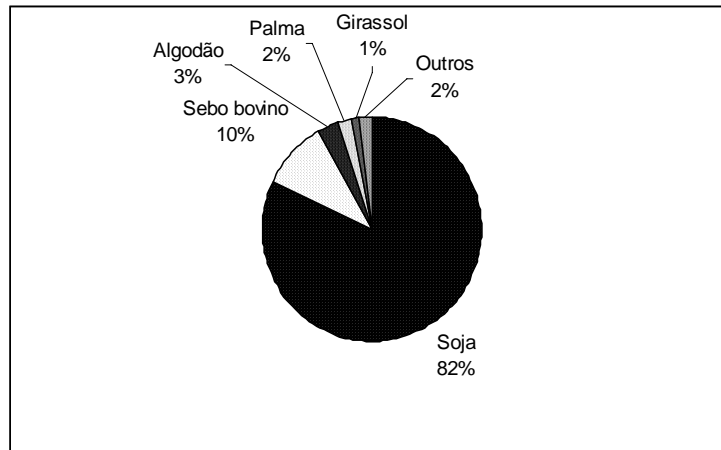
Além disso, o gás carbônico (também um gás de efeito estufa), eliminado tanto pelo o etanol como pelo biodiesel durante a combustão, é absorvido pelo processo de fotossíntese da próxima safra das oleaginosas cultivadas, fechando assim o ciclo do carbono tornando esses biocombustíveis além de uma fonte renovável também uma fonte limpa.

O biodiesel apesar de ganhar notoriedade nas últimas décadas devido à questão ambiental, sua tecnologia foi desenvolvida no século XIX. O francês Dr. Rudolf Diesel (1858 - 1913), desenvolveu o motor a diesel, tendo levado sua invenção à mostra mundial em Paris em 1900, utilizando o óleo vegetal de amendoim como combustível para demonstrar seu invento. (KNOTHE et al., 2006). E ainda em 1913, o inventor teria afirmado: “O motor diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar”. (DIESEL, 1913).

Interessante notar que sua previsão se concretizou em muitos países como no caso do Brasil, onde o governo, desde 2004, sustenta o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) voltado para o biodiesel, com ênfase na agricultura familiar das regiões mais carentes do país, como o Nordeste, o Norte e o Semi-Árido brasileiro. (DEMIRBAS, 2007).

Além disso, o Brasil tem a vantagem de possuir uma grande variedade de oleaginosas, com potencial de utilização na obtenção do biodiesel, tais como babaçu e palma na região Norte, a soja, o girassol e o amendoim nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste, e a mamona, que é uma boa opção no semi-árido nordestino. (BIODIESELBR, 2009).

Outra opção para a produção de biodiesel pode-se citar os lipídeos de origem animal como o sebo bovino que possui uma contribuição de 10% na produção industrial brasileira de biodiesel (Figura 1.5). Essa matéria-prima não compete com a indústria de alimentos como o óleo de soja, por exemplo. Além disso, por ser considerado um resíduo, apresenta um custo bem inferior quando comparada com outras matérias-primas disponíveis atualmente para a obtenção do biodiesel no Brasil.



**Figura 1.4.** Diferentes matérias-primas lipídicas para a produção de biodiesel no Brasil.  
Fonte: Silva, 2009.

O biodiesel está recebendo atenção especial em várias partes do mundo na atualidade além do Brasil. Países como Argentina, Estados Unidos, Malásia, Alemanha, França e Itália já produzem biodiesel comercialmente, com o governo estimulando o desenvolvimento de produção em escala industrial.

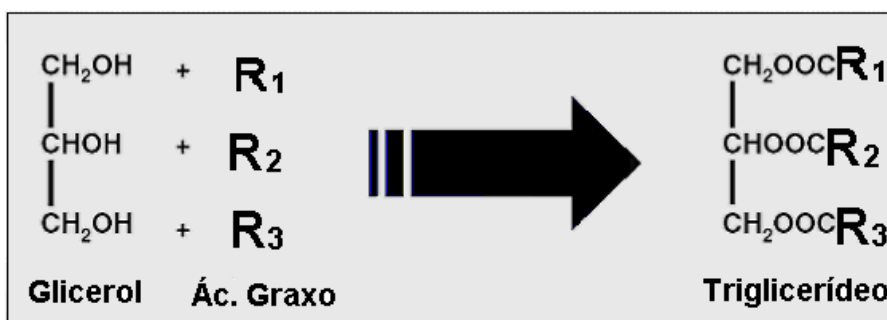
A União Européia, maior produtora, produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, com cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel. O governo de muitos países desse bloco garante o incentivo fiscal aos produtores, além de promover leis específicas para o biodiesel, visando promover melhoria das condições ambientais através da utilização de fontes de energia mais limpas. A Alemanha é o país que mais produz e consome biodiesel no mundo, responsável por cerca de 40% da produção mundial. A produção é realizada a partir do óleo extraído da colza. Em 2010 a União Européia já garante na forma de decreto-lei a obrigatoriedade do B5 (blenda com 95% de diesel mineral e 5% de biodiesel).

A ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) estima que a produção brasileira de biodiesel seja da ordem de 176 milhões de litros anuais. Em 2009 ocorreu um crescimento de 40% de produção do biodiesel sendo um ano muito importante para o biodiesel no Brasil. (BIODIESELBR, 2009). Diante dessa situação a previsão para a utilização do B5, que era para 2013, tornou-se obrigatória em janeiro de 2010, uma vez que a produção brasileira suportava este abastecimento. Com essa antecipação o Brasil avançou e colocou-se em situação semelhante a do bloco europeu.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Óleos e gorduras

Óleos e gorduras são ésteres produzidos pelos organismos vivos, sendo que as gorduras são produzidas pelos animais e os óleos pelos vegetais. São encontradas na forma de triglicerídeo (TAG), que são ésteres de ácidos graxos com glicerol (1,2,3-propanotriol) (Figura 2.1).

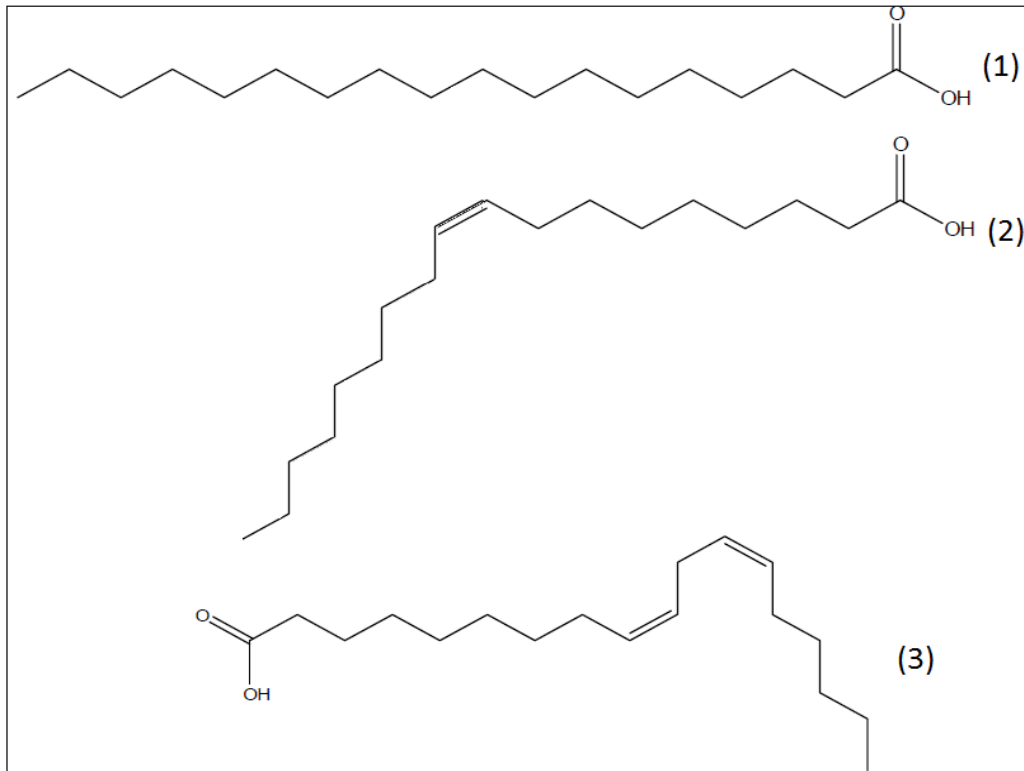


**Figura 2.1.** Reação de esterificação com a formação de uma moléculas de triglicerídeo.

A diferença entre óleos (geralmente líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, é devido ao tamanho das cadeias de ácidos graxos presentes nas moléculas de triglicerídeos (Tabela 1) que podem ser constituídos em grande parte por ácidos graxos saturados tendo assim altos pontos de fusão e sendo sólidos à temperatura ambiente. Enquanto que, os triglicerídeos com alta proporção de ácidos graxos insaturados e poliinsaturados possuem pontos de fusão mais baixos apresentando-se na forma líquida a temperatura ambiente. Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e suas ligações intermoleculares (atração de van der Waals) são fortes, apresentando pontos de fusão e de ebulição relativamente elevados.

A Figura 2.2 mostra a estrutura do ácido oléico (C18:0) com ponto de fusão mais alto (P.F.= 70 °C), seguido do ácido oléico (C18:1), P.F.= 32 °C, que possui uma insaturação na cadeia carbônica e por último o ácido linoléico (C18:2), P.F.= -5 °C, que apresenta duas insaturações.





**Figura 2.2.** Ácido esteárico (1), Ácido oléico (2) e Ácido linoléico (3).

Os pontos de fusão variam de acordo com o número de átomos de carbono na cadeia, aumentando com o aumento da massa molecular. A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono, que interfere na organização cristalina, causando a redução da atração de van der Waals entre as moléculas e, conseqüentemente, diminuindo seu ponto de fusão.

A Tabela 1 mostra os principais ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras, na qual a função  $-\text{COOH}$  (ácido carboxílico), se repete em todas as moléculas, alterando-se apenas os radicais que são cadeias carbônicas longas (representadas pelo radical R).

**Tabela 1** - Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras com seus respectivos ponto de fusão (P.F.) e ponto de ebulição (P.E.).

<i>Fórmula</i>	<i>C:I*</i>	<i>Nome</i>	<i>P.F.(°C)**</i>	<i>P.E (°C)***</i>
<b>Ácidos graxos saturados</b>				
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -COOH	8:0	Caprílico	16,5	193
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOH	10:0	Cáprico	31	224
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -COOH	12:0	Láurico	45	262
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -COOH	14:0	Mirístico	54	295
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -COOH	16:0	Palmítico	63	338
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -COOH	18:0	Estearico	70	352
<b>Ácidos graxos insaturados</b>				
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	18:1(9)	Oléico	32	360
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	18:2(9,12)	Linoléico	-5	366

(\* ) C=Número de carbonos na cadeia: I= Número de insaturações na cadeia.

(\*\* ) Ponto de fusão dos ácidos graxos. (DANTAS, 2006)

(\*\*\* ) Ponto de ebulição dos ácidos graxos. (YUAN; HANSEN; ZHANG, 2005).

## 2.2 O biodiesel

O biodiesel (do grego, *bio*, vida + *diesel* de Rudolf Diesel) refere-se à um combustível derivado de recursos biológicos (óleos vegetais e gordura animal), que foi desenvolvido muitos anos depois da criação do motor a diesel. (GRABOSKI; CORMICK, 1998).

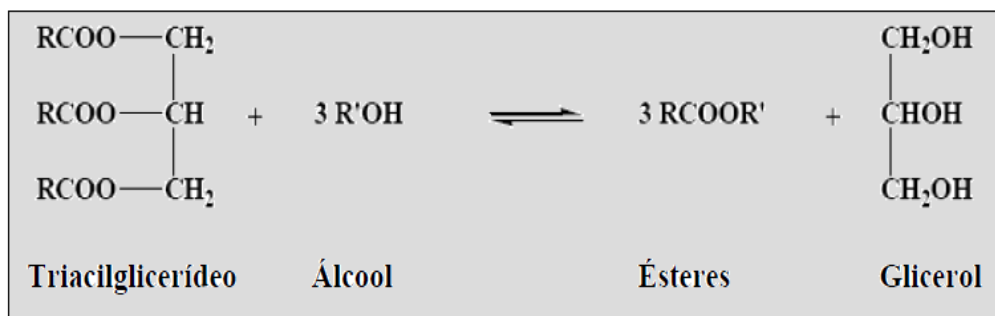
Apesar de o próprio inventor do motor a compressão interna, Dr. Rudolf Diesel (DIESEL, 1912), que registrou a sua patente em 23 de Fevereiro de 1897, demonstrar o seu funcionamento com óleo de amendoim em 1900 em Paris, os óleos vegetais foram deixados de lado por muitos motivos. Estudos efetuados em diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta causa o entupimento na cabeça do injetor, resistência à injeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do Carter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas desses problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, por meio de suas ligações duplas, que conduzem à formação de depósitos, assim como a baixa volatilidade e a alta viscosidade dos óleos

vegetais que conduzem a problemas na atomização do combustível (COSTA NETO; ROSSI, 2000).

Em 1937, o pesquisador belga Charles George Chavanne, deposita a patente “*Procédé de transformation d’huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants*” (CHAVANNE, 1938) demonstrando a transformação de um óleo vegetal em ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos de cadeia longa, para a utilização desse produto como combustível para motores de combustão interna (CHAVENNE, 1943). Este trabalho é importante na história dos biocombustíveis líquidos e, em particular, na do biodiesel. Esse biocombustível, hoje deveria ser chamado de “óleo de Chavanne” em homenagem ao autor da idéia que fez possível a rodagem do primeiro ônibus “movido a biodiesel” já em 1938, na linha comercial de passageiros entre as cidades de Louvain e Bruxelas, na Bélgica, mas que, no entanto, passaria a ser chamado de biodiesel, apenas em 1988.

No Brasil, a primeira patente depositada de um processo de transesterificação foi em 1980 através do documento “*Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes de oleaginosas*” PI- 8007957. A utilização de hidróxido de sódio (ou potássio) como catalisador alcalino e de ácidos, como o sulfúrico ou o clorídrico, foi descrito com o objetivo de produzir um combustível, de maneira semelhante à proposta feita por Chavanne. (DABDOUB; BRONZEL, 2009).

Na transesterificação de óleos vegetais (Figura 2.2), um triglicerídeo (TGA) reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador que pode ser ácido, básico, metálico ou biológico (enzima), produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e o glicerol como co-produto, sendo que a mistura de ésteres é o que se denomina biodiesel (DEMIRBAS, 2009).



**Figura 2.3.** Reação de transesterificação.

A transesterificação de um óleo com monoálcoois (alcoólise), especificamente

metanol ou etanol, promove a quebra da molécula do triglicerídeo, com a participação de um catalisador, gerando mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como co-produto. A massa molar desses monoésteres é próximo ao do diesel. (FUKUDA; KONDO; NODA, 2004). O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivo (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 5% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B5 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. (D'AGOSTINI, 2001)

Diversos países possuem normas de qualidade para que o biodiesel produzido não venha a danificar o motor e manter o mesmo desempenho que o diesel mineral. Na Europa as especificações físico-químicas de qualidade para o biodiesel estão regulamentadas na norma EN 14214 nos Estados Unidos estes são reunidas pela norma ASTM 6751 D enquanto que no Brasil o mesmo é feito através da Resolução 42 de 24/11/2004 da ANP (SANTOS, 2008).

O co-produto glicerol obtido na transesterificação pode ser aproveitado na indústria de cosméticos na forma de sabonetes, xampus e cremes, hidratantes e produtos de limpeza, dentre outros, tornando mais viável e competitivo a produção do biodiesel. (KNOTHE, 2005)

No mundo todo, o álcool utilizado na transesterificação é geralmente o metanol, por questões econômicas e por razões relacionadas ao processo. Além disso, o metanol possui uma cadeia mais curta e uma maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre os ésteres e a glicerina. Porém, a utilização de etanol possui um apelo ambiental, já que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, além disso, apresenta baixa toxicidade. Somando-se a isso, a utilização do etanol é uma alternativa economicamente viável para o Brasil, que além de dominar a tecnologia de produção deste biocombustível, possui grande oferta desse álcool (DANTAS, 2006).

No que se refere aos catalisadores, atualmente, a catálise homogênea (alcalina ou ácida) é a rota tecnológica predominante para a produção do biodiesel. Tanto a catálise homogênea como a heterogênea ambos possuem vantagens e desvantagens que justificam um estudo e planejamento para uma escolha adequada em função das prioridades técnicas e/ou econômicas envolvidas.

Os catalisadores básicos usados na transesterificação homogênea incluem NaOH,

KOH, carbonatos e alcóxidos (SCHUCHARDT; SERCHEL; VARGAS, 1998). Entretanto o NaOH é o catalisador mais usado tanto por razões econômicas como pela sua disponibilidade no mercado. E ainda, a transesterificação catalisada por esta base é muito mais rápida que a ácida, sendo mais apropriada do ponto de vista comercial.

Porém, a rota por catalisador homogêneo apresenta dificuldades na separação, com formação de sabões, elevado teor residual de sódio e elevado índice de acidez. A síntese de biodiesel empregando catalisador heterogêneo possibilita a recuperação do catalisador, eliminando assim os problemas de separação, índice de acidez e teor de sódio verificado no processo com catalisador homogêneo. (DA RÓS, 2009). Além disso, o uso de catalisador heterogêneo minimiza os problemas relativos às etapas finais de purificação do biodiesel, pois reduz a ocorrência das reações indesejáveis de saponificação e permite uma simplificação e redução dos custos dos processos pela diminuição do número de operações associadas. Várias pesquisas recentes relacionadas a alcoólise de triglicerídeos envolvem o uso de catalisadores heterogêneos, como por exemplo, zeólitas básicas, óxidos e carbonatos de metais alcalino-terrosos e enzimas, em particular lipases (PINTO et al., 2005).

O Grupo de Biocatálise da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP), desde 2003, vem pesquisando a síntese enzimática de biodiesel empregando óleos vegetais de baixo custo, como os óleos de babaçu, palma e sebo bovino (URIOESTE *et al.*, 2008). Os resultados obtidos são promissores referentes à aplicação de lipases estabilizadas em suporte não comercial híbrido constituído de polissiloxano-poli álcool vinílico (POS-PVA), demonstrando que os produtos obtidos atendem as especificações exigidas pela ANP para uso como biocombustível (MOREIRA et al., 2007).

### **2.3 Análise térmica**

A definição usualmente aceita para análise térmica foi originalmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA) sendo, subseqüentemente, adotada tanto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) quanto pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM).

(MACKENZIE, 1984).

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. Foi definida por Mackenzie 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”. (DANTAS, 2006).

O estudo e aquisição de técnicas da aplicação do calor sobre os materiais são bem antigos. O homem do neolítico já procurava controlar o calor, produzindo a cerâmica, e realizando a extração de metais para formar ligas e construir ferramentas (8000 a.C.). Bem mais tarde no século XVI já se havia um conhecimento razoável sobre a termometria e calorimetria. (DANTAS, 2006). Mas somente, depois do século XIX os experimentos do efeito do calor nos materiais começaram a serem utilizados como uma técnica para análise de certas propriedades de um material (técnicas termoanalíticas).

No início do século XX, foi descrito um instrumento que realizava a análise do efeito do calor sobre uma substância. Instrumento esse denominado termobalança, que continha uma microbalança de torção de quartzo no interior de um forno elétrico, para analisar a perda de massa em função da temperatura aquecendo-se zircônia e outros minerais. A primeira termobalança comercial surgiu nos Estados Unidos, construído pelos laboratórios da Niagra Eletrônica em 1949. Nesse caso a técnica termoanalítica empregada é a termogravimetria (*termo*: temperatura e *gravimetria*: medição da variação da massa).

As técnicas termoanalíticas são análises térmicas que atendem três critérios: deve medir uma propriedade física (massa, entalpia), expressar essa medida em função da temperatura e realizar essa medida sob uma variação de temperatura programada (WENDLANDT; SESTÁK; SATAVA, 1973). Essas técnicas têm se tornado um instrumento importante nos estudos da cinética de decomposição térmica de uma substância e o mecanismo que envolve tal decomposição. A Tabela 2 mostra as principais técnicas termoanalíticas.

**Tabela 2** - Principais técnicas termoanalíticas.

<i>Técnica</i>	<i>Propriedade</i>	<i>Abreviatura</i>
Termogravimetria	Mudanças de Massa	TG
Termogravimetria derivada		DTG
Análise Térmica Diferencial	Temperatura	DTA
Calorimetria Exploratória Diferencial	Entalpia	DSC
Análise Termomecânica	Propriedades Mecânicas	TMA
Análise Dinâmico Mecânica		DMA

As técnicas termoanalíticas mais usadas são TG e DTA, seguidas por DSC e TMA (WENDLANDT; SESTÁK; SATAVA, 1973).

### 2.3.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica na qual a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é analisada em função do tempo (a uma temperatura constante) ou em função de uma temperatura programada. Utilizando-se para isso um instrumento denominado termobalança.

Esse instrumento consiste de uma microbalança eletrônica adequada com um forno e um programador linear de temperatura. Dessa forma, é possível medir a massa da amostra em função de temperatura, à medida que a amostra é aquecida, esfriada ou mantida numa mesma temperatura.

Essas balanças eletrônicas são sensíveis. A maioria se baseia no princípio da balança de nulo, que opera continuamente em equilíbrio, pois os eventuais deslocamentos do travessão, onde está presa em uma extremidade uma haste contendo a amostra e na outra extremidade um contrapeso, são detectados por um arranjo de feixe luminoso e o restabelecimento do equilíbrio ocorre através da força de um motor de torque magnético.

Os fornos são capazes de operar até elevadas temperaturas, existindo alguns que podem operar até 1600-2400 °C. A temperatura do forno e da amostra é monitorada através de um par termoeletrico. No interior dos fornos ocorrem de forma controlada um fluxo de gás, permitindo trabalhar com atmosfera estática ou dinâmica à pressão ambiente, sob pressão ou à vácuo. Os gases podem ser inertes (nitrogênio, argônio), oxidantes (ar sintético, oxigênio) (BRADLEY; WENDLANDT, 1971).

A termogravimetria pode se tornar mais acurada na medida em que é possível acoplar a uma termobalança outros instrumentos analíticos, sendo possível realizar medidas simultâneas de mais que uma propriedade da amostra (SZEKELY; NEBULONI; ZERILLI, 1992). Dentre vários sistemas simultâneos podem-se citar: Termogravimetria-cromatografia gasosa (TG-CG); Termogravimetria-espectrometria de massa (TG-MS) e Termogravimetria-cromatografia gasosa espectrometria de massa (TG-CG-MS), permitindo assim, além de analisar a variação de massa em função da temperatura, qualificar e quantificar a variedade de gases liberados durante a decomposição térmica (DOLLIMORE; HEAL; KRUPAY, 1978).

As principais aplicações da termogravimetria são: estudo da decomposição e da estabilidade térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas e dos mais variados materiais: minerais, carvão madeira, petróleo, polímeros, alimentos, fármacos e outros, estudo sobre a velocidade de destilação e evaporação de líquidos e sublimação de sólidos, estudo sobre desidratação, higroscopicidade, absorção, adsorção, desadsorção, determinação do teor de umidade, fração volátil e do teor de cinzas de vários materiais, estudo cinético de reações, inclusive de reações no estado sólido e descoberta de novos compostos químicos; Determinação da pureza e da estabilidade térmica de reagentes analíticos, inclusive padrões primários e secundários; Definição de estequiometria.

A termogravimetria derivada (DTG) é a primeira derivada da curva termogravimétrica (TG). A curva DTG apresenta informações de forma mais elucidativa os pontos inicial e final de qualquer etapa de decomposição térmica de uma amostra além de apresentar em que temperatura ocorre uma maior velocidade de perda de massa (pico da DTG).

### **2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica em que se relaciona a



diferença de energia fornecida à amostra a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. O DSC foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas na DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia (entalpia) envolvida nas reações calculando-se a área debaixo do pico. Idealmente a área sob o pico, na DTA, deveria ser proporcional ao calor envolvido no processo formador do pico. Existem vários fatores que, entretanto, influenciam no gráfico tradicional da DTA, inviabilizando a conversão da área em calor.

Quando um material sofre algum tipo de mudança de estado físico ou quando sofre alguma reação química pode ocorrer liberação ou absorção de calor. Assim, quando a amostra sofre um evento endotérmico sua temperatura deveria diminuir, mas o aparelho DSC fornece, através de um aumento de fluxo de corrente elétrica, para a amostra, calor suficiente para igualar sua temperatura da amostra à da referência. Essa diferença de fluxo de corrente elétrica é detectado pelo aparelho construindo uma curva com pico endotérmico.

As mudanças de energia na amostra, em relação a referência, ocorrem devido às diferenças de entalpias como as causadas por mudança de fase, fusão, inversão da estrutura cristalina, ebulição, sublimação, vaporização, desidratação, dissociação, decomposição, gelatinização, oxidação, redução. De maneira geral, transição de fase, desidratação, redução e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto a cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos, isto é válido tanto para DSC quanto para DTA.

As principais aplicações do DSC são: estudo de eventos térmicos como: calor específica pureza, polimorfismo, transição vítrea, gelatinização, fusão e cristalização, identificação de substâncias através da forma, posição e número de picos entálpicos 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.

### 2.3.3 Aplicação da TG e DSC no estudo e análise térmica do biodiesel

Estudos recentes utilizando análise térmica na caracterização do biodiesel têm mostrado resultados confiáveis sobre a qualidade do biodiesel quanto à sua estabilidade térmica e as diferenças de entalpia em atmosfera de nitrogênio e oxidativa de oxigênio. Para o estudo de biocombustíveis as técnicas de análises térmicas mais empregadas são análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (WENDLANDT; SESTÁK; SATAVA, 1973).

A TG gera como resultado uma curva de decomposição térmica que informa as etapas de degradação das amostras em função da temperatura. Por meio da análise desses dados, é possível estabelecer parâmetros de estabilidade térmica da gordura ou óleo *in natura* e do biodiesel obtido. Além disso, essas informações dizem respeito à qualidade e as propriedades do biodiesel, permitindo comparar com outros biodieseis ou mesmo comparar os mesmos biodieseis, porém obtidos por vias alcoólicas diferentes (metanol ou etanol) e/ou por rotas catalíticas distintas (química ou enzimática).

Foi realizada a caracterização térmica por técnica termogravimétrica de dois biodieseis de babaçu obtidos, um utilizando o metanol e outro o etanol como agentes transesterificantes. E ambos utilizando o hidróxido de sódio como catalisador. Comparou as curvas termogravimétricas obtidas analisando a estabilidade térmica desses biodieseis. Além disso, foi possível verificar, pelas curvas TG/DTG, que ambos os materiais estudados se enquadravam no parâmetro de destilação da resolução 42 da ANP de 24/11/2004, que determina recuperação de 90% de biodiesel destilado. (LIMA et al., 2007).

Foi realizada a TG/DTG do biodiesel de sebo bovino etílico obtido por rota enzimática e se fez a mesma análise termogravimétrica com uma amostra de biodiesel de sebo bovino metílico obtido por transesterificação química (KOH), ou seja, comparou dois biodieseis oriundos da mesma matéria-prima porém obtidos por diferentes rotas catalíticas e agentes transesterificantes. Conseguiu concluir que ambos obtiveram resultados similares em relação à estabilidade térmica. (SILVA, 2009).

O estudo do biodiesel através da Calorimetria Exploratória Diferencial tem elucidado a respeito da qualidade térmica de um biodiesel. Resfriando-se a baixas temperaturas

podem-se verificar características como a fusão e cristalização de um biodiesel. Ou aquecendo-se até altas temperaturas, é possível também analisar os picos exotérmicos em atmosfera oxidativa, qual é a sua diferença de entalpia, mostrando qual biodiesel libera mais calor nas mesmas condições experimentais. Além disso, elevando-se a temperatura em condições de atmosfera inerte, é possível verificar qual o biodiesel necessita mais calor absorvido para se volatilizar (DUNN, 1999).

Foi comparada a cristalização dos biodieseis produzidos por óleos não refinados de diferentes cultivos de amendoim através das curvas DSC. A cristalização do biodiesel ocorre a baixas temperaturas e pode comprometer o funcionamento do motor em países de clima frio (DAVIS et al., 2009)

#### **2.3.4 Análise cinética de degradação térmica**

Para que o biodiesel venha a substituir o diesel mineral é necessária a caracterização de alguns parâmetros, dentre os quais se destaca a energia de ativação da degradação térmica e termo-oxidativa, como um bom parâmetro de análise. (BURNHAM; BRAUN, 1999).

Nas últimas décadas, a aplicação de técnicas de análise térmica para estudar a cinética da degradação térmica e termo-oxidativa de combustíveis tem alcançado ampla aceitação entre pesquisadores. (YOSHIDA, 1993). Parte dessa tendência deve-se à rapidez, pequena escala e baixo custo que caracterizam os ensaios em análise térmica quando comparados aos experimentos em protótipos de sistemas de combustão em geral. (MILLINGTON; PRICE; HUGHES, 1993).

A energia de ativação ( $E$ ) do processo de combustão é um parâmetro importante que avalia a qualidade de um combustível, pois está diretamente relacionada com o atraso de ignição, ou seja, melhor será o combustível quanto menor for o atraso de ignição (intervalo entre o início da injeção do combustível e o início da combustão). Um atraso longo provoca um acúmulo de combustível sem a ocorrência da queima na câmara e, ao entrarem em auto-ignição, já fora do ponto ideal, provoca um fato indesejável denominado batida de pino. (LEIVA; CRNKOVIK; SANTOS, 2006).

Em motores a diesel o início da combustão se dá por auto-ignição do combustível. Primeiramente, o ar é aspirado para o interior do cilindro e, em seguida, é comprimido pelo

êmbolo, de forma a elevar a temperatura e a pressão da câmara de combustão. Neste ponto injeta-se o combustível que entra em auto-ignição e, devido ao aumento de pressão, o êmbolo é empurrado para baixo. Partindo deste princípio, tanto melhor será a ignição quanto menor for o atraso de ignição do sistema e, conseqüentemente, menor a energia de ativação da combustão do óleo combustível. (TIEGANG; LEE, 2009).

A Energia de ativação pode ser obtida a partir de ensaios experimentais e a análise térmica é uma ferramenta útil, para este fim. As técnicas de análise térmicas mais empregadas são análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) (KÖK, 1993).

Devido à complexidade da reação de degradação térmica (BROWN; DOLLIMORE; GALWEY, 1980), uma variedade de técnicas matemáticas, freqüentemente denominadas de análise cinética da decomposição térmica, foram desenvolvidas para caracterizar o comportamento cinético deste tipo de reação (SESTAK, 1984). O primeiro foi apresentado em 1928 por Akahira. Entretanto, somente a partir da década de 60, com os trabalhos pioneiros publicados por Borchardt e Daniels, Freeman e Carrol, Doyle, Horowitz e Metzger, Coats e Redfern, Ozawa, Reich, Zsakó e Sharp e Wentworth, publicou-se um grande número de artigos em que os parâmetros cinéticos, energia de ativação e fator pré-exponencial, para reações de decomposição térmica, foram determinados por técnicas dinâmicas TG, DTA ou DSC (DANTAS, 2006).

Os cálculos cinéticos através da termogravimetria são baseados na equação (1) (BENOIT; FERRILLO; GRANZOW, 1985):

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Sendo o valor  $k(T)$  geralmente aplica-se em intervalos limitados de temperatura e é substituído de acordo com a equação de Arrhenius e incluindo-se a razão de aquecimento equação (2):

$$\phi = \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

Obtendo-se dessa forma equação (3):

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (3)$$

Na forma integral tem-se a equação (4):

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (4)$$

O primeiro termo da equação depende da função  $f(\alpha)$ , entretanto a integral exponencial não apresenta solução exata, mesmo assim, várias aproximações para o cálculo desta integral têm sido propostas, originando diferentes métodos para o cálculo dos parâmetros cinéticos, tais como os de Coats-Redfern (COATS; REDFERN, 1964), Madhusudanan (MADHUSUDANAN; KRISHNAN; NINAN, 1993), Horowitz-Metzger (HOROWITZ; METZGER, 1963) e Van Krevelen (CRIADO; MÁLEK; SESTÁK, 1991). O resultado de um experimento dinâmico é um conjunto de valores de algumas variáveis, como massa, que é convertido para fração decomposta a várias temperaturas (equação 5):

$$g(\alpha) = \frac{AE}{R\phi} p(x) \quad (5)$$

Sendo  $p(x)$  a integral de temperatura (equação 6):

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \left(\frac{E}{R}\right) \int_x^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) p(x) \quad (6)$$

Em que  $x = E/RT$

O método matemático utilizado neste trabalho para obter os parâmetros cinéticos é o Modelo de Ozawa (OZAWA, 1965). Assim os parâmetros da reação de degradação térmica (energia de ativação, fator pré-Exponencial e ordem da reação) são calculados pelo software de Programa de Análise Cinética Ozawa. Esse método é baseado na aproximação

de Doyle, que propõe um método para determinar o valor da Energia de Ativação de várias curvas TG obtidas em diferentes taxas de aquecimento, independente do conhecimento do mecanismo de reação. (DOYLE, 1961).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

As caracterizações dos biodieseis, de suas matérias-primas, dos ácidos graxos puros e dos respectivos ésteres etílicos puros, foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais no Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo (EEL-USP).

Todas as amostras de biodiesel obtidas pela rota enzimática foram sintetizadas e fornecidas pelo Laboratório de Biocatálise do Departamento de Engenharia Química da EEL-USP. As matérias primas (óleos e gordura) também foram fornecidas pelo mesmo laboratório.

Os materiais estudados por Termogravimetria (TG) e por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são:

- 1- Amostras de ácidos graxos puros estudados por TG:
  - a) Ácido láurico
  - b) Ácido mirístico
  - c) Ácido palmítico
  - d) Ácido esteárico
  - e) Ácido oléico
  - f) Ácido linolêico.
- 2- Amostra de ésteres etílicos puros estudados por TG e DSC:
  - a) Palmitato de etila
  - b) Estereato de etila
  - c) Oleato de etila
  - d) Linoleato de etila
- 3- Amostras de biodiesel de babaçu por TG e DSC.
- 4- Amostras de biodiesel de palma por TG e DSC.
- 5- Amostras de biodiesel de sebo bovino por TG e DSC.
- 6- Amostras de óleo de babaçu por TG e DSC.
- 7- Amostras de óleo de palma por TG e DSC.
- 8- Amostras de sebo bovino por TG e DSC.

### 3.1 Termogravimetria (TG)

Para as análises de estabilidade térmica utilizou-se a Termobalança Shimadzu modelo TGA-50 (Figura 4.1), em um intervalo de temperatura de 25 a 600 °C, com modo programado de aquecimento, nas taxas de 10 °C min<sup>-1</sup>, 15 °C min<sup>-1</sup> e 20 °C min<sup>-1</sup>, em cadinho de platina aberto, como gás de arraste utilizou-se atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min<sup>-1</sup>. Também se utilizou atmosfera oxidante (oxigênio) para o estudo da estabilidade termo-oxidativa das amostras.

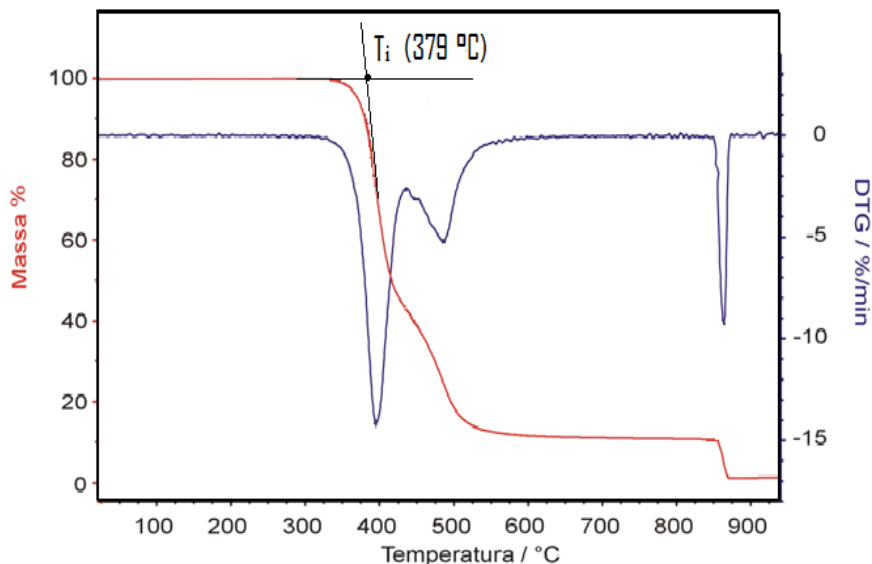


**Figura 3.1.** Termobalança podendo-se observar o cadinho no porta- amostra e o forno aberto.

Para análise da estabilidade termo-oxidativa, alterou-se apenas a atmosfera do gás de arraste, que passou a ser o oxigênio no lugar do nitrogênio, mantendo-se as demais condições. O oxigênio pode reagir com a amostra oxidando-a, assim verifica-se o efeito do aumento programado da temperatura em conjunto com o ataque do oxigênio. Foram utilizadas amostras com massas em torno de 7,0 mg.



A Figura 4.2 mostra a curva TG (linha vermelha) e curva DTG (linha azul). A temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) é obtida pela intersecção das tangentes da curva TG no momento da inflexão.



**Figura 3.2.** Curva TG, curva DTG e temperatura de início de degradação ( $T_i$ ).

A curva Derivada da Termogravimetria (DTG) facilita a visualização e distinção das diferentes etapas de degradação térmica além de informar em que temperatura ocorre uma maior velocidade de perda de massa. Nesse caso pode-se observar através da curva DTG que existem três etapas de decomposição térmica.

#### 4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

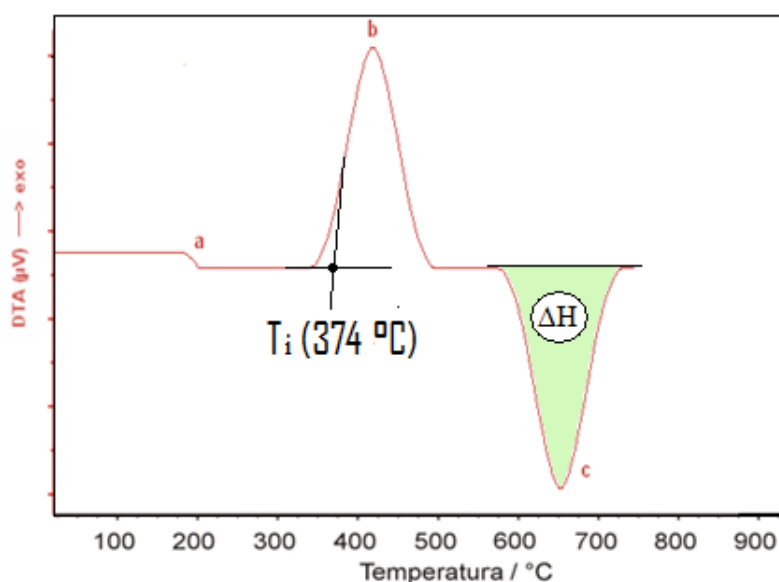
Para a análise das curvas DSC foi utilizado o equipamento Exstar 6000 da SEIKO (Figura 4.3), em atmosfera de oxigênio, com o aumento programado de temperatura na taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de 30 a 500  $^{\circ}\text{C}$ . Foram utilizadas amostras com massas em torno de 7 mg.

Foi utilizado o cadinho de alumínio aberto de modo que atmosfera oxidativa (oxigênio) tenha contato com a amostra.



**Figura 3.3.** Forno DSC mostrando as posições de referência (à direita cadinho vazio) e da amostra (à esquerda).

A Figura 4.4 mostra a curva DSC com três eventos: A mudança de linha de base no trecho da curva representado por **a**, indica a transição vítrea do material. O pico voltado para cima representado por **b**, indica um evento exotérmico do material (liberação de calor), enquanto que o pico **c** voltado para baixo indica um evento endotérmico (absorção de calor). A área debaixo do pico **c** indica o valor do  $\Delta H$  da reação. A temperatura de início de reação ( $T_i$ ) é obtida pela intersecção das tangentes da curva DSC no momento da inflexão.



**Figura 3.4.** Curva DSC com três eventos: a) Transição vítrea, b) Reação exotérmica e c) Reação endotérmica.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

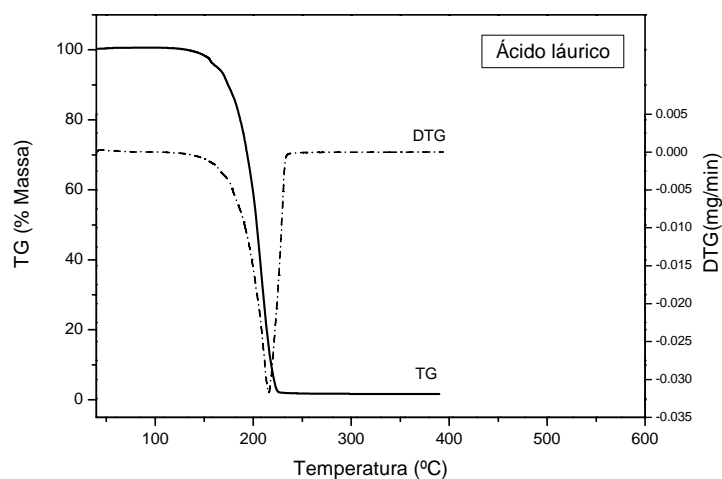
### 4.1 Termogravimetria

A termogravimetria (TG/DTG) em atmosfera de nitrogênio permite estudar qual o biodiesel e respectiva matéria prima possui maior estabilidade térmica, já que a única condição imposta é o aumento programado de temperatura.

#### 4.1.1 Termogravimetria dos ácidos graxos em atmosfera de nitrogênio

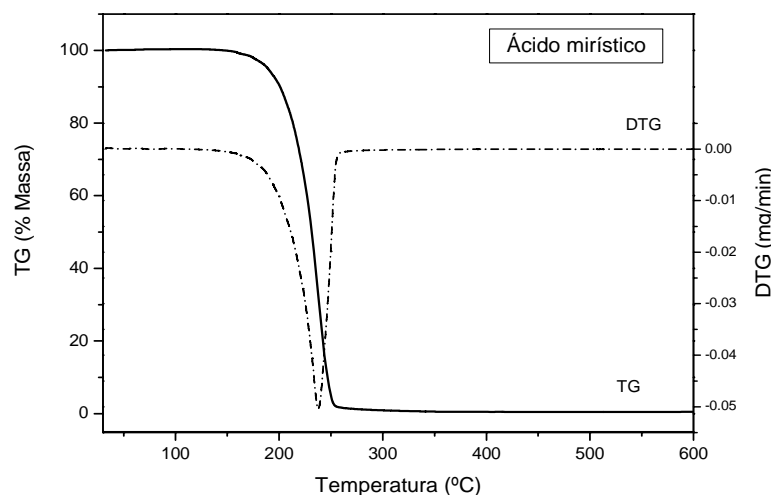
As curvas TG/DTG de alguns ácidos graxos puros foram obtidas, uma vez que estes são os constituintes dos óleos e gorduras em diferentes proporções na forma de tri, di e/ou monoglicerídeos. Foram analisados os ácidos graxos saturados: Ácido láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), e também os ácidos graxos insaturados: Ácido oléico (C18:1) e linoléico (C18:2). A nomenclatura alfa-numérica C12:0, por exemplo, significa que a cadeia de ácido graxo possui 12 carbonos e nenhuma insaturação, já o C18:1, significa que a cadeia carbônica possui 18 carbonos e uma insaturação.

A curva TG/DTG do ácido láurico (Figura 4.1) apresenta uma única etapa de degradação térmica, com 99% de perda de massa, sendo que a temperatura de início de volatilização ( $T_i$ ) ocorre em 187 °C.



**Figura 4.1.** Curvas TG/DTG do ácido láurico (nitrogênio).

A Figura 4.2 mostra a curva TG/DTG do ácido mirístico, que possui 14 carbonos em sua cadeia (tamanho médio), de natureza saturada, cujo ponto de ebulição é de 295°C. Pela curva TG/DTG pode-se verificar que a temperatura de início de degradação ocorre em  $T_i = 212$  °C. Ocorre no intervalo de 212 a 256 °C, perdendo 99% de massa. A maior velocidade de degradação ocorre a 237 °C (DTG).

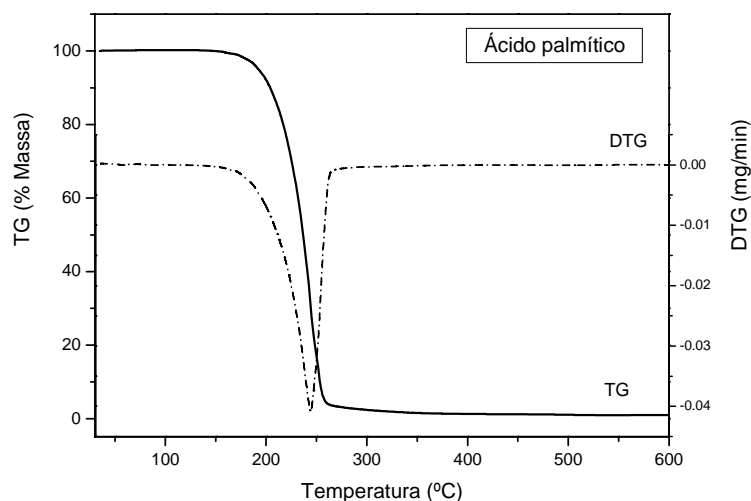


**Figura 4.2.** Curvas TG/DTG do ácido mirístico (nitrogênio).

Comparando-se as duas curvas TG representadas pelas Figuras 4.1 e 4.2, observa-se que o ácido mirístico possui uma maior estabilidade térmica (maior  $T_i$ ) por apresentar cadeia carbônica mais longa. Sabe-se que quanto maior a cadeia carbônica, maior a superfície de contato entre as moléculas e o número de ligações intermoleculares. Com isso, a energia necessária para a mudança de estado (ruptura de ligações intermoleculares) será maior. Quanto maior a cadeia carbônica maior o ponto de ebulição e também maior a temperatura de início de volatilização nas condições termogravimétricas em atmosfera de nitrogênio.

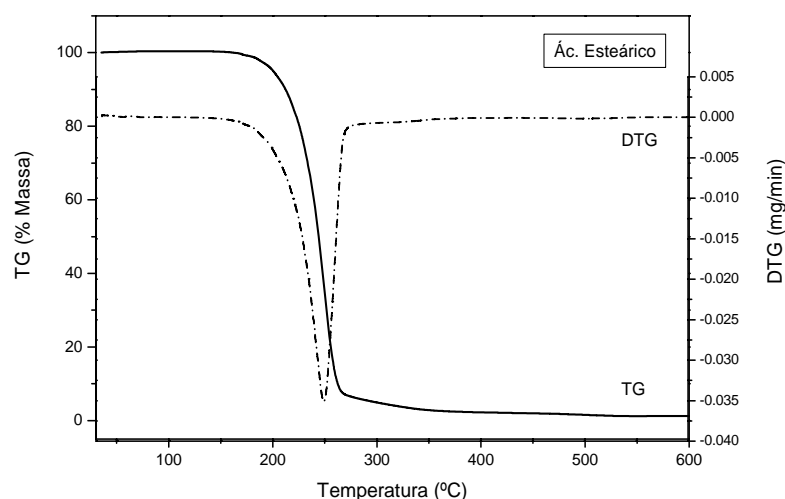
A Figura 4.3 representa a curva TG/DTG do ácido palmítico, considerado de cadeia longa, possuindo 16 carbonos com cadeia saturada. Possui ponto de ebulição de 338°C e se destaca por ser um dos ácidos graxos predominantes do óleo de palma, com 46,8% da constituição desse óleo.

A curva TG/DTG do ácido palmítico apresenta uma etapa de decomposição térmica, apresentando o  $T_i = 220$ °C, com 99% de perda de massa. A temperatura de maior velocidade de degradação ocorre a 237°C.



**Figura 4.3.** Curvas TG/DTG do ácido palmítico (nitrogênio).

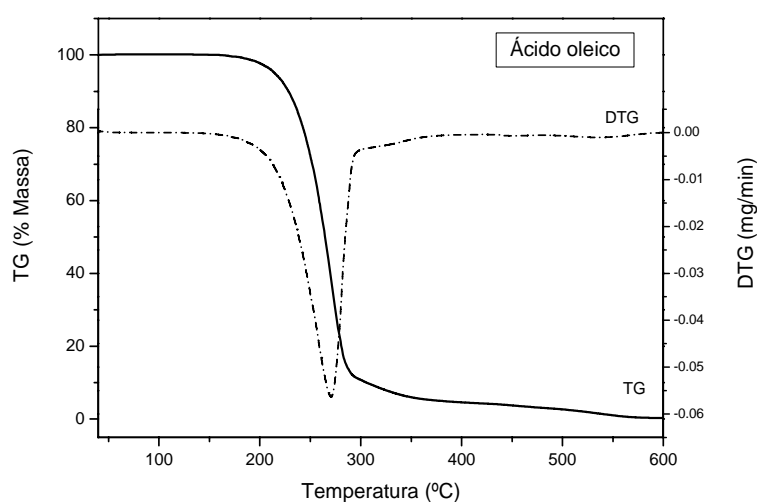
A Figura 4.4 apresenta a curva TG/DTG do ácido esteárico que possui 18 carbonos em sua cadeia, considerada longa e saturada, com ponto de ebulição na temperatura de 352 °C. A curva TG/DTG do ácido esteárico apresenta uma única etapa de decomposição térmica. A temperatura de início de volatilização ocorre em  $T_i = 227^\circ\text{C}$ , com 99% de perda massa. A maior velocidade de degradação ocorre na temperatura de  $249^\circ\text{C}$  (DTG).



**Figura 4.4.** Curvas TG/DTG do ácido esteárico (nitrogênio).

O ácido oléico que possui 18 carbonos em sua estrutura, sendo uma cadeia longa com uma insaturação, e possui o ponto de ebulição na temperatura de 360 °C. A curva TG/DTG do ácido oléico (C18:1) apresenta duas etapas de degradação térmica (Figura

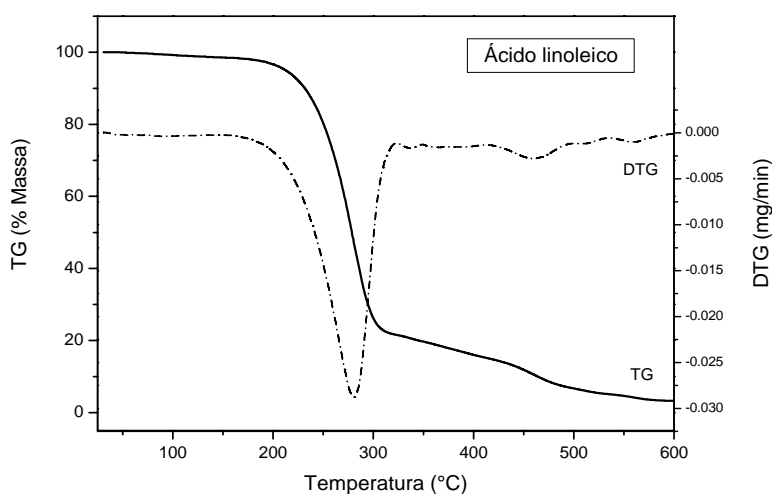
4.5). A primeira etapa ocorre no intervalo de temperatura de 225 a 308 °C, ocorrendo 90% de perda de massa, sendo que a maior velocidade de decomposição (DTG) ocorre a 271 °C. A segunda etapa ocorre no intervalo de temperatura de 308 a 415 °C, com 5% de perda de massa.



**Figura 4.5.** Curvas TG/DTG do ácido oléico (nitrogênio).

Note que a temperatura de início de volatilização ( $T_i$ ) do ácido oléico (C18:1) é menor que a do ácido esteárico (C18:0) que possui o mesmo número de carbonos em sua cadeia, porém com uma insaturação. As cadeias carbônicas saturadas de mesmo tamanho que as insaturadas possuem maiores pontos de ebulição.

A Figura 4.6 apresenta a curva TG do ácido linoléico (C18:2) que possui 18 carbonos em sua cadeia, com duas insaturações, possui ponto de ebulição de 366°C. A curva TG do ácido linoléico apresenta três etapas de degradação térmica, com a temperatura de início de volatilização  $T_i = 237$  °C, maior que a do ácido oléico (C18:1). A primeira etapa ocorre no intervalo de temperatura de 237 a 367 °C, com 80% de perda de massa, sendo que a maior velocidade de decomposição (DTG) ocorre a 280 °C. A segunda etapa ocorre no intervalo de temperatura de 367 a 496 °C, com 11% de perda de massa. E a terceira etapa ocorre no intervalo de 496 a 598 °C, com 3% de perda de massa.



**Figura 4.6.** Curva TG/ DTG do ácido linoléico (nitrogênio).

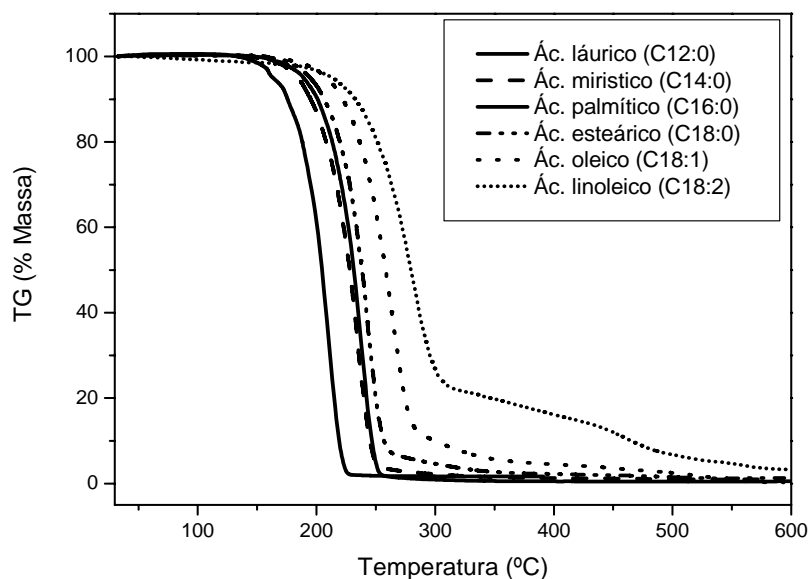
A Tabela 3 possui os dados extraídos das curvas TG/DTG dos ácidos graxos estudados.

**Tabela 3** - Dados das curvas TG/DTG dos ácidos graxos em atmosfera de nitrogênio com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa ( $dm$ ), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ).

<i>Ácido graxo</i>	$\Delta m$ (%)	$dm$ ( $^{\circ}C$ )	$T_i$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}C$ )
Ác. láurico (C12:0)	99	208	187	187-225
Ác. mirístico (C14:0)	99	237	212	212-258
Ác. palmítico (C16:0)	99	237	220	220-260
Ác. esteárico (C18:0)	99	249	227	227-265
Ác. oléico (C18:1)	90	271	225	225-308
	5	315		308-415
Ác. linoléico (C18:2)	80	280	237	237-367
	11	448		367-496
	3	550		496-598

Nota-se que os ácidos graxos saturados possuem apenas uma etapa de degradação térmica enquanto que os ácidos graxos insaturados (ácido oléico e linoléico) apresentam três etapas de degradação térmica nas mesmas condições.

A Figura 4.7 apresenta as curvas TG dos ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico e linoléico da esquerda para direita.



**Figura 4.7.** Curvas TG dos seis diferentes ácidos graxos estudados.

A Tabela 4 apresenta os dados de temperatura de início de volatilização dos ácidos graxos ( $T_i$ ), extraídos da curva TG dos ácidos analisados e comparados.

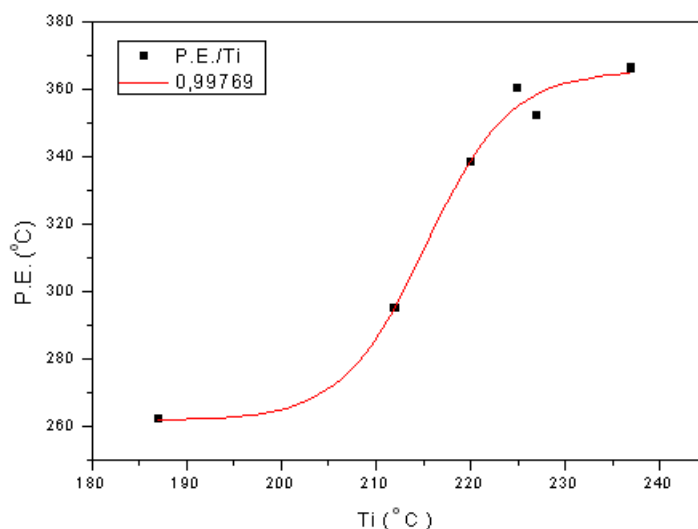
**Tabela 4** - Resultados das curvas TG dos ácidos graxos ( $T_i$ ) e comparados com o ponto de ebulição extraído da literatura (YUAN; HANSEN; ZHANG, 2005).

<i>Ácido graxo</i>	<i><math>T_i</math> (°C)</i>	<i>Ponto de Ebulição (°C)</i>
Ácido láurico (C12:0)	187	262
Ácido mirístico (C14:0)	212	295
Ácido palmítico (C16:0)	220	338
Ácido esteárico (C18:0)	227	352
Ácido oléico (C18:1)	225	360
Ácido linoléico (C18:2)	237	366

Nota-se que as temperaturas de início de volatilização ( $T_i$ ) dos ácidos graxos estão abaixo de seus respectivos pontos de ebulição (P.E.), devido às condições da taxa de aquecimento ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) e à vazão do gás nitrogênio que realiza a purga dos gases volatilizados da amostra diminuindo a pressão externa no interior do forno. A função do gás de purga é, dentre outras, garantir que a pressão dentro do forno se mantenha constante (TADEU, 1995).



Todos os ácidos graxos terão a mesma tendência, referente a essa diferença entre a temperatura de início de volatilização nessas condições e a sua temperatura de ebulição. Além disso, quanto maior o ponto de ebulição maior o  $T_i$ . O primeiro ponto no gráfico (Figura 4.8) refere-se ao par ordenado  $T_i$  e o ponto de ebulição (P.E.) do ácido láurico, seguido pelo ácido mirístico, palmítico, esteárico e por último o ácido linoléico.



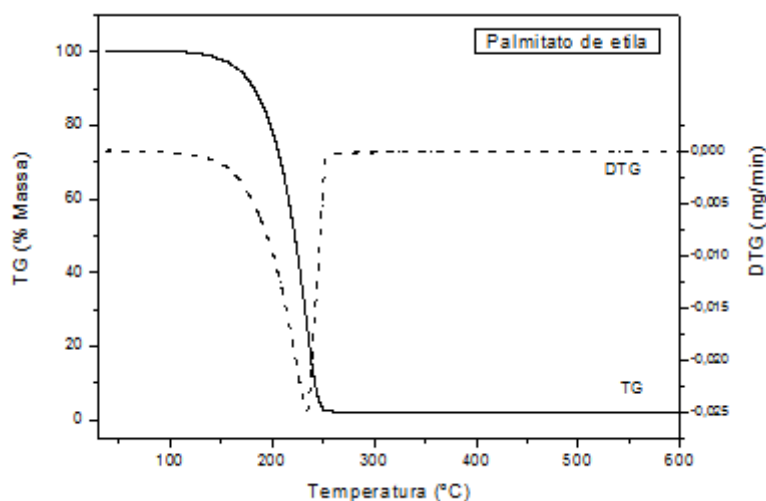
**Figura 4.8.** Ponto de ebulição (P.E.) crescente e temperatura de início de volatilização ( $T_i$ ) crescente dos ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico e linoléico.

#### 4.1.2 Termogravimetria dos ésteres etílicos em atmosfera de nitrogênio

Os ésteres etílicos são componentes do biodiesel e são obtidos pela transesterificação de ácidos graxos com um álcool, que no caso desse estudo é o álcool etílico. No caso do palmitato de etila, por exemplo, o ácido graxo utilizado para obtenção desse éster foi o ácido palmítico e o álcool utilizado o etanol.

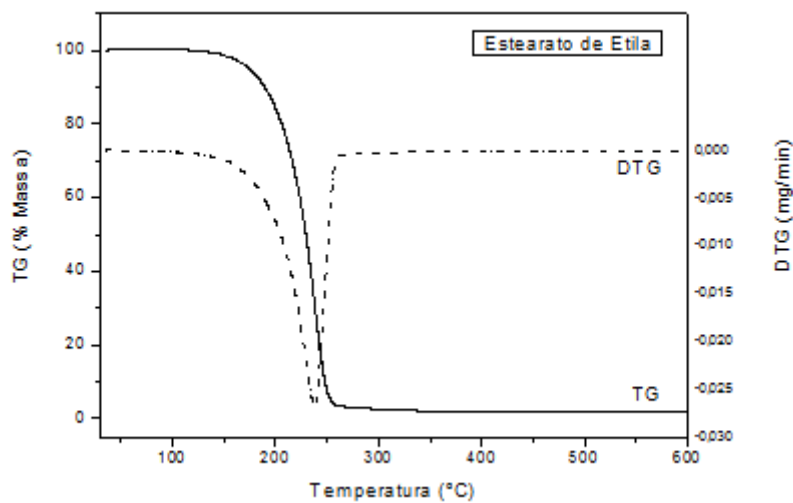
Os biodieseis estudados neste trabalho são misturas de ésteres etílicos, e têm suas propriedades físico-químicas análogas às dos ésteres etílicos puros. Propriedades como ponto de ebulição e volatilidade são dependentes da composição dos ácidos graxos que formaram os ésteres etílicos, principalmente do comprimento da cadeia e do número de insaturações presentes (GOODRUM; SIESEL, 1996).

A curva TG do palmitato de etila (Figura 4.9) apresenta uma única etapa de degradação térmica, possuindo  $T_i = 194$  °C, com 98% de perda de massa. A temperatura de maior velocidade de degradação ocorre a 234 °C.



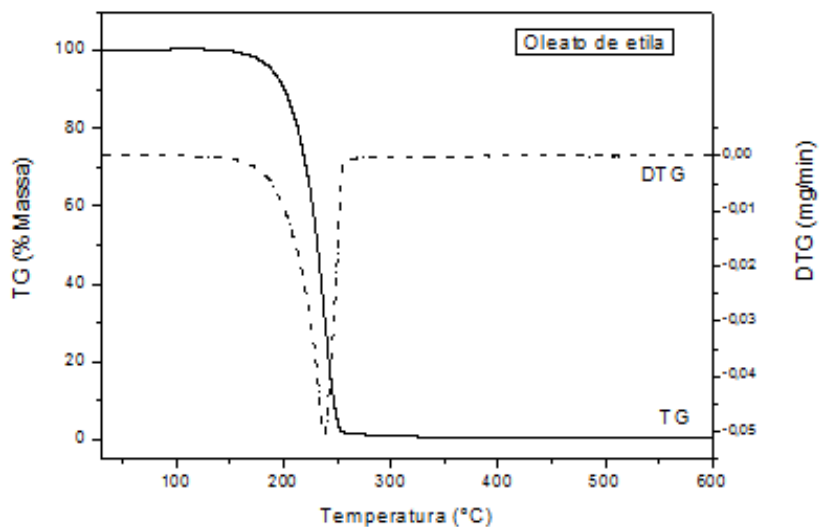
**Figura 4.9.** Curva TG/DTG do palmitato de etila (nitrogênio).

A Figura 4.10 apresenta a curva TG do estearato de etila com uma etapa de degradação térmica, possuindo o  $T_i= 205$  °C, com 98% de perda de massa. A temperatura de maior velocidade de degradação ocorre a 238 °C.



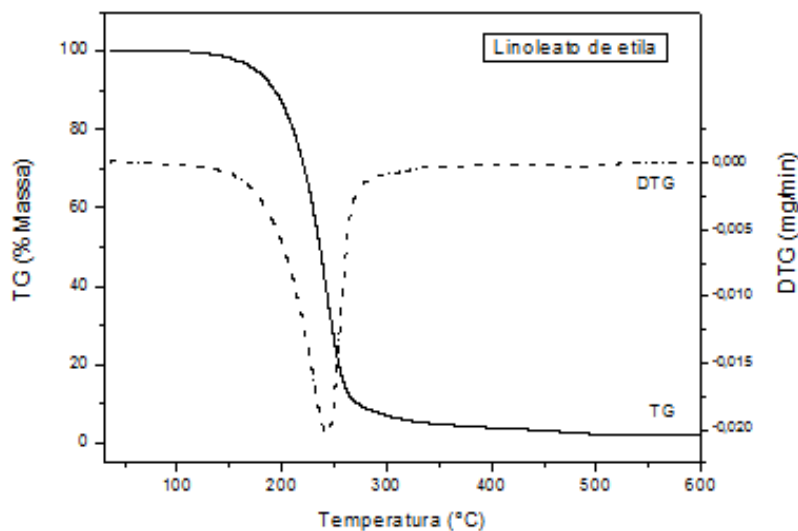
**Figura 4.10.** Curva TG/DTG do estearato de etila (nitrogênio).

A Figura 4.11 apresenta a curva TG do éster oleato de etila com uma etapa de degradação térmica em atmosfera de nitrogênio, possuindo  $T_i= 201$  °C, com 98% de perda de massa. A temperatura de maior velocidade de degradação ocorre a 236 °C.



**Figura 4.11.** Curva TG/DTG do oleato de etila (nitrogênio).

A Figura 4.12 do linoleato de etila verifica-se uma etapa de degradação. O início de degradação ocorre a  $T_i = 206^\circ\text{C}$ , ocorrendo 96% de perda de massa. A degradação ocorre de 206 a  $440^\circ\text{C}$ , e a temperatura de maior velocidade de degradação ocorre em  $242^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.12.** Curva TG/DTG do linoleato de etila (nitrogênio).

A Tabela 5 apresenta os dados referentes às curvas TG/DTG (nitrogênio) dos ésteres etílicos estudados.

**Tabela 5** - Dados das curvas TG/DTG dos ésteres etílicos em atmosfera de nitrogênio com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa ( $dm$ ), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ).

<i>Éster etílico</i>	$\Delta m$ (%)	$dm$ (°C)	$T_i$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
Palmitato	98	234	194	194-250
Estearato	98	238	205	205-254
Oleato	98	236	201	201-252
Linoleato	96	242	206	206-440

Os ésteres não apresentam ligações de hidrogênio como os ácidos graxos; por isso possuem o ponto de ebulição menor que a dos ácidos graxos que os originou. Esse comportamento pode ser observado, comparando-se a temperatura de início de volatilização ( $T_i$ ) dos ácidos graxos com os  $T_i$  dos ésteres etílicos (Tabela 6).

**Tabela 6** - Comparação do  $T_i$  dos ácidos graxos e  $T_i$  dos ésteres etílicos (Ambos dados experimentais).

<i>Ácido Carboxílico</i>	$T_i$ (°C)	<i>Éster etílico</i>	$T_i$ (°C)
Ácido palmítico (C16:0)	220	Palmitato de etila	194
Ácido esteárico (C18:0)	227	Estearato de etila	205
Ácido oléico (C18:1)	225	Oleato de etila	201
Ácido linoléico (C18:2)	237	Linoleato de etila	206

Verificando esse comportamento, espera-se que o biodiesel (constituído de ésteres etílicos) apresente sempre menor  $T_i$  que a sua matéria prima (óleo ou gordura constituídos por triglicerídeos de ácidos graxos), que normalmente apresenta ponto de ebulição elevado. Esse fato observado é importante para a análise das curvas TG de uma amostra de biodiesel (constituído de ésteres) que pode conter resíduos de óleo ou gordura proveniente de ácidos graxos não transesterificados.

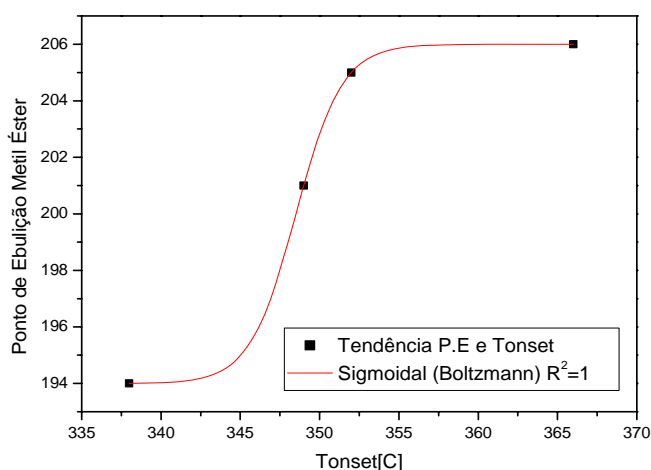
Também, foram comparadas as temperaturas de início de volatilização ( $T_i$ ) obtidas

dos ésteres etílicos com os pontos de ebulição dos respectivos ésteres metílicos encontrados na literatura. Nota-se que existe uma tendência crescente, quanto maior o P.E. do éster metílico, maior é o  $T_i$  do respectivo éster etílico (Tabela 7).

**Tabela 7** - Comparação das temperaturas de início de volatilização ( $T_i$ ) dos ésteres etílicos (Resultado experimental) com o os pontos de ebulição (P.E.) dos ésteres metílicos extraído da literatura (GRABOSKI; CORMICK, 1998).

<i>Éster etílico</i>	$T_i$ (°C)	<i>Éster metílico</i>	<i>P.E. (°C)</i>
Palmitato de etila	194	Palmitato de metila	338
Estearato de etila	205	Estearato de metila	352
Oleato de etila	201	Oleato de metila	349
Linoleato de etila	206	Linoleato de metila	366

O primeiro ponto no gráfico (Figura 4.13) refere-se a coordenada correspondente ao  $T_i$  do éster etílico palmitato de etila obtido experimentalmente e do P.E do éster palmitato metílico obtido na literatura, seguido pelo estearato, oleato e linoleato.



**Figura 4.13.** P.E. dos ésteres metílicos crescente e  $T_i$  dos ésteres etílico crescente.

Os resultados obtidos para os ésteres etílicos pela termogravimetria ( $T_i$ ) e os P.E. dos ésteres metílicos obtidos na literatura obedecem ao modelo sigmoideal de Boltzmann ( $R^2=1,0$ ).

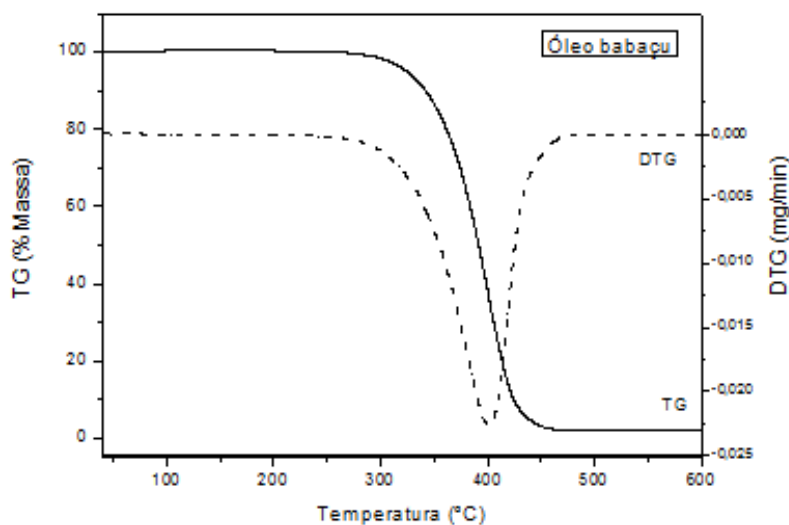
### 4.1.3 Termogravimetria do óleo, biodiesel de babaçu e diesel mineral em atmosfera de nitrogênio

A Tabela 8 apresenta a composição dos ácidos graxos constituintes do óleo de babaçu (*Orbygnia sp.*), podendo-se observar a presença predominante do ácido láurico ( $C_{12}H_{24}O_2$ ), com 44% do total. (LIMA et al., 2007). Tratando-se de um ácido graxo saturado, esse óleo apresenta ponto de fusão elevado (P.F.= 45 °C) e por isso em temperatura ambiente esse óleo pode apresentar-se no estado sólido.

**Tabela 8** - Composição química do óleo de babaçu com os ácidos graxos presentes.

<i>Ácido graxo</i>	<i>Fórmulas</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>Porcentagem em Massa de Lipídeos(%)</i>
Ácido caprílico	$C_8H_{16}O_2$ (C8:0)	144	5,0
Ácido cáprico	$C_{10}H_{20}O_2$ (C10:0)	172	6,0
Ácido láurico	$C_{12}H_{24}O_2$ (C12:0)	200	44,0
Ácido mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$ (C14:0)	228	17,0
Ácido palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$ (C16:0)	256	8,0
Ácido esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$ (C18:0)	284	4,5
Ácido oléico	$C_{18}H_{34}O_2$ (C18:1)	282	14,0
Ácido linoléico	$C_{18}H_{32}O_2$ (C18:2)	280	2,0

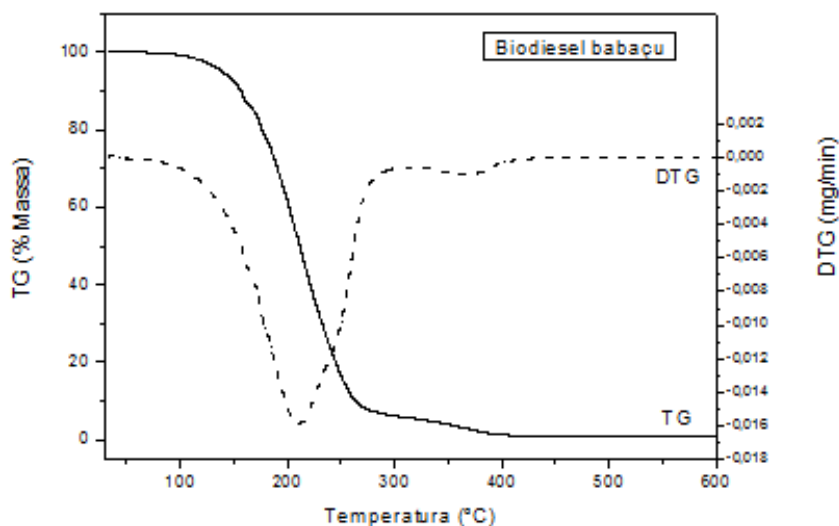
A curva TG do óleo de babaçu (Figura 4.14) apresenta uma única etapa no intervalo de temperatura entre 364 e 468 °C ( $\Delta T$ ), com 99% de perda de massa ( $\Delta m$ ) referente à volatilização dos ácidos graxos constituintes do óleo de babaçu (LIMA et al., 2007). A temperatura de maior velocidade de perda de massa é 412°C (dm), obtida pela DTG.



**Figura 4.14.** Curva TG/DTG do óleo de babaçu (nitrogênio).

Pode-se verificar que a temperatura de início de perda de massa ( $T_i$ ) do óleo de babaçu ocorre em 364°C. O  $T_i$  de um óleo em atmosfera inerte pode ser usado para indicar a sua resistência à degradação térmica. Além disso, indica propriedades como o ponto de ebulição ou volatilidade que são dependentes da composição dos ácidos graxos, principalmente do comprimento da cadeia e do número de insaturações presentes.

A decomposição térmica do biodiesel de babaçu apresenta duas etapas de perda de massa (Figura 4.15).



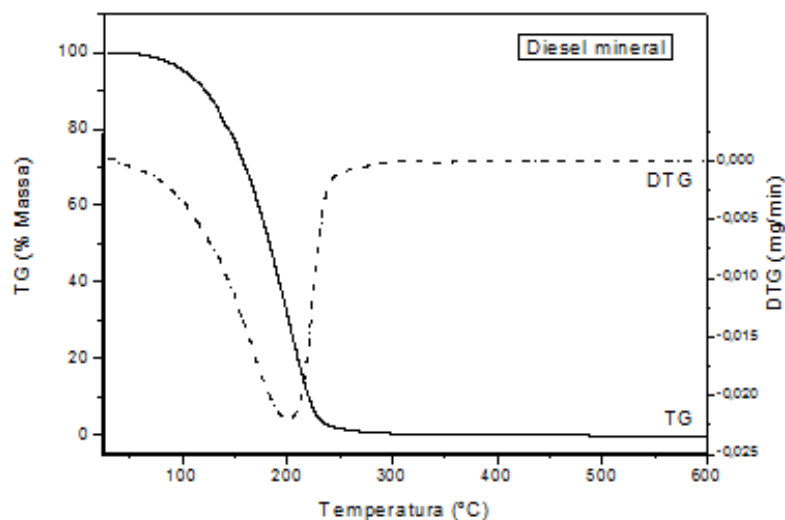
**Figura 4.15.** Curva TG/DTG do biodiesel de babaçu (nitrogênio).

A primeira etapa apresenta  $T_i = 161^\circ\text{C}$ , ocorrendo no intervalo de temperatura de 161 a 327 °C, com uma perda de massa de 94% e uma maior velocidade de perda de massa em

210 °C (dm), podendo-se atribuir à volatilização de quase todos os ésteres etílicos que compõe esse biodiesel. A segunda etapa, que ocorre no intervalo de 327 a 400 °C, com 4% de perda de massa, pode ser atribuída ao resíduo de óleo de babaçu, que possui o  $T_i = 364$  °C.

O biodiesel de babaçu atende à exigência de destilação da Resolução nº 42 de 2004 da ANP, que determina que 90 % do biodiesel sejam recuperados até 360°C em uma destilação. Como 94% do biodiesel de babaçu foram volatilizados até a temperatura de 327 °C, esse biodiesel atende a exigência de destilação. (LIMA, 2006).

Na Figura 4.16 tem-se a curva TG do diesel mineral (fornecido pela REVAP/Petrobrás), que mostra uma  $T_i$  em 144 °C, apresentando 99% de perda de massa em uma única etapa, com temperatura de maior velocidade de perda de massa em 200°C.



**Figura 4.16.** Curva TG/DTG do diesel mineral (Nitrogênio).

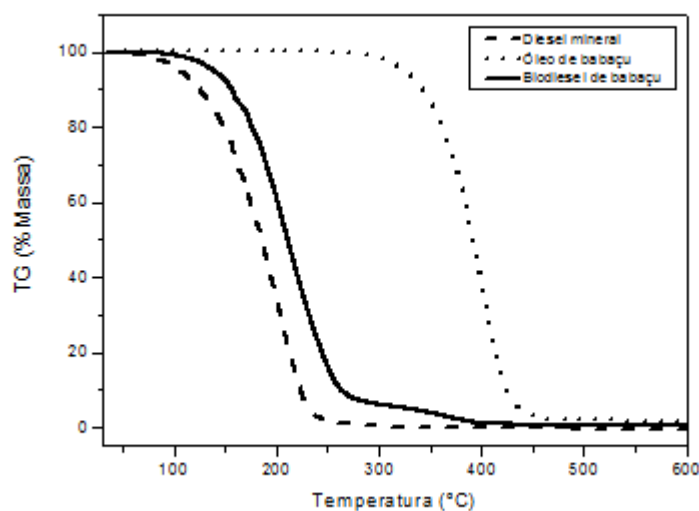
A Tabela 9 apresenta os dados obtidos das curvas TG/DTG do óleo, biodiesel de babaçu e diesel mineral.



**Tabela 9-** Dados da curva TG/DTG do óleo de babaçu, do biodiesel de babaçu e do diesel mineral. Porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa ( $dm$ ), Temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ).

<i>Amostra</i>	$\Delta m(\%)$	$dm(^{\circ}C)$	$T_i (^{\circ}C)$	$\Delta T(^{\circ}C)$
Óleo de Babaçu (1 etapa)	99	412	364	364-468
Biodiesel de Babaçu (2 etapas)	94 4	210 368	161 327	161-327 327-400
Diesel Mineral	99	200	144	144-246

A Figura 4.17 mostra as curvas TG do biodiesel, óleo de babaçu e diesel mineral.



**Figura 4.17.** Curvas TG do biodiesel de babaçu, óleo de babaçu e diesel mineral.

Desta forma, tem-se que o biodiesel de babaçu, obtido por catálise enzimática é um bom substituto para o diesel mineral analisado, no que se refere à estabilidade térmica.

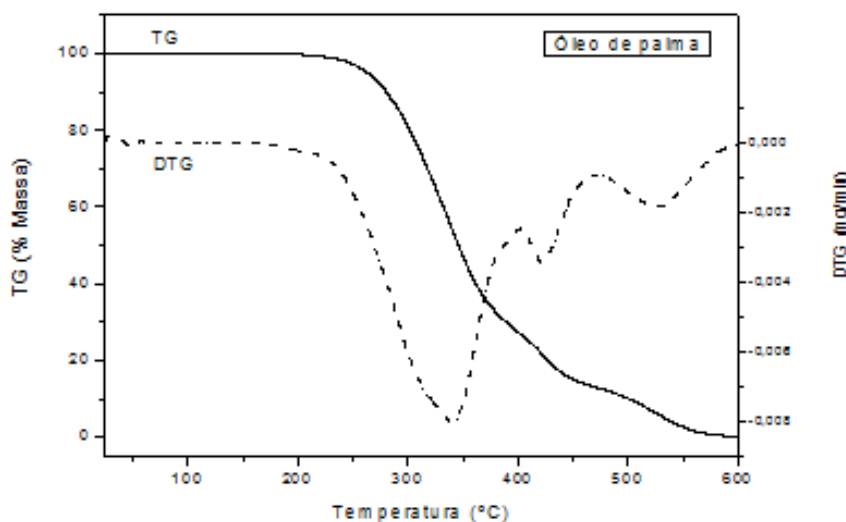
#### 4.1.4- Termogravimetria do óleo e do biodiesel de palma em atmosfera de nitrogênio

O óleo de palma (Dendê) que pertence ao grupo oléico-linoleico, por apresentar uma grande quantidade desses ácidos graxos (D' AGOSTINI, 2001), possui na sua constituição 46,8 % de ácido palmítico (C16:0) e 37,6% de ácido oléico (C18:1). A Tabela 10 apresenta a composição de ácidos graxos presentes no óleo de palma.

**Tabela 10** - Composição de ácidos graxos presentes no óleo de palma.

<i>Ácido graxo</i>	<i>Fórmulas</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>Porcentagem em Massa de Lipídeos (%)</i>
Ácido caprílico	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (C8:0)	144	-
Ácido cáprico	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (C10:0)	172	-
Ácido láurico	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (C12:0)	200	0,10
Ácido mirístico	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> (C14:0)	228	1,20
Ácido palmítico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> (C16:0)	256	46,80
Ácido esteárico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> (C18:0)	284	3,80
Ácido oléico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> (C18:1)	282	37,60
Ácido linoléico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> (C18:2)	280	10,50

Na curva TG (Figura 4.18) observa-se a degradação térmica do óleo de palma ocorrendo em três etapas.

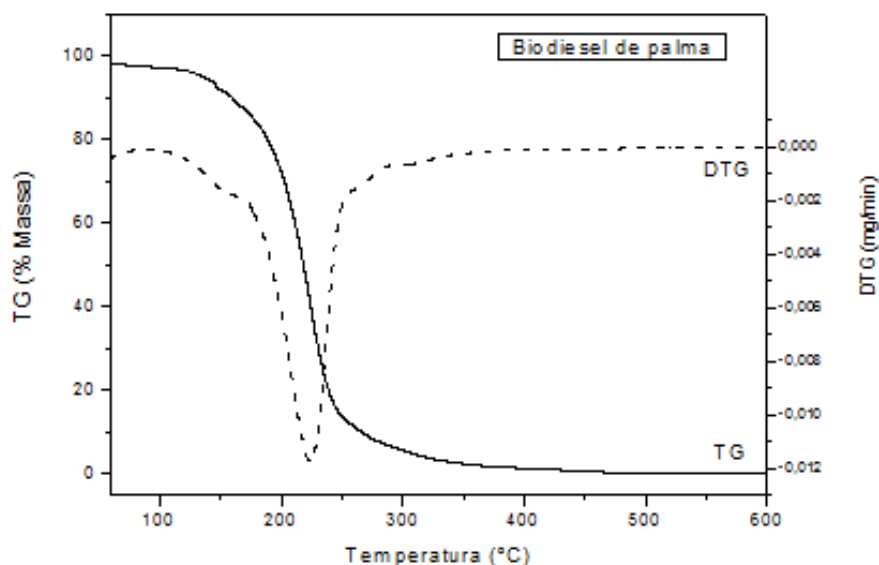


**Figura 4.18.** Curva TG/DTG do óleo de palma (nitrogênio).

A primeira etapa de degradação do óleo de palma inicia-se na temperatura de 275 °C ( $T_i$ ), tendo 74 % de perda de massa, referente à decomposição térmica de mono, di e

triglicerídeos constituídos por ácidos graxos que possuem cadeias com baixo ponto de ebulição, sendo que a maior velocidade de perda de massa mostrada pela DTG ocorre a 339 °C. Essa etapa ocorre no intervalo de 275-366°C ( $\Delta T$ ). A segunda etapa da decomposição térmica do óleo de palma tem uma perda de massa 13% correspondendo à volatilização de mono, di e triglicerídeos constituídos por ácidos graxos de cadeias longas e com alto ponto de ebulição. A terceira e última etapa de decomposição apresenta uma perda de massa 12% referente à volatilização do óleo que restou da segunda etapa, referente aos triglicerídeos constituídos de ácidos graxos que possuem os maiores pontos de ebulição.

Na Figura 4.19 tem-se a curva TG do biodiesel de palma, e foram consideradas três etapas de decomposição térmica. A primeira etapa possui o  $T_i=130$  °C, ocorrendo no intervalo de temperatura de 130-171°C, com uma perda de massa de 10%. A maior velocidade de decomposição ocorre a 152 °C. Esta etapa refere-se à volatilização dos ésteres etílicos com menores pontos de ebulição.



**Figura 4.19.** Curva TG/DTG do biodiesel de palma (nitrogênio).

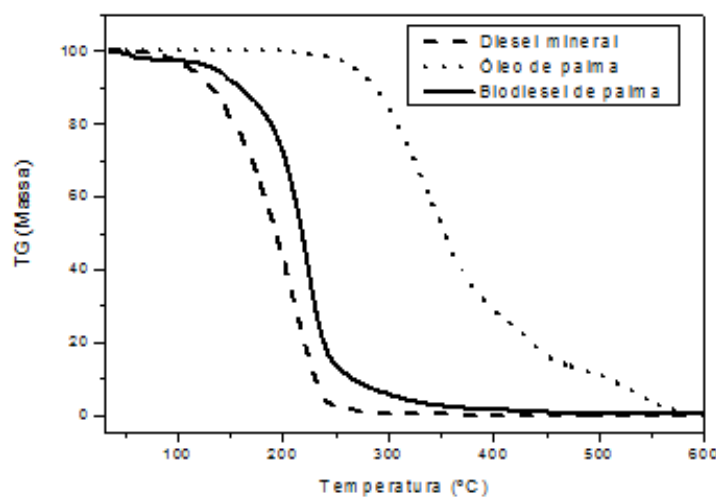
A segunda etapa ocorre entre 171 e 256 °C, ocorrendo 74% de perda de massa, a qual pode ser atribuída a misturas de ésteres etílicos derivados de ácidos graxos com ponto de ebulição mais elevado. A terceira etapa ocorre entre 256 e 404°C, ocorrendo uma perda de massa de 10%, a qual pode ser atribuída ao resíduo de óleo de palma. Portanto o biodiesel de palma não atende à exigência de destilação da norma 42 da ANP, já que até a

temperatura de 256° C são volatilizados 84% de biodiesel de palma.

**Tabela 11:** Dados da curva TG/DTG do biodiesel de palma, do óleo de palma e do diesel mineral. com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa ( $dm$ ), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ).

<i>AMOSTRA</i>	$\Delta m(\%)$	$dm(^{\circ}C)$	$T_i (^{\circ}C)$	$\Delta T(^{\circ}C)$
Óleo de Palma (3 etapas)	74	339	275	275-366
	12	423		366-443
	12	524		443-561
Biodiesel de Palma (3 etapas)	10	152	130	130-171
	74	224		171-256
	10	266		256-404
Diesel Mineral	99	200	144	144-246

Para comparação, a Figura 4.20 apresenta a curva TG do óleo de palma, do biodiesel de palma e do diesel mineral.



**Figura 4.20.** Curvas TG do biodiesel de palma, óleo de palma e diesel mineral.

#### 4.1.5 Termogravimetria do sebo bovino e do biodiesel de sebo bovino em atmosfera de nitrogênio

O sebo bovino é constituído por triglicerídeos que tem na sua composição

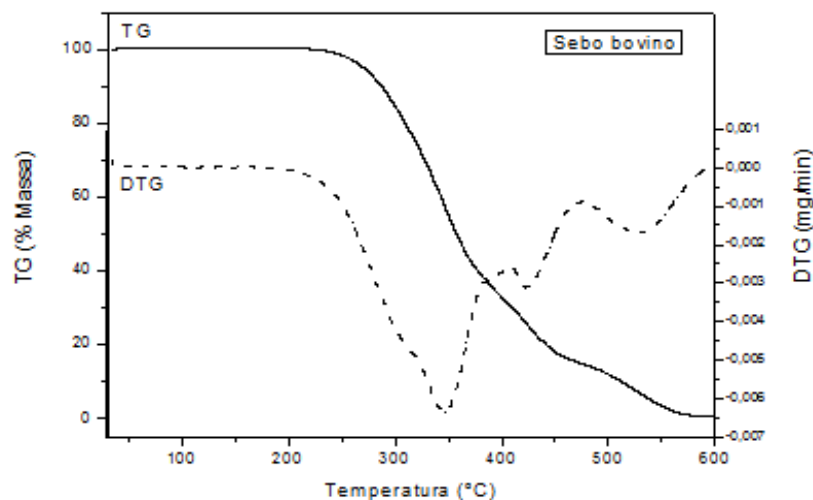
principalmente o ácido palmítico, esteárico e oléico. Considerando a sua alta produção e baixo custo de comercialização, o sebo bovino apresenta-se como uma forte opção de matéria-prima para a produção de biodiesel, combustível alternativo ao diesel de petróleo. A Tabela 12 apresenta a composição típica de ácidos graxos presentes no sebo bovino.

**Tabela 12-** Composição de ácidos graxos presentes no sebo bovino (FIRESTONE, 2006).

<i>Ácido graxo</i>	<i>Fórmulas</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>Porcentagem em Massa de Lipídeos (%)</i>
Ácido mirístico	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> (C14:0)	228	1 a 6
Ácido palmítico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> (C16:0)	256	20 a 37
Ácido palmitoleico	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> (C16:1)	254	1 a 9
Ácido heptadecanóico	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> (C17:0)	270	1 a 3
Ácido esteárico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> (C18:0)	284	25 a 40
Ácido oléico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> (C18:1)	282	31 a 40
Ácido linoléico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> (C18:2)	280	1 a 5

O biodiesel de sebo bovino foi obtido por transesterificação pela rota etílica utilizando a enzima lipase com catalisador para modificar alguns importantes parâmetros físico-químicos da gordura animal ficando mais próximo dos parâmetros do diesel mineral.

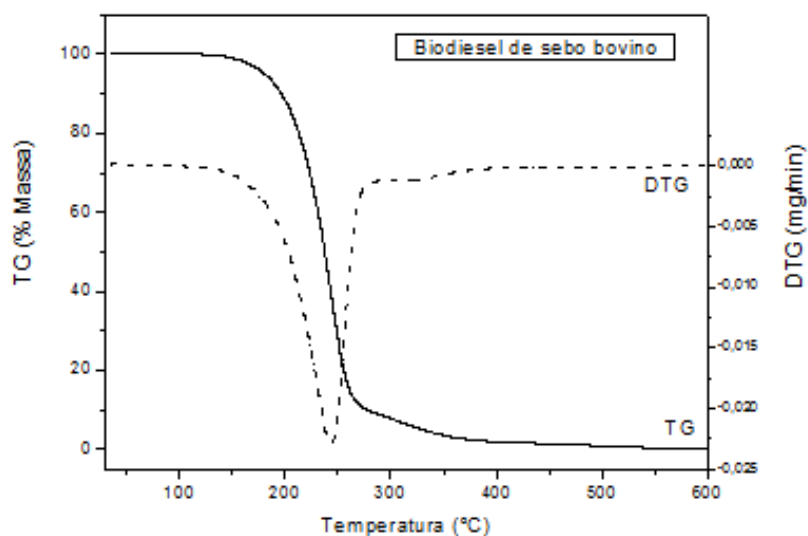
A curva TG/DTG do sebo bovino (Figura 4.21) apresenta cinco etapas de decomposição térmica. A primeira etapa possui  $T_1 = 264$  °C, ocorrendo no intervalo de temperatura de 264-320 °C, perdendo 26 % de sua massa referente aos ácidos graxos, que apresentam menor ponto de ebulição. Na curva DTG verifica-se uma velocidade máxima de decomposição na temperatura de 299 °C.



**Figura 4.21.** Curva TG/DTG do sebo bovino (nitrogênio).

A segunda etapa ocorre no intervalo de temperatura de 320-382 °C, perdendo 36 % de sua massa referente aos ácidos graxos saturados que apresentam maior ponto de ebulição. A terceira etapa ocorre no intervalo de 382-408°C, apresentando uma perda de massa de 7 % referente à volatilização de ácidos graxos saturados e/ou insaturados com cadeias maiores que as volatilizadas nas etapas anteriores. A quarta etapa ocorre no intervalo de 408-475 °C, com 15 % de perda de massa referente à volatilização de ácidos graxos com descrito anteriormente. E a quinta e última etapa ocorre no intervalo de 475-596 °C, com 14 % de perda de massa referente aos ácidos graxos de maior cadeia carbônica que os ácidos graxos volatilizados nas etapas anteriores.

A Figura 4.22 apresenta a curva TG/DTG do biodiesel de sebo bovino que apresenta duas etapas de degradação. A primeira ocorre no intervalo de temperatura de 208 a 259 °C com uma perda de massa de 92% referente à decomposição dos ésteres etílicos e a segunda etapa ocorre entre 259 °C e 294 °C, com uma perda de massa 6% referente à degradação de resíduos de sebo bovino, que possui o  $T_i = 264$  °C. Portanto o biodiesel de sebo bovino atende à exigência de destilação da norma 42 da ANP. Até a temperatura de 259 °C são volatilizados 92% de biodiesel de sebo bovino.



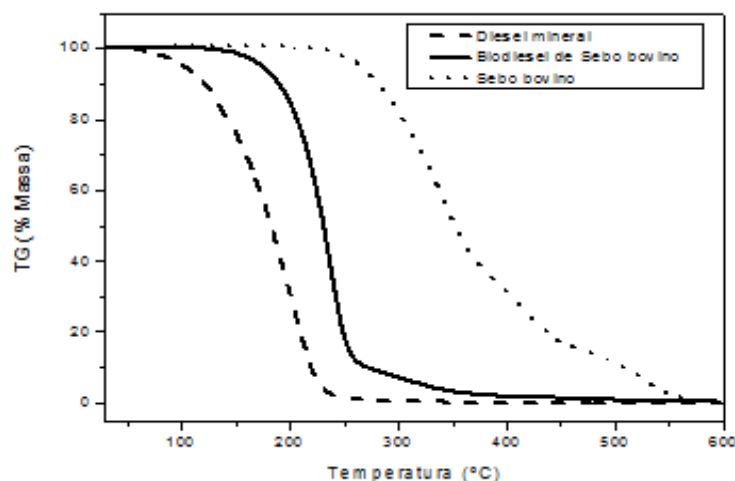
**Figura 4.22.** Curva TG/DTG do biodiesel de sebo bovino (nitrogênio).

A Tabela 13 apresenta os dados das curvas TG/DTG do biodiesel de sebo bovino, do sebo bovino e do diesel mineral.

**Tabela 13-** Dados da curva TG/DTG do biodiesel de sebo bovino, sebo bovino e diesel mineral com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa ( $dm$ ), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ).

<i>AMOSTRA</i>	$\Delta m(\%)$	$dm(^{\circ}C)$	$T_i (^{\circ}C)$	$\Delta T(^{\circ}C)$
Sebo bovino	26	299	264	264-320
(5 etapas)	36	346		320-382
	7	394		382-408
	15	423		408-475
	14	530		475-596
Biodiesel de Sebo	92	243		208-259
Bovino (2 etapas)	6	280	208	259-294
Diesel Mineral	99	200	144	144-246

A temperatura referente ao início da primeira etapa de degradação térmica do biodiesel de sebo bovino ( $T_i = 208 \text{ }^\circ\text{C}$ ), mostra que o mesmo possui maior estabilidade térmica que o diesel mineral que apresenta uma  $T_i = 144^\circ\text{C}$  nas mesmas condições. A Figura 4.23 mostra as curvas TG do sebo bovino, do biodiesel de sebo bovino e do diesel mineral.



**Figura 4.23.** Curvas TG do biodiesel de sebo bovino, do sebo bovino e diesel mineral.

## 4.2 Termogravimetria em atmosfera de oxigênio

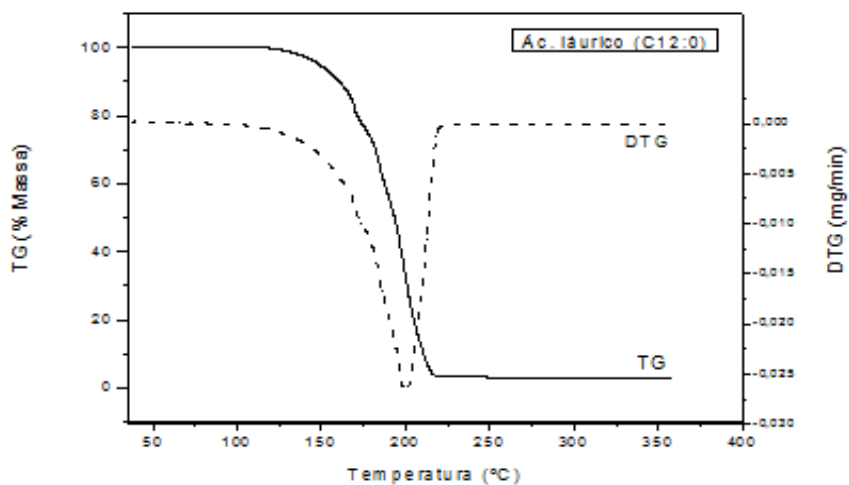
A termogravimetria em atmosfera oxidativa de oxigênio, com uma taxa de aquecimento  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de 30 a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  com uma vazão de gás  $50 \text{ mL min}^{-1}$ .

### 4.2.1 Termogravimetria dos ácidos graxos em atmosfera de oxigênio

Foram realizados a termogravimetria dos ácidos graxos em atmosfera oxidativa (oxigênio) para verificar a estabilidade termo-oxidativa.

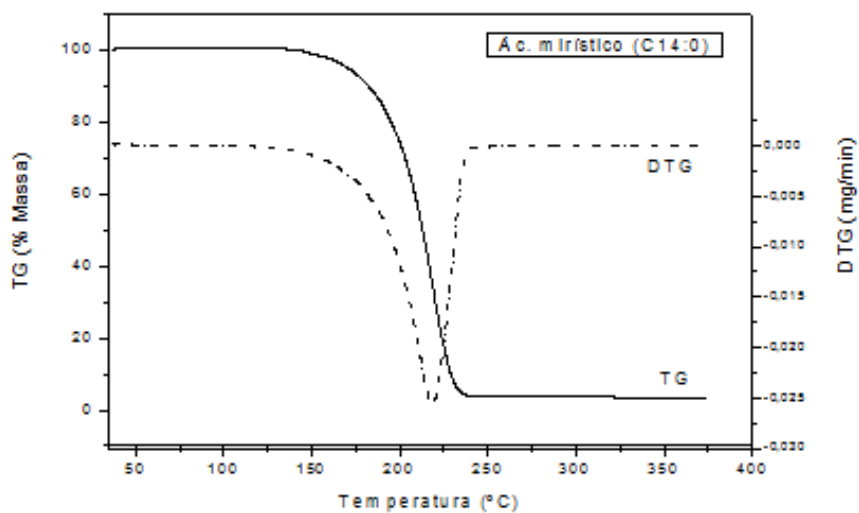
A Figura 4.24 mostra a curva TG/DTG do ácido láurico em atmosfera oxidativa que apresenta uma etapa de degradação termo-oxidativa, com a temperatura de início de degradação  $T_i = 173 \text{ }^\circ\text{C}$ , no intervalo de temperatura de 173 a  $224 \text{ }^\circ\text{C}$ , com 97 % de perda de massa. A maior velocidade de degradação ocorre na temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .





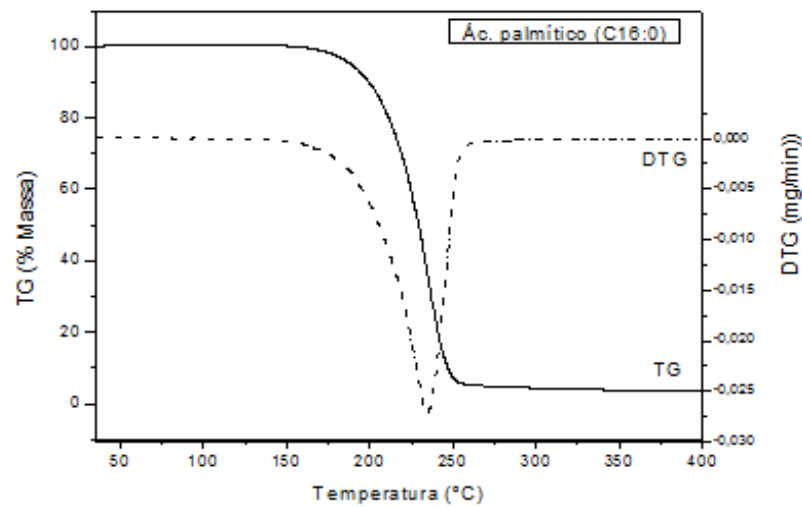
**Figura 4.24.** Curva TG/DTG do ácido láurico (oxigênio).

A Figura 4.25 mostra a curva TG/DTG do ácido mirístico em atmosfera oxidativa que apresenta uma etapa de degradação termo-oxidativa, com a temperatura de início de degradação  $T_i = 192$  °C, no intervalo de temperatura de 192 a 244 °C, com 97 % de perda de massa.



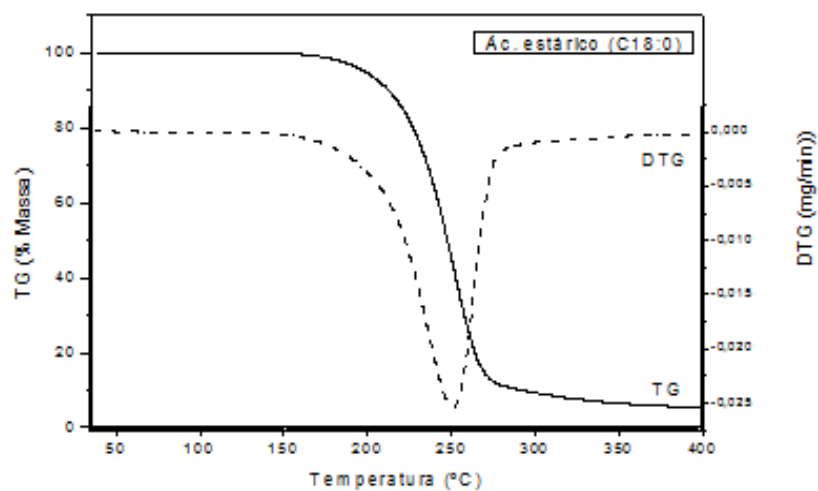
**Figura 4.25.** Curva TG/DTG do ácido mirístico (oxigênio).

A Figura 4.26 mostra a curva TG/DTG do ácido palmítico em atmosfera oxidativa que apresenta uma etapa de degradação termo-oxidativa, com a temperatura de início de degradação  $T_i = 209$  °C, no intervalo de temperatura de 209 a 277 °C, com 97 % de perda de massa.



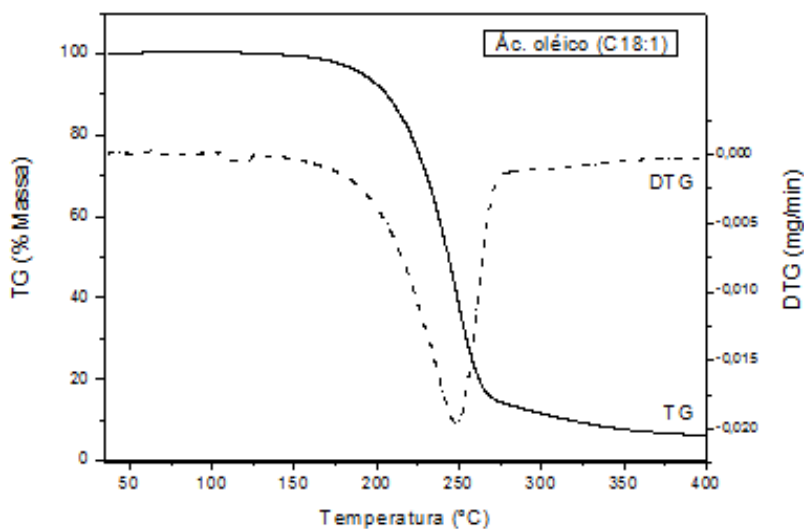
**Figura 4.26.** Curva TG/DTG do ácido palmítico (oxigênio).

A Figura 4.27 mostra a curva TG/DTG do ácido esteárico em atmosfera oxidativa que apresenta uma etapa de degradação termo-oxidativa, com a temperatura de início de degradação  $T_i = 223$  °C, no intervalo de temperatura de 223 a 356 °C, com 94 % de perda de massa.



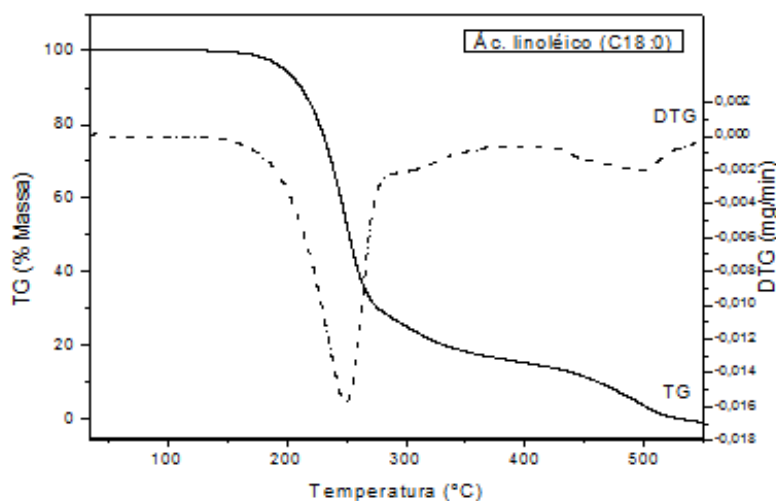
**Figura 4.27.** Curva TG/DTG do ácido esteárico (oxigênio).

A Figura 4.28 mostra a curva TG/DTG do ácido oléico em atmosfera oxidativa que apresenta duas etapas de degradação termo-oxidativa, com a primeira etapa, ocorrendo no intervalo de temperatura de 217 a 286 °C, com 87 % de perda de massa. A segunda ocorre no intervalo de temperatura de 286 a 390 °C, com 6% de perda de massa.



**Figura 4.28.** Curva TG/DTG do ácido oléico (oxigênio).

A Figura 4.29 mostra a curva TG/DTG do ácido linoléico em atmosfera oxidativa que apresenta três etapas de degradação termo-oxidativa. A primeira etapa possui uma temperatura de início de degradação  $T_i = 214$  °C, no intervalo de temperatura de 214 a 287 °C, com 72 % de perda de massa. A maior velocidade de degradação ocorre na temperatura de 249 °C. A segunda etapa ocorre no intervalo de temperatura de 287 a 401 °C, com 12 % de perda de massa. A última etapa ocorre no intervalo de temperatura de 401 a 537 °C, com 16% de perda de massa. Todas as etapas são referentes à combustão do ácido linoléico.



**Figura 4.29.** Curva TG/DTG do ácido linoléico (oxigênio).

A Tabela 14 apresenta todos os dados referentes às curvas TG/DTG dos ácidos graxos estudados em atmosfera oxidativa (oxigênio).

**Tabela 14** - Dados das curvas TG/DTG dos ácidos graxos estudados em atmosfera de oxigênio. com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa ( $dm$ ), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ).

<i>Ácido graxo</i>	$\Delta m$ (%)	$dm$ (°C)	$T_i$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
Ác. láurico (C12:0)	97	200	173	173-224
Ác. mirístico (C14:0)	97	217	192	192-244
Ác. palmítico (C16:0)	97	234	209	209-277
Ác. esteárico (C18:0)	94	251	223	223-356
Ác. oléico (C18:1)	87	248	217	217-286
	6	300		286-390
Ác. linoléico (C18:2) (3 etapas)	72	249	214	214-287
	12	306	287	287-401
	16	494	401	401-573

Nota-se que todos os ácidos graxos saturados e o ácido oléico (insaturado) apresentam apenas uma etapa de degradação termo-oxidativa, enquanto que o ácido linoléico (C18:2) apresenta três etapas.

A Tabela 15 apresenta a comparação da temperatura de início de degradação dos ácidos graxos nas atmosferas de nitrogênio e oxigênio para o ácido esteárico (C18:0), oléico (C18:1) e linoléico (C18:2) que apresentam o mesmo tamanho de cadeia carbônica, porém são diferentes em relação à insaturação.

**Tabela 15** - Comparação entre a temperatura de início de volatilização ( $T_i$ ) dos ácidos graxos estudados em atmosfera de nitrogênio e oxigênio.

<i>Ácido graxo</i>	$T_i$ em $N_2$ (°C)	$T_i$ em $O_2$ (°C)	$\Delta T_i$ (°C)
Ác. esteárico (C18:0)	227	223	4
Ác. oléico (C18:1)	225	217	8
Ác. linoléico (C18:2)	237	214	23

Para os ácidos graxos: esteárico (C18:0), oléico (C18:1) e linoléico (C18:2), existe um aumento crescente da diferença entre as temperaturas de início de volatilização ( $\Delta T_i$ ), sendo que o ácido linoléico é o ácido graxo menos estável à ação do oxigênio ( $\Delta T_i = 23$  °C),

devido à dupla insaturação presente em sua cadeia carbônica, onde o oxigênio ataca preferencialmente.

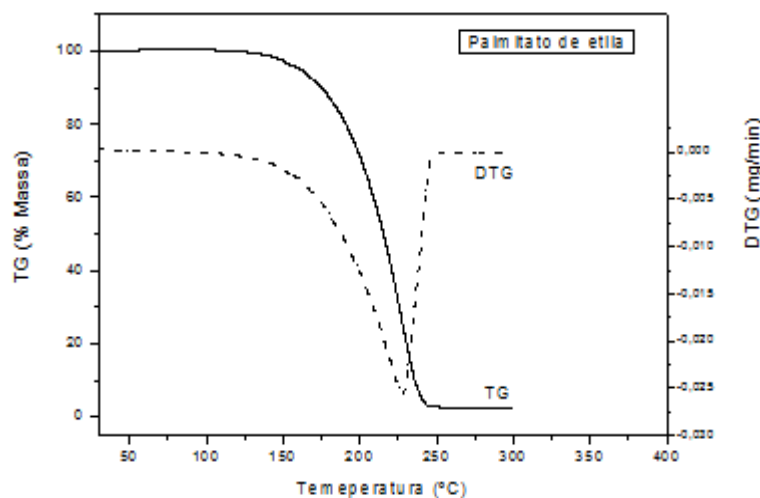
#### 4.2.2 Termogravimetria dos ésteres etílicos em atmosfera de oxigênio

O biodiesel é obtido de fontes renováveis tais como óleos vegetais e gordura animal que são produtos susceptíveis ao processo de oxidação, devido à sua composição química, portanto o biodiesel sendo um combustível derivado de óleos e gordura está também sujeito à oxidação. Quando o biodiesel é submetido a longos tempos de armazenamento, sofre auto-oxidação catalisada por fatores como exposição ao ar, calor e traços de metais ou peróxidos. Tais processos oxidativos afetam a qualidade do biodiesel.

Estudos mostram que as curvas TG podem ser importantes para verificar tendências. Assim, biodieseis e óleos cuja curva TG aponta para uma menor estabilidade termo-oxidativa, apresentariam também uma estabilidade oxidativa menor (RUDNIK et al, 2001).

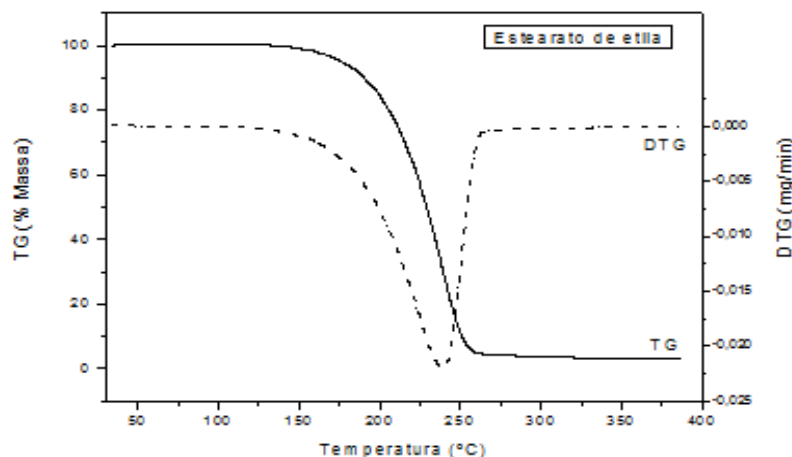
Realizou-se o estudo termogravimétrico desses ésteres em atmosfera oxidativa (Oxigênio) para a verificação do comportamento das curvas TG/DTG desses ésteres, analisando assim, a sua estabilidade termo-oxidativa.

A Figura 4.30 apresenta a curva TG/DTG do palmitato de etila podendo-se observar um  $T_i = 192\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera oxidativa. Possui uma etapa de degradação ocorrendo entre 194 a 252  $^\circ\text{C}$ , com 99 % de perda de massa. E a temperatura de maior velocidade de degradação ocorrendo em 231  $^\circ\text{C}$ .



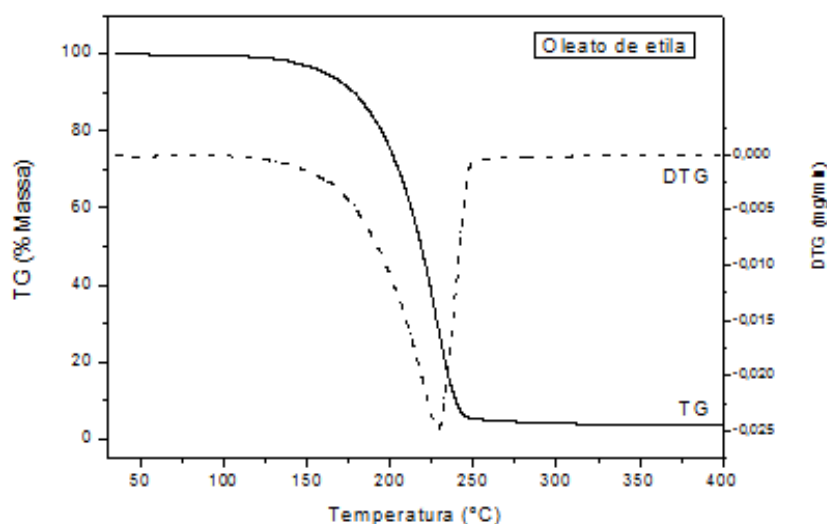
**Figura 4.30.** Curva TG/DTG do palmitato de etila (oxigênio).

A Figura 4.31 apresenta a curva TG/DTG do estearato de etila podendo-se observar um  $T_i = 203\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera oxidativa. Possui apenas uma etapa de degradação ocorrendo entre 203 a 252  $^\circ\text{C}$ , com 97 % de perda de massa. A maior velocidade de degradação ocorre na temperatura de 240  $^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.31.** Curva TG/DTG do estearato de etila (oxigênio).

A Figura 4.32 apresenta a curva TG/DTG do oleato de etila (C18:1) podendo-se observar um  $T_i = 195\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera oxidativa. Possui apenas uma etapa de degradação ocorrendo entre 195 a 265  $^\circ\text{C}$ , 97 % de perda de massa.

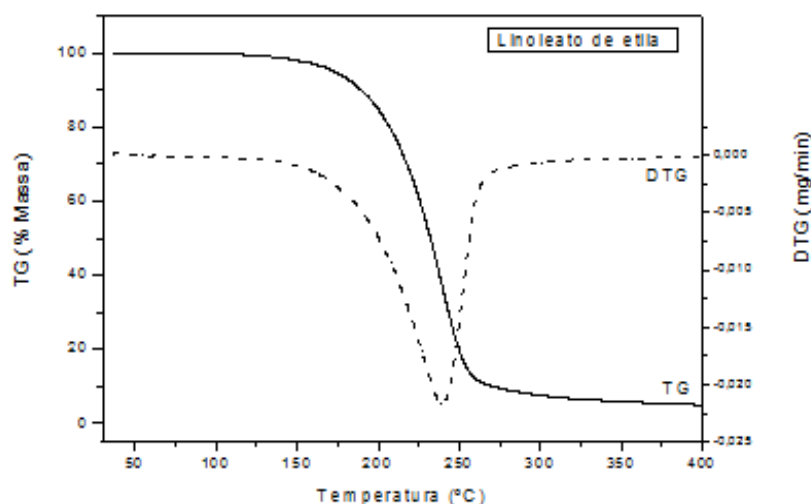


**Figura 4.32.** Curva TG/DTG do oleato de etila (oxigênio).

Nota-se que a temperatura de início de degradação ( $T_i = 195^\circ\text{C}$ ) do oleato de etila em atmosfera oxidativa é menor que quando em condições de atmosfera inerte ( $T_i = 201^\circ\text{C}$ ). Isso ocorre pois o oxigênio ataca a molécula preferencialmente na dupla ligação

facilitando a sua degradação.

A Figura 4.33 apresenta a curva TG/DTG do linoleato de etila (C18:2) podendo-se observar um  $T_i = 201$  °C em atmosfera oxidativa. Possui apenas uma etapa de degradação, a primeira ocorrendo entre 201 a 290 °C, com 95 % de perda de massa, sendo a maior velocidade de degradação ocorrendo na temperatura de 239 °C.



**Figura 4.33.** Curva TG/DTG do linoleato de etila (oxigênio).

A Tabela 16 mostra os dados das curvas TG/DTG dos ésteres etílicos estudados.

**Tabela 16** - Dados das curvas TG/DTG dos ésteres etílicos estudados em atmosfera de oxigênio.

<i>Éster etílico</i>	$\Delta m$ (%)	$dm$ (°C)	$T_i$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
Palmitato	99	231	192	192-231
Estearato	97	240	203	203-252
Oleato	97	227	195	195-265
Linoleato	95	239	201	201-290

Nota-se que o linoleato de etila possui a temperatura de início de degradação ( $T_i = 201$ °C) em atmosfera oxidativa, menor que quando em condições de atmosfera inerte ( $T_i = 206$ °C). Isso ocorre pela possibilidade de o oxigênio liberado no gás de purga reagir com a molécula de éster de cadeia insaturada nas duas duplas ligações facilitando a sua degradação. Ou seja, em condição oxidativa, o linoleato de etila apresenta menor

estabilidade à degradação devido à oxidação.

A Tabela 17 mostra a comparação dos ésteres etílicos em duas atmosferas distintas (nitrogênio e oxigênio).

**Tabela 17:** Comparação das temperaturas de início de volatilização ( $T_i$ ) dos ésteres etílicos estudados em distintas atmosferas (nitrogênio e oxigênio).

<i>Ésteres</i>	$T_i$ (°C)		$\Delta T_i$ (°C)
	<i>Nitrogênio</i>	<i>Oxigênio</i>	
Palmitato de etila (saturado)	194	192	2
Estearato de etila (saturado)	205	203	2
Oleato de etila (insaturado)	201	195	6
Linoleato de etila (insaturado)	206	201	5

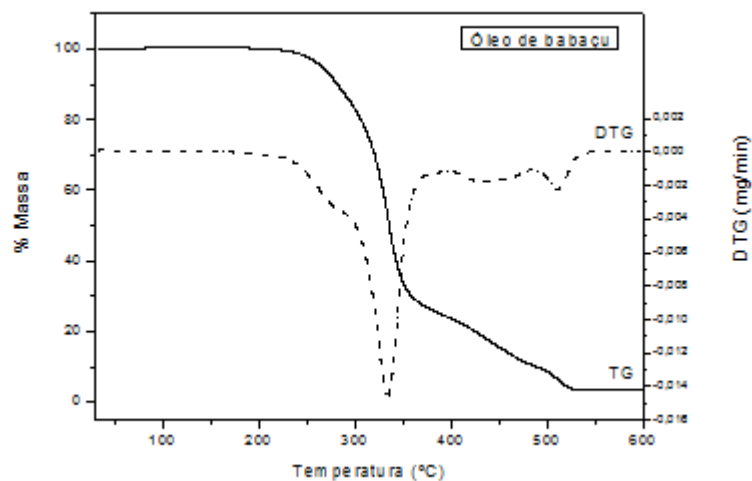
Nota-se que existe pouca diferença entre as temperaturas de início de degradação térmica ( $\Delta T_i = 2^\circ\text{C}$ ) dos ésteres saturados quando colocados em diferentes atmosferas (nitrogênio e oxigênio). Entre os ésteres insaturados, essa diferença se acentua ( $\Delta T_i = 6^\circ\text{C}$ ) para o oleato de etila e o linoleato de etila ( $\Delta T_i = 5^\circ\text{C}$ ), devido à facilidade que o oxigênio tem de reagir com as cadeias carbônicas desses ésteres devido à insaturações presentes.

#### 4.2.3 Termogravimetria do óleo, biodiesel de babaçu e diesel mineral em atmosfera de oxigênio

Foi obtida a curva TG/DTG para o óleo de babaçu (Figura 4.34) também nas mesmas condições de seu respectivo biodiesel. A curva TG/DTG do óleo de babaçu apresenta quatro etapas de decomposição termo-oxidativa. A primeira possui o  $T_i = 250^\circ\text{C}$ , ocorrendo no intervalo de 250 a 297 °C, com 16% de perda de massa, com temperatura de maior velocidade de degradação na temperatura de 280°C, referente a início da combustão do óleo de babaçu. A segunda etapa ocorre no intervalo de 297 °C a 395°C,



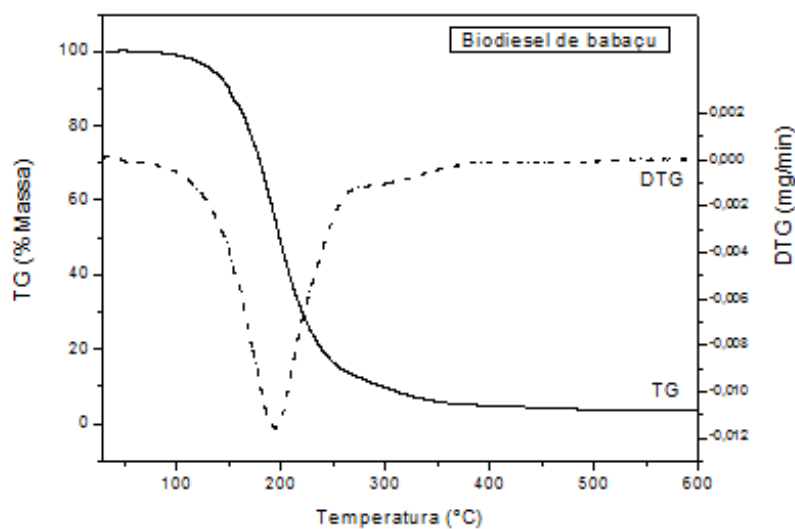
ocorrendo 59 % da perda de massa. A terceira etapa ocorre no intervalo de 395 a 465 °C, com 13% de perda de massa. A última etapa ocorre de 465 a 527°C, com 6% de perda de massa. Todas as etapas são referentes à combustão e degradação oxidativa das triglicérides do óleo de babaçu.



**Figura 4.34.** Curva TG/DTG do óleo de babaçu (oxigênio).

Óleos e gorduras são produtos susceptíveis ao processo de oxidação, devido à sua composição química. Entre os fatores que afetam ou catalisam a oxidação desses lipídios, os mais importantes são: presença de insaturação nos ácidos graxos, luz, temperatura, presença de pró-oxidantes (como metais e clorofila), enzimas, metaloproteínas, microrganismos e condições de armazenamento (NAWAR, 1985). O biodiesel é um combustível derivado de óleos e gorduras e, portanto, está sujeito à oxidação.

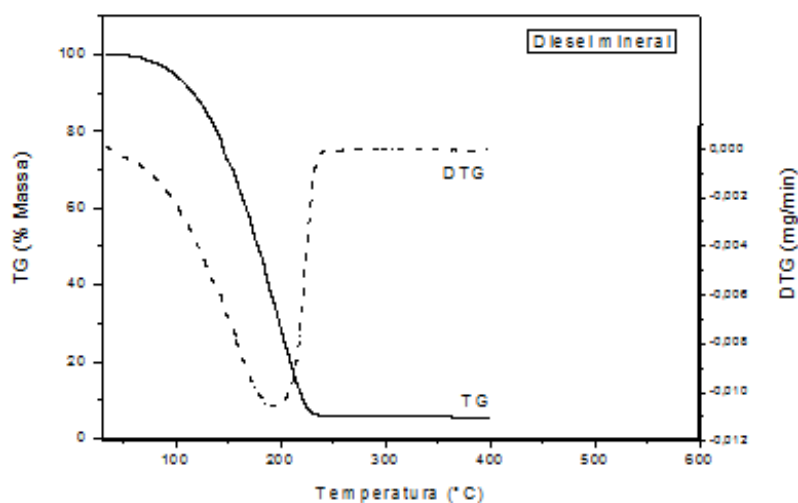
Pela curva TG/DTG do biodiesel de babaçu em atmosfera oxidativa (Figura4.35), verifica-se duas etapas de perda de massa.



**Figura 4.35.** Curva TG/DTG do biodiesel de babaçu (oxigênio).

A primeira etapa possui o  $T_i = 154\text{ }^\circ\text{C}$ , e ocorre no intervalo de temperatura de 154 a  $226\text{ }^\circ\text{C}$ , ocorrendo 96% de perda de massa. A maior velocidade de perda de massa ocorre a  $195\text{ }^\circ\text{C}$ . Essa etapa refere-se à volatilização dos ésteres etílicos na sua maioria o laurato de etila e ao início da combustão de ésteres etílicos em sua maioria os insaturados. A segunda etapa ocorre no intervalo de 226 a  $560\text{ }^\circ\text{C}$ , com 3% de perda de massa e refere-se ao término da combustão dos ésteres etílicos insaturados.

A Figura 4.36 mostra as curvas TG/DTG do diesel mineral em atmosfera de oxigênio.



**Figura 4.36.** Curva TG/DTG do diesel mineral (oxigênio).

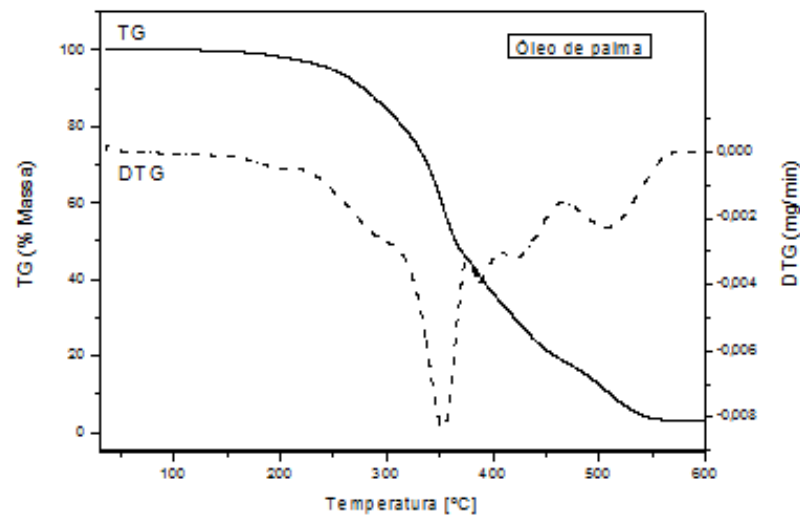
O diesel mineral apresenta apenas uma etapa de decomposição térmica no intervalo de temperatura de 129 a 240 °C, com 99% de perda de massa. A maior velocidade de degradação ocorre na temperatura de 198 °C. O diesel mineral possui menor estabilidade térmica ( $T_i= 129$  °C) em atmosfera de oxigênio do que em atmosfera de nitrogênio ( $T_i= 144$  °C).

**Tabela 18** - Dados das curvas TG/DTG do óleo, biodiesel de babaçu e diesel mineral em atmosfera de oxigênio. com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa ( $dm$ ), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ).

<i>Amostra</i>	$\Delta m$ (%)	$dm$ (°C)	<i>Tonset</i> (°C)	$\Delta T$ (°C)
Óleo de babaçu (4 etapas)	16	280	250	250-297
	59	334		297-395
	13	433		395-465
	6	511		465-527
Biodiesel de babaçu (2 etapas)	96	195	154	154-226
	3	340		226-560
Diesel mineral	99	198	129	129-240

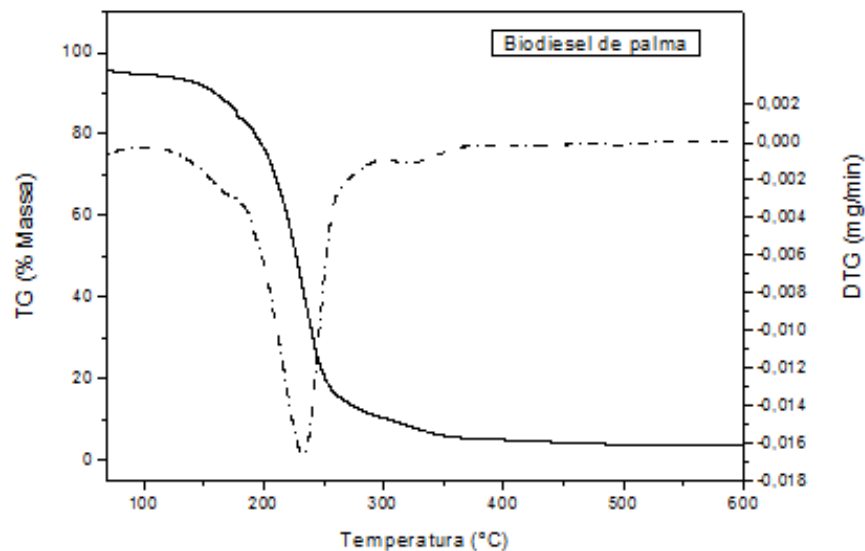
#### 4.2.4 Termogravimetria do óleo e biodiesel de palma em atmosfera de oxigênio

A Figura 4.37 apresenta a curva TG/DTG do Óleo de palma com seis etapas de degradação termo-oxidativa. A primeira etapa ocorre no intervalo de 179° a 218 °C, com 2% de perda de massa, refere-se ao início da combustão do óleo de palma. A segunda etapa ocorre no intervalo de 218 a 308 °C, com 16 % de perda de massa. A terceira ocorre no intervalo de 308 a 365°C, possuindo uma temperatura de maior velocidade de degradação em 353 °C, com 35 % de perda de massa. A quarta etapa ocorre no intervalo de 365 a 399 °C, com 10 % de perda de massa. A quinta etapa ocorre no intervalo de 399 a 444 °C, com 15 % de perda de massa. E a última etapa ocorre no intervalo de 444 a 538°C, com a temperatura de maior velocidade de perda de massa em 508 °C, com 15 % de perda de massa. Todas as etapas são referentes à combustão do óleo de palma.



**Figura 4.37.** Curva TG/DTG do óleo de palma (oxigênio).

O biodiesel de palma apresenta três etapas de decomposição mostradas pela curva TG/DTG (Figura 4.38). A primeira etapa possui o  $T_i = 144$  °C, e ocorre no intervalo de 144 a 193°C, com 19 % de perda de massa, referente à volatilização de ésteres etílicos em sua maioria o palmitato de etila e ao início da combustão dos ésteres etílicos na sua maioria os insaturados.



**Figura 4.38.** Curva TG/DTG do biodiesel de palma (oxigênio).

A segunda etapa ocorre no intervalo de 193 a 266 °C, com 66% de perda de massa. A terceira etapa ocorre no intervalo de 266 a 297 °C, ocorrendo 5 % de perda de massa. A quarta etapa ocorre no intervalo de temperatura de 297 a 391 °C, ocorrendo 5 % de perda

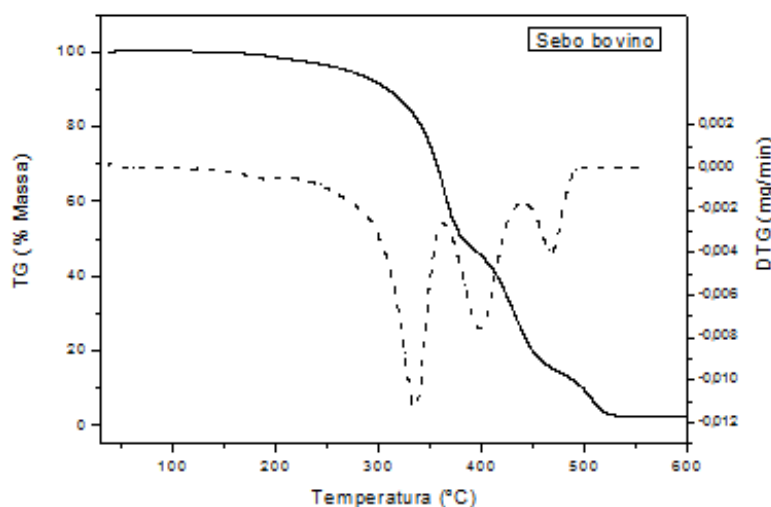
de massa. A segunda, terceira e quarta etapas referem-se à combustão de ésteres etílicos na sua maioria dos insaturados.

**Tabela 19** - Dados das curvas TG/DTG do óleo, biodiesel de palma e diesel mineral em atmosfera de oxigênio com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa ( $dm$ ), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ).

<i>Amostra</i>	$\Delta m$ (%)	$dm$ ( $^{\circ}C$ )	$T_i$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}C$ )
Óleo de palma (6 etapas)	2	210	179	179-218
	16	260		218-308
	13	353		308-365
	10	370		365-399
	15	401		399-444
	15	508		444-538
Biodiesel de palma (4 etapas)	19	168	144	144-193
	66	234		193-266
	5	281		266-297
	5	332		297-391
Diesel mineral	99	198	129	129-240

#### 4.2.5 Termogravimetria do biodiesel de sebo bovino e sebo bovino em atmosfera de oxigênio

O sebo bovino possui quatro etapas de degradação termo-oxidativa (Figura 4.39). A primeira etapa ocorre em um curto intervalo de temperatura de 167 $^{\circ}C$  a 224 $^{\circ}C$ , com o  $T_i$ = 167 $^{\circ}C$ , com 2% de perda de massa e sua temperatura de maior velocidade de degradação em 204 $^{\circ}C$ .

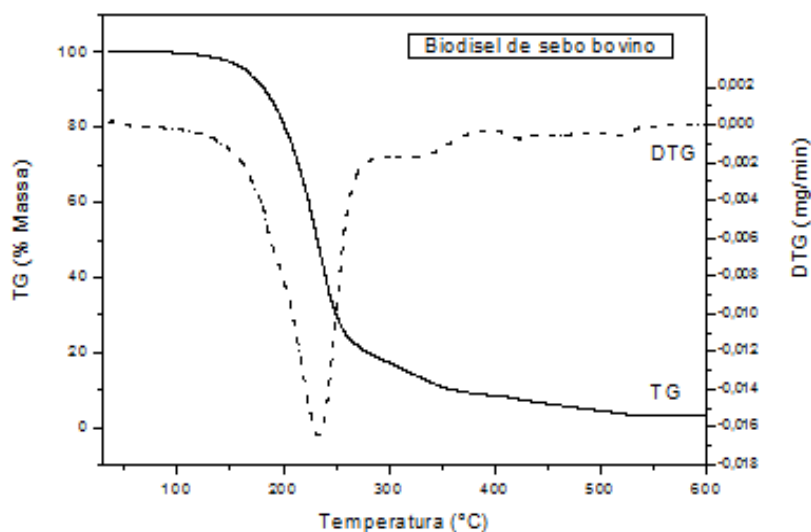


**Figura 4.39.** Curva TG/DTG do sebo bovino (oxigênio).

A segunda etapa ocorre no intervalo de 224 a 375 °C, com 50% de perda de massa. A terceira etapa ocorre no intervalo de 375 a 450 °C, com 33% de perda de massa. A quarta etapa ocorre no intervalo de 450 a 518 °C, com 11% de perda de massa. Todas as etapas são referentes à combustão do sebo bovino.

A Figura 4.40 apresenta a curva TG/DTG do biodiesel de sebo bovino com quatro etapas de degradação termo-oxidativa. A primeira etapa possui o  $T_i = 187$  °C, e ocorre no intervalo de 187 a 300°C, com a temperatura de maior velocidade de degradação em 233°C, com 83% de perda de massa referente à volatilização de ésteres etílicos saturados na sua maioria o palmitato de etila e o estearato de etila e o início da combustão de ésteres etílicos na sua maioria os insaturados. A segunda etapa ocorre no intervalo de 300 a 395 °C, com 7% de perda de massa. A terceira etapa ocorre no intervalo de 395 a 483 °C, com 3% de perda de massa. E a quarta etapa ocorre no intervalo de 483 a 569 °C, com 2% de perda de massa.

Essas etapas referem-se à combustão de ésteres etílicos na sua maioria o oleato de etila e ao resíduo de sebo bovino.

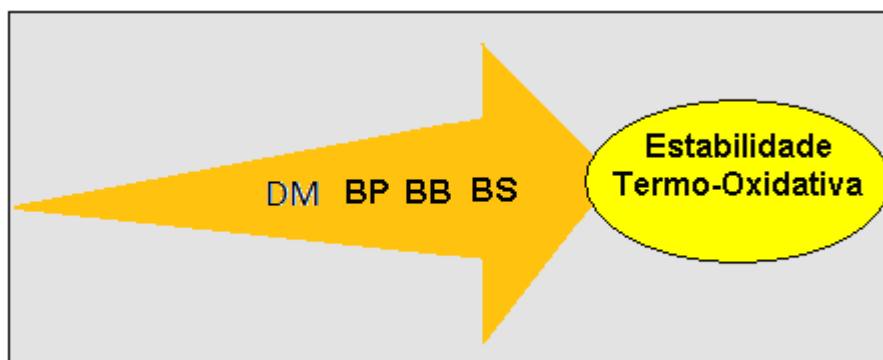


**Figura 4.40.** Curva TG/DTG do biodiesel de sebo bovino (oxigênio).

**Tabela 20** - Dados das curvas TG/DTG do sebo bovino, biodiesel de sebo bovino e diesel mineral em atmosfera de oxigênio. com a porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ), maior velocidade de perda de massa ( $dm$ ), temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) e intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ).

<i>Amostra</i>	$\Delta m$ (%)	$dm$ (°C)	$T_i$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
Sebo bovino (4 etapas)	2	204	167	167-224
	50	-	-	224-375
	33	-	-	375-450
	11	-	-	450-518
Biodiesel de sebo bovino (4 etapas)	83	233	187	187-300
	7	-	-	300-395
	3	-	-	395-483
	2	-	-	483-569
Diesel mineral	99	198	129	129-240

O biodiesel que apresenta a maior estabilidade termo-oxidativa é o biodiesel de sebo bovino ( $T_i = 187^\circ \text{C}$ ), seguido do biodiesel de palma ( $T_i = 154^\circ \text{C}$ ) e do biodiesel de babaçu ( $T_i = 144^\circ \text{C}$ ) (Figura 4.41).



**Figura 4.41.** Ordem Crescente de Estabilidade Termo-Oxidativa: Diesel mineral (DM), Biodiesel de palma (BP), Biodiesel de babaçu (BB), Biodiesel de sebo bovino (BS).

A Tabela 21 mostra a comparação da temperatura de início de volatilização ( $T_i$ ) em atmosfera de nitrogênio e de oxigênio.

**Tabela 21** - Comparação da temperatura de início de volatilização ( $T_i$ ) dos biodieseis em atmosfera de nitrogênio e oxigênio.

<i>Biodiesel</i>	$T_i$ em $^\circ\text{C}$ (Nitrogênio)	$T_i$ em $^\circ\text{C}$ (Oxigênio)
Biodiesel de babaçu	161	154
Biodiesel de palma	187	144
Biodiesel de sebo bovino	208	187
Diesel Mineral	144	129

Comparando o  $T_i$  (temperatura de início de volatilização) de cada um dos biodieseis em atmosfera de nitrogênio com o  $T_i$  obtido em atmosfera oxidativa, existe uma diminuição dessa temperatura devido à ação simultânea do oxigênio com o aumento programado de temperatura diminuindo assim a estabilidade do material à degradação.

A estabilidade oxidativa do biodiesel depende das proporções diferentes de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nos óleos e gorduras vegetais utilizados na transesterificação. Ácidos graxos saturados são mais estáveis que os insaturados, sendo que a presença de insaturações favorece processos oxidativos (KNOTHE, 2005).



Em atmosfera nitrogênio percebe-se que o biodiesel de babaçu apresenta a menor estabilidade à degradação ( $T_i = 161\text{ °C}$ ), seguido do biodiesel de palma ( $T_i = 187\text{ °C}$ ) e biodiesel de sebo bovino ( $T_i = 208\text{ °C}$ ).

Em atmosfera oxidativa percebe-se que o material com menor estabilidade à degradação é o biodiesel de palma ( $T_i = 144\text{ °C}$ ), seguido do biodiesel de babaçu ( $T_i = 154\text{ °C}$ ) e por último o biodiesel de sebo bovino ( $T_i = 187\text{ °C}$ ).

Isso mostra que o biodiesel de palma apresenta menor estabilidade termo-oxidativa que biodiesel de babaçu, provavelmente devido à maior porcentagem de ésteres insaturados, já que o óleo de palma apresenta 37% de ácido oléico (C18:1) e 10% de ácido linoleico (C18:2), totalizando 47% de ésteres insaturados, enquanto que o óleo de babaçu apresenta apenas 14% de ácido oléico e 2% de ácido linoléico (16% de ésteres insaturados).

O biodiesel de sebo bovino possui maior estabilidade termo-oxidativa, provavelmente porque a sua matéria-prima (sebo bovino) apresenta grande quantidade de ácidos graxos saturados, podendo conter até 37% de ácido palmítico (C16:0), e até 40% de ácido esteárico (C18:0), podendo totalizar quase 80% de ácidos graxos saturados, que quando convertidos em ésteres etílicos compõem um biodiesel com alta resistência a oxidação.

### **4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos ácidos graxos, ésteres etílicos, biodieseis e respectivas matérias-primas**

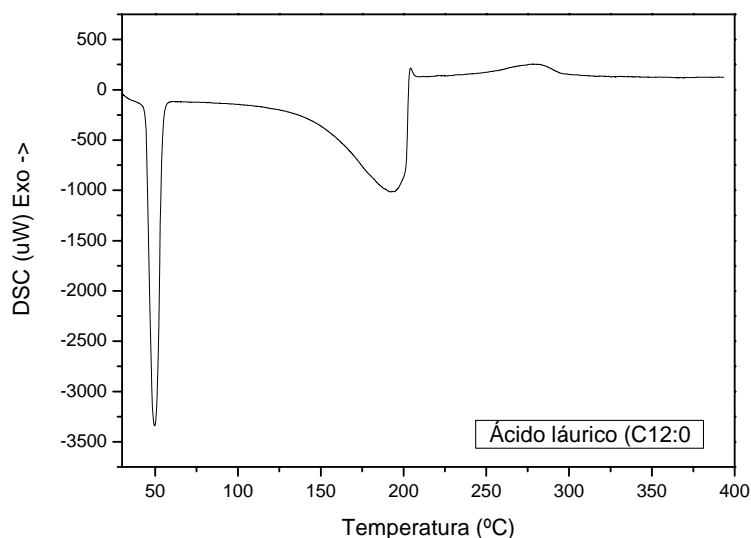
Foi utilizada a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para amostras dos biodieseis de babaçu, de palma e de sebo bovino e de suas respectivas matérias primas em atmosfera oxidativa de Oxigênio, com o intuito de analisar as diferenças de entalpias que podem ocorrer em cada etapa de degradação termo-oxidativa.

As análises foram feitas a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ °C min}^{-1}$  com o cadinho aberto para que a amostra tivesse contato com o oxigênio.

### 4.3.1 DSC dos ácidos graxos

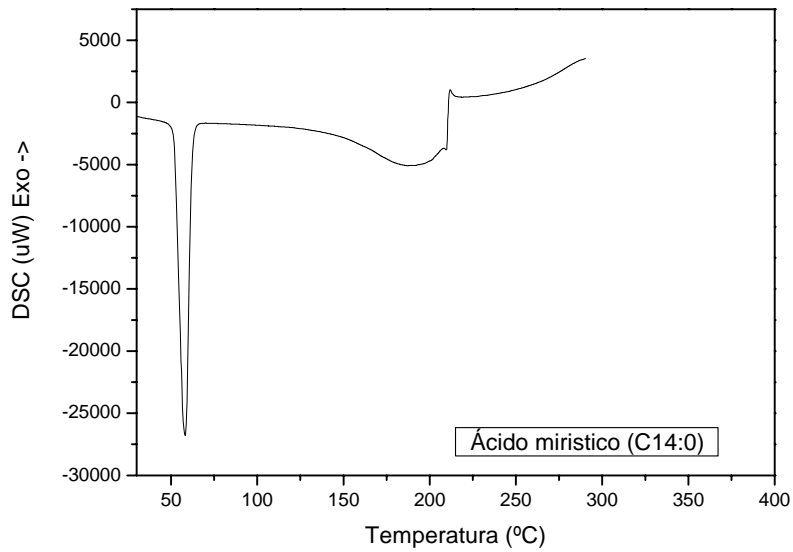
Para entender melhor as curvas dos óleos de babaçu, palma e sebo bovino foi realizada a análise DSC para os ácidos graxos saturados: Ácido láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0) e para os ácidos graxos insaturados: Ácido oléico (C18:1) e linoléico (C18:2).

A curva DSC do ácido láurico (Figura 4.42) apresenta duas reações endotérmicas. A primeira ocorre no intervalo de temperatura de 42 a 58 °C, com uma diferença de entalpia de  $\Delta H = +195,0 \text{ J g}^{-1}$ , referente à fusão do material que se encontra no estado sólido e cristalino a temperatura ambiente. A segunda reação ocorre no intervalo de 142 a 204 °C, com uma diferença de entalpia de  $\Delta H = +394,0 \text{ J g}^{-1}$ , referente à volatilização do material sem ter reagido com o oxigênio disponibilizado.



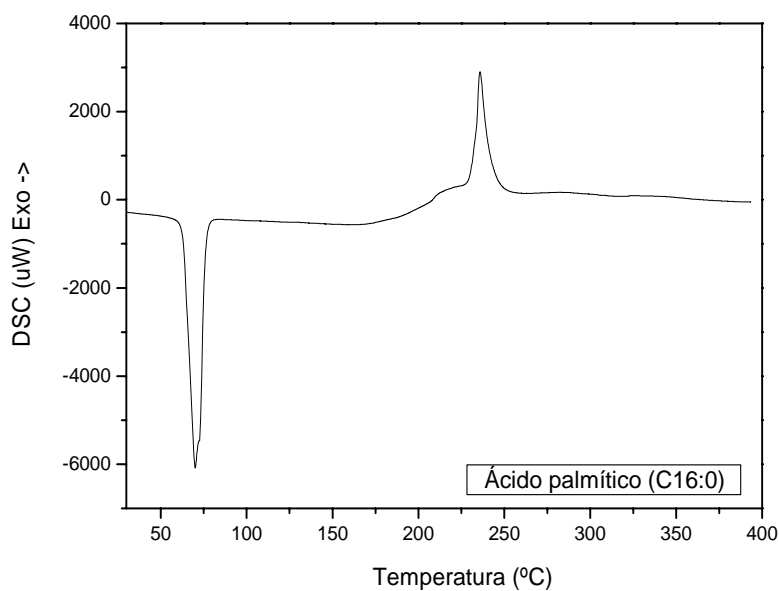
**Figura 4.42.** Curva DSC do ácido láurico.

A curva DSC do ácido mirístico (Figura 4.43) também apresenta duas reações endotérmicas. A primeira ocorre no intervalo de temperatura de 52 a 67 °C, com uma entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) de  $+188,0 \text{ J g}^{-1}$ . A segunda reação ocorre no intervalo de 143 a 211 °C, com uma entalpia de volatilização ( $\Delta H_v$ ) de  $+332,0 \text{ J g}^{-1}$ , referente à volatilização do material sem ter reagido com o oxigênio disponibilizado.



**Figura 4.43.** Curva DSC do ácido mirístico.

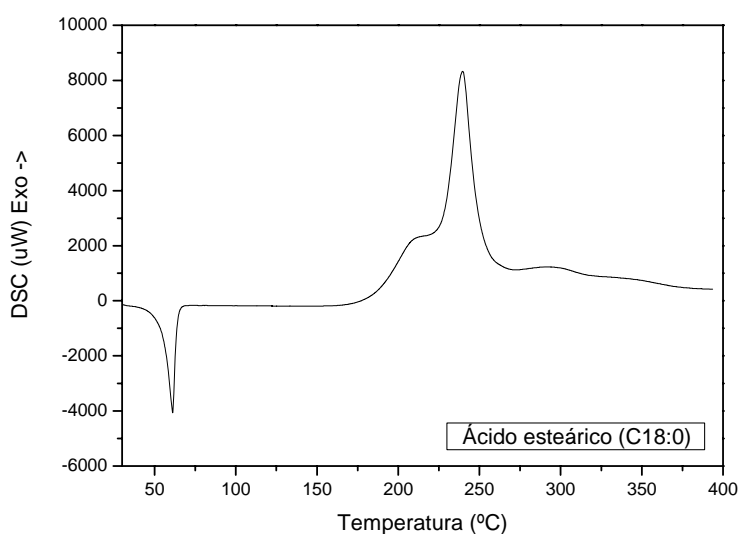
A curva DSC do ácido palmítico (Figura 4.44), diferentemente, apresenta uma reação endotérmica e uma reação exotérmica. A primeira ocorre no intervalo de temperatura de 61 a 78 °C, com a entalpia de fusão de  $\Delta H_f = +217,0 \text{ J g}^{-1}$ .



**Figura 4.44.** Curva DSC do ácido palmítico.

A segunda reação (exotérmica) ocorre no intervalo de 180 a 252 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-430,0 \text{ J g}^{-1}$ , mostrando que o material reagiu com o oxigênio.

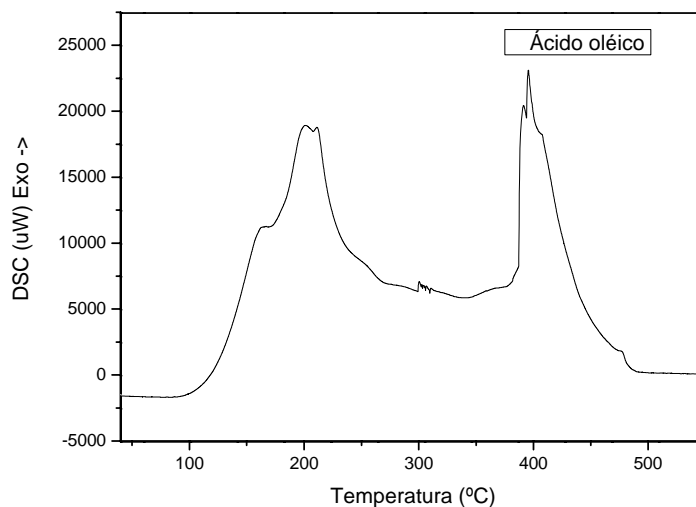
A curva DSC do ácido esteárico (Figura 4.45) apresenta uma reação endotérmica e uma reação exotérmica. A primeira ocorre no intervalo de temperatura de 52 a 67 °C, com a entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) igual a  $+169 \text{ J g}^{-1}$ . A segunda reação (exotérmica) ocorre no intervalo de 168 a 269 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-996 \text{ J.g}^{-1}$ .



**Figura 4.45.** Curva DSC do ácido esteárico.

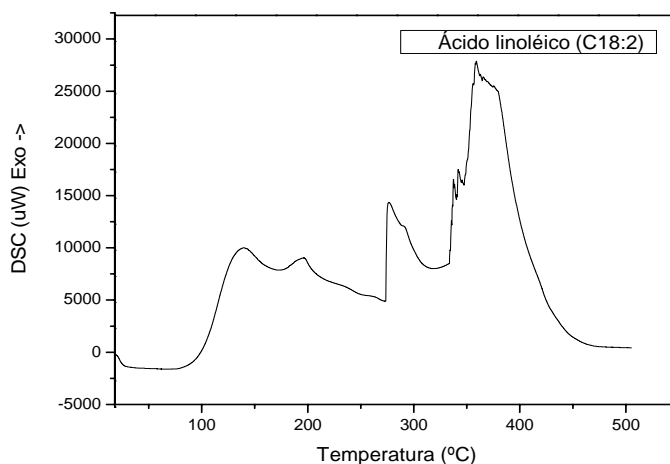
Nota-se que a reação exotérmica do ácido esteárico (C18:0) libera uma quantidade maior de calor ( $\Delta H_c = -1066,0 \text{ J g}^{-1}$ ) que a reação exotérmica do ácido palmítico (C16:0) que apresenta uma entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-430,0 \text{ J g}^{-1}$ . Isso ocorre porque a cadeia carbônica do ácido esteárico é maior, podendo assim, sofrer uma maior combustão nas mesmas condições experimentais.

A curva DSC do ácido oléico (C18:1) apresenta duas etapas de reações exotérmicas (Figura 4.46). A primeira etapa ocorre no intervalo de temperatura de 139 a 355 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-1238,0 \text{ J g}^{-1}$ . A segunda etapa ocorre de 355 a 493°C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) a  $-896,0 \text{ J g}^{-1}$ . A entalpia de combustão total ( $\Delta H_c$ ), no intervalo de temperatura de 139 a 493 °C é  $-3769,0 \text{ J g}^{-1}$ .



**Figura 4.46.** Curva DSC do ácido oléico.

A curva DSC do ácido linoléico (C18:2) apresenta três etapas de reações exotérmicas (Figura 4.47). A primeira etapa ocorre no intervalo de temperatura de 121 a 350 °C, com entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-1191,0 \text{ J g}^{-1}$ . A segunda etapa ocorre no intervalo de temperatura de 350 a 425 °C, com entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ )  $-304,0 \text{ J g}^{-1}$ , a terceira etapa ocorre no intervalo de temperatura de 425 a 493 °C, com entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-1669,0 \text{ J g}$ . Esse ácido graxo já se apresenta no estado líquido à temperatura ambiente (P.F=  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) não apresentando nenhuma reação endotérmica referente à fusão do material. A entalpia de combustão total ( $\Delta H$ ), no intervalo de temperatura de 121 a 493 °C é  $-5620,0 \text{ J g}^{-1}$ .



**Figura 4.47.** Curva DSC do ácido linoléico.

Nota-se que a entalpia total de combustão do ácido linoléico ( $\Delta H_c = -5620,0 \text{ J g}^{-1}$ ) é maior que a do ácido oléico ( $\Delta H_c = -3769,0 \text{ J g}^{-1}$ ), devido á dupla insaturação facilitar o ataque do oxigênio na cadeia carbônica.

**Tabela 22** - Dados da curva DSC dos ácidos graxos estudados em atmosfera de oxigênio com o intervalo de cada reação ( $\Delta T$ ), valor da entalpia de reação ( $\Delta H$ ) e o evento que ocorre.

<i>Ácido graxo</i>	<i><math>\Delta T</math> (°C)</i>	<i><math>\Delta H</math> (J g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Evento</i>
Ác. láurico	42-58 142-204	(ENDO) +195,0 (ENDO) +280	Fusão Volatilização
Ác. mirístico	52-67 143-211	(ENDO) +188,0 (ENDO) +253	Fusão Volatilização
Ác. palmítico	61-78 180-252	(ENDO) +217,0 (EXO) -391,0	Fusão Combustão
Ác. esteárico	52-67 168-269	(ENDO) +169,0 (EXO) -996,0	Fusão Combustão
Ác. Oléico	139- 355 355- 493	(EXO) -1238,0 (EXO) - 896,0	Combustão Combustão
Ác. linoléico	121-355 350-425 425-493	(EXO) -1191,0 (EXO) -304,0 (EXO) -1669,0	Combustão Combustão Combustão

Nota-se que a partir do ácido palmítico (C16:0), ácido graxo de cadeia longa, começa a ocorrer a combustão em presença de oxigênio. E, ainda, quanto maior a cadeia carbônica, maior a entalpia de combustão. Nota-se que o ácido esteárico (C18:0) possui maior entalpia de combustão ( $\Delta H_c = -996,0 \text{ J g}^{-1}$ ) que o ácido palmítico (C16:0) ( $\Delta H_c = -$

391,0 J g<sup>-1</sup>). Além disso, para os ácidos graxos com o mesmo tamanho de cadeia carbônica, terá maior entalpia de combustão quanto maior a presença de insaturações. Nota-se que dentre os ácidos graxos esteárico (C18:0), oléico (C18:1) e linoléico (C18:2), aquele que possui maior entalpia de combustão é o ácido linoléico ( $\Delta H_c = -5620,0 \text{ J g}^{-1}$ ), que apresenta duas insaturações, seguido do ácido oléico ( $\Delta H_c = -3769,0$ ), que apresenta uma insaturação e por último o ácido esteárico ( $\Delta H_c = -996,0$ ), que não apresenta insaturações.

Os ácidos graxos saturados (todos se encontravam no estado sólido e cristalino) apresentaram um pico endotérmico referente à fusão do ácido graxo. A Tabela 23 mostra a comparação das temperaturas de fusão e entalpias de fusão verificados nas curvas DSC (dado experimental) com as temperaturas de fusão obtidas na literatura.

**Tabela 23** - Comparação da temperatura de fusão ( $T_f$ ) com o ponto de fusão (P.F.) e comparação das diferenças de entalpias de fusão obtidas experimentalmente ( $\Delta H_{f_{exp}}$ ) e obtidos da literatura ( $\Delta H_{f_{lit}}$ ) (BAILEY, 1976).

<i>Ácidos graxos saturados</i>	<i>T<sub>f</sub> (°C)</i>	<i>P.F. (°C)</i>	<i><math>\Delta H_{f_{exp}} (J.g^{-1})</math></i>	<i><math>\Delta H_{f_{lit}} (J.g^{-1})</math></i>
Ác. láurico (C12:0)	42	42	195	179
Ác. mirístico (C14:0)	52	54	188	190
Ác. palmítico (C16:0)	61	63	217	183
Ác. esteárico (C18:0)	52	70	169	196

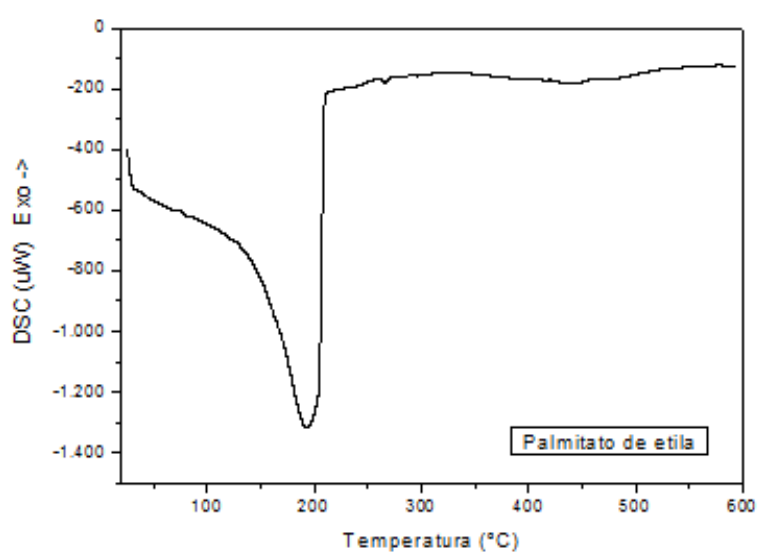
#### 4.3.2 DSC dos Ésteres Etilicos

Para entender melhor as curvas TG/DTG e DSC dos biodieseis em atmosfera oxidativa, é importante estudar as curvas DSC dos ésteres puros para verificar o seu comportamento sob aquecimento programado em atmosfera de oxigênio. Assim para cada pico endotérmico ou exotérmico do biodiesel é possível identificar quais ésteres estão envolvidos nessas etapas.

Sabe-se que tanto os ácidos graxos saturados, quanto seus respectivos ésteres dificilmente são oxidados pela presença de oxigênio. Já os ácidos graxos insaturados e seus

respectivos ésteres, são facilmente oxidados uma vez que o oxigênio ataca a cadeia carbônica preferencialmente na dupla ligação da cadeia carbônica insaturada.

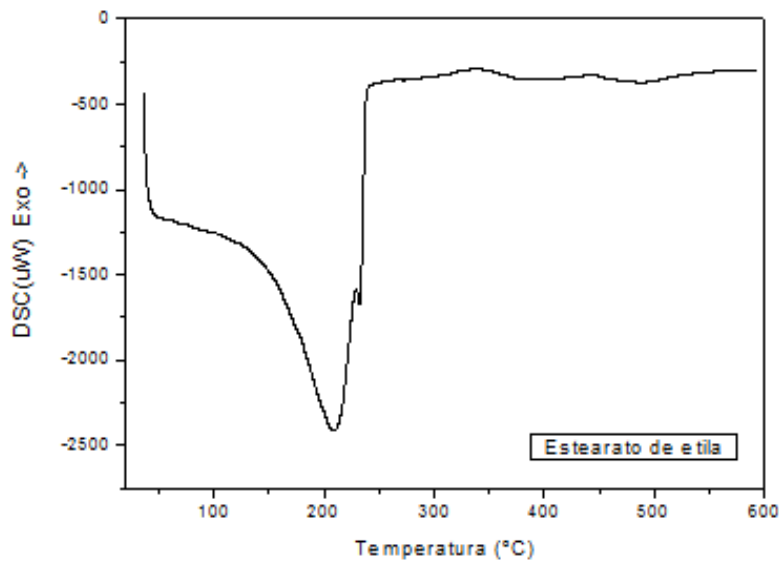
A curva DSC do palmitato de etila apresenta apenas uma reação endotérmica no intervalo de temperatura de 74 a 219 °C (Figura 4.48), referente à volatilização do material sem ter reagido com o oxigênio disponibilizado (atmosfera oxidativa). A reação endotérmica em atmosfera oxidativa é justificada pela natureza saturada do éster palmitato de etila oriunda do ácido palmítico (C16:0). O valor da entalpia de volatilização ( $\Delta H_v$ ) é igual a +323,0 J g<sup>-1</sup>.



**Figura 4.48.** Curva DSC do palmitato de etila (oxigênio).

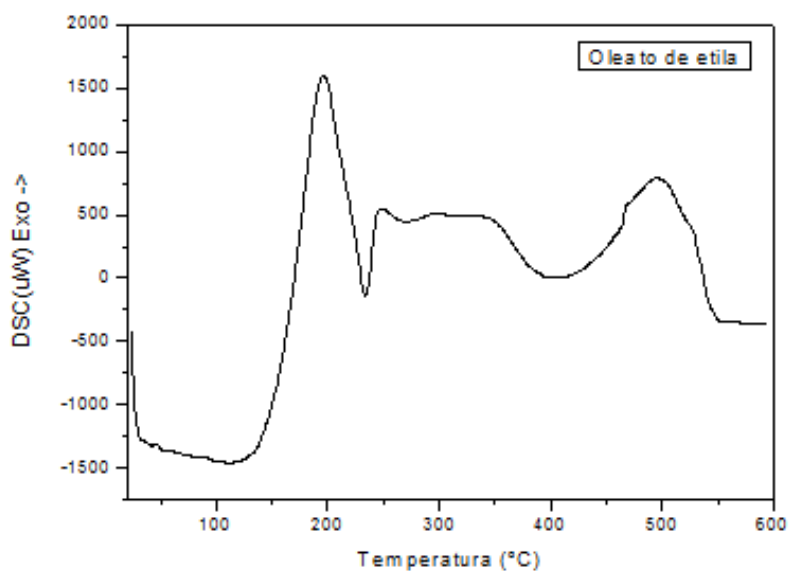
A curva DSC do estearato de etila apresenta uma reação endotérmica no intervalo de temperatura de 104 a 229 °C (Figura 4.49), referente à volatilização do material sem ter reagido com o oxigênio disponibilizado. Isso se justifica pela natureza saturada do estearato de etila oriunda do ácido graxo esteárico (C18:0) possuindo o mesmo comportamento endotérmico que o palmitato de etila. O estearato de etila apresenta a entalpia de volatilização ( $H_v$ ) igual a +262,0 J g<sup>-1</sup>.





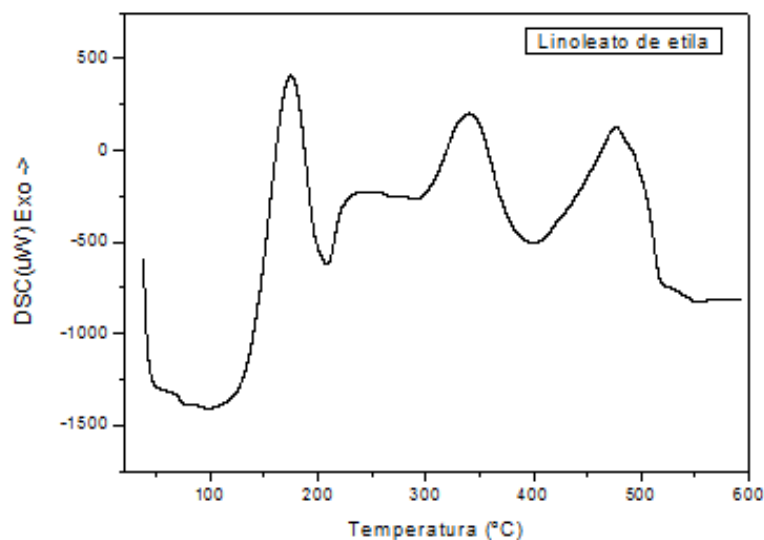
**Figura 4.49.** Curva DSC do estearato de etila (oxigênio).

A Figura 4.50 apresenta a curva DSC do oleato de etila, apresentando três picos exotérmicos no intervalo de temperatura de 144 °C a 549 °C. Isso ocorre devido à insaturação presente no oleato de etila cuja matéria prima é o ácido oléico (C18:1). O oxigênio então sob a influência do aquecimento programado oxida a amostra liberando calor. A entalpia de combustão total do oleato de etila é  $\Delta H_c = -1180 \text{ J.g}^{-1}$ .



**Figura 4.50.** Curva DSC do oleato de etila (oxigênio).

A Figura 4.51 apresenta a curva DSC do linoleato de etila, apresentando três picos exotérmicos no intervalo de temperatura de 122 °C a 549 °C. Isso ocorre devido à dupla insaturação do linoleato de etila (C18:2), que possui duas insaturações na cadeia carbônica. O oxigênio então sob a influência do aquecimento programado oxida a amostra liberando energia até altas temperaturas. A entalpia de combustão total do linoleato de etila é  $\Delta H_c = -2417,0 \text{ J.g}^{-1}$ .



**Figura 4.51.** Curva DSC do linoleato de etila (oxigênio).

Nota-se que o  $T_i = 144^\circ\text{C}$  do linoleato de etila é menor que o do oleato de etila ( $T_i = 122^\circ\text{C}$ ), já que apresenta uma insaturação a mais que o oleato de etila sofrendo um ataque mais intenso do oxigênio em sua cadeia carbônica (Tabela 14).

**Tabela 24:** Dados das curvas DSC dos ésteres etílicos estudados com o intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ) e respectiva entalpia de reação ( $\Delta H$ ).

<i>Éster</i>	$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )
Palmitato de etila	74-219	+323,0
Estearato de etila	104-229	+262,0
Oleato de etila	144-549	-1180,0
Linoleato de etila	122-549	-2417,0

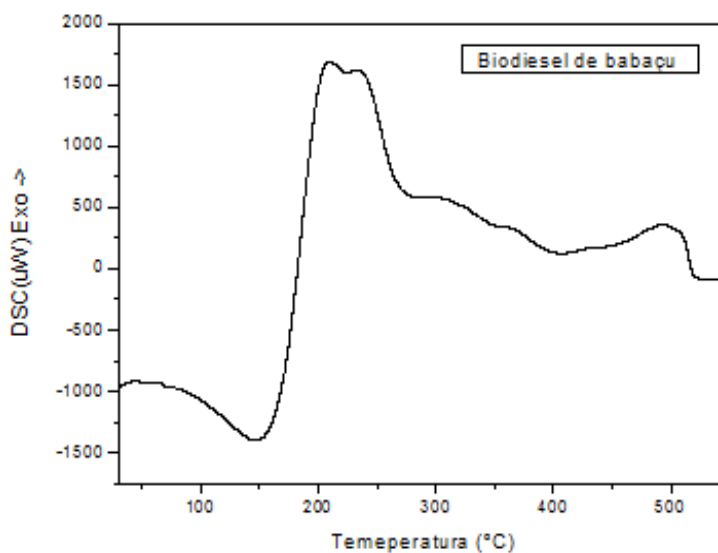
Observa-se que os ésteres saturados (palmitato de etila e estearato de etila) apresentam uma etapa de reação endotérmica, já que não houve reação com o oxigênio. Assim espera-se que os biodieseis que apresentarem grande porcentagem de ésteres saturados apresentem picos endotérmicos no início da curva DSC referentes à volatilização dos ésteres saturados.

Em relação aos ésteres insaturados, verificam-se apenas reações exotérmicas devido à combustão do material. O oleato de etila que apresenta uma dupla ligação apresenta a entalpia de combustão total ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-1180,0 \text{ J g}^{-1}$  e o linoleato de etila também com o mesmo tamanho de cadeia, porém com duas duplas ligações, apresenta uma entalpia de combustão total ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-2417,0 \text{ J g}^{-1}$ .

Espera-se um perfil das curvas DSC dos biodieseis com um primeiro pico endotérmico referente à volatilização de ésteres saturados seguido de picos exotérmicos referente à combustão dos ésteres insaturados.

#### 4.3.3 Curva DSC do biodiesel, óleo de babaçu e diesel mineral

O biodiesel de babaçu apresenta uma etapa de reação endotérmica e quatro etapas de reações exotérmicas (Figura 4.52).



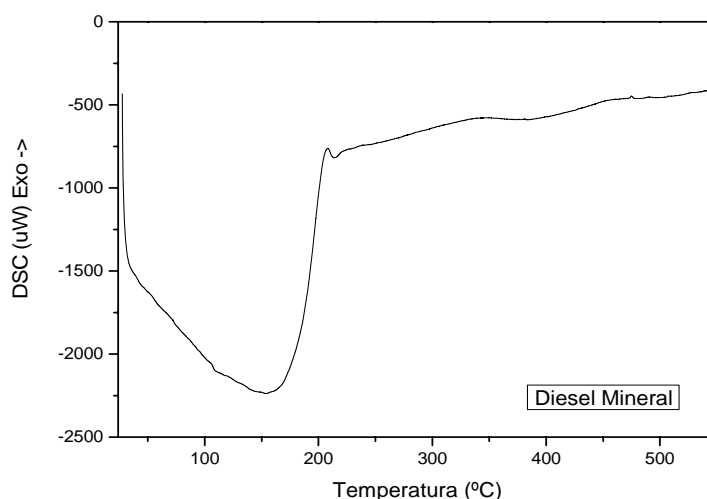
**Figura 4.52** Curva DSC do biodiesel de babaçu (oxigênio).

A primeira etapa (endotérmica) possui o ocorre no intervalo de temperatura de 86 a 158°C, correspondente à volatilização de ésteres principalmente o laurato de etila (éster saturado), que é constituinte majoritário do biodiesel do babaçu já que o óleo de babaçu apresenta 44 % de ácido láurico. A primeira etapa tem a entalpia de volatilização ( $\Delta H_v$ ) igual +48,0 J g<sup>-1</sup>.

O segundo pico é exotérmico, ocorrendo no intervalo de temperatura de 158 a 282°C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a -416,0 J g<sup>-1</sup>. A terceira etapa ocorre no intervalo de 282 a 350 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a -12,4 J g<sup>-1</sup>. A quarta etapa ocorre no intervalo de 350 °C a 393 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a -24,2 J g<sup>-1</sup>. E o quinto pico (exotérmico), ocorre no intervalo de 393 a 492 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a -95,2 J.g<sup>-1</sup>

Os quatros picos exotérmicos, que ocorrem no intervalo de temperatura de 158 a 492 °C, referem-se à combustão na maioria de ésteres insaturados com a entalpia de combustão total ( $\Delta H_c$ ) é igual a -1326,0 J g<sup>-1</sup>.

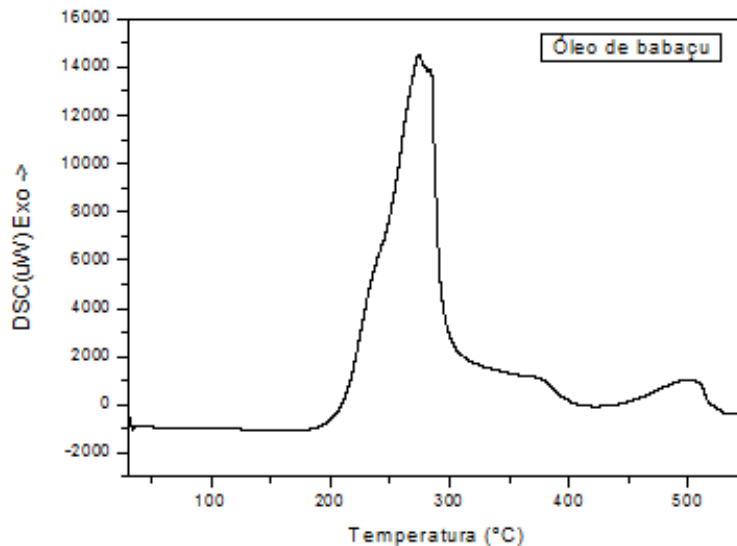
A análise DSC do diesel mineral (Figura 5.53) também foi realizada, obtendo-se uma curva com uma única etapa de reação endotérmica referente à volatilização do diesel mineral. O oxigênio não reagiu com o diesel. Essa etapa ocorre no intervalo de temperatura de 33 a 207°C, e o valor da entalpia de volatilização ( $\Delta H_v$ ) é +245 J g<sup>-1</sup>.



**Figura 4.53.** Curva DSC do diesel mineral (oxigênio).

A curva DSC do diesel mineral mostra que nessas condições (análise DSC em atmosfera de oxigênio) esse combustível não entra em combustão. Portanto, não se realizou a análise comparativa do diesel mineral com os biodieseis estudados.

O óleo de babaçu possui três picos exotérmicos (Figura 4.54) referentes à combustão dos triglicerídeos constituintes desse óleo.



**Figura 4.54:** Curva DSC do óleo de babaçu (oxigênio).

O primeiro pico exotérmico ocorre no intervalo de 201 a 351 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-2826,0 \text{ J g}^{-1}$ . O segundo pico ocorre entre 351 a 408°C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-117,0 \text{ J g}^{-1}$ . O terceiro pico ocorre no intervalo de temperatura de 408 a 493 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-698,0 \text{ J g}^{-1}$ . A entalpia de combustão total ( $\Delta H_c$ ) do óleo de babaçu no intervalo de 201 a 493 °C é igual a  $-5446,0 \text{ J g}^{-1}$ .

A Tabela 25 mostra os dados das curvas DSC do biodiesel e óleo de babaçu. Nota-se que o biodiesel apresenta um primeiro pico exotérmico ( $\Delta T= 86\text{-}158 \text{ }^\circ\text{C}$ ) característico de volatilização de ésteres saturados que não sofreram o ataque do oxigênio.

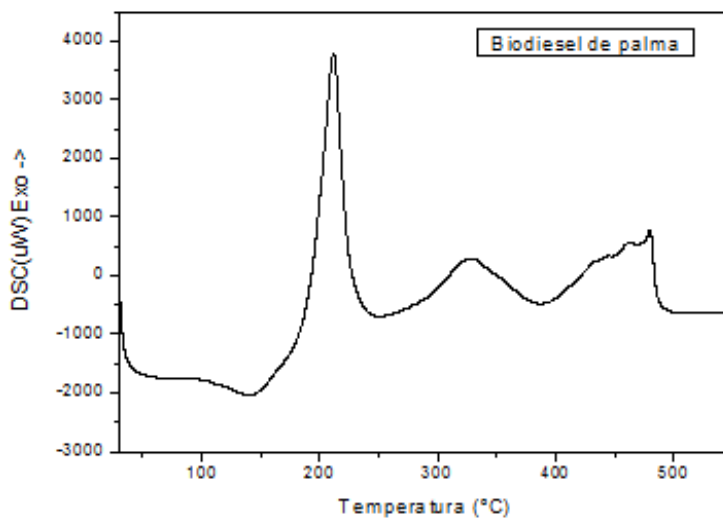
A curva TG babaçu mostra que o início de volatilização é na temperatura ( $T_i$ ) de 154 °C, ou seja, a partir dessa temperatura o biodiesel começa a perder massa por volatilização e se inicia a combustão dos ésteres insaturados.

**Tabela 25:** Dados da curva DSC do biodiesel e óleo de babaçu com o intervalo de cada etapa ( $\Delta T$ ) e a respectiva entalpia da reação ( $\Delta H$ ).

<i>Amostra</i>	$\Delta T$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta H$ ( $J g^{-1}$ )
Biodiesel de babaçu (5 etapas)	86-158	+48,0
	158-282	-416,0
	282-350	-12,4
	350-393	-12,2
	393-492	-95,2
Óleo de babaçu (3 etapas)	201-351	-2826,0
	351-408	-117,0
	408-493	-698,0

#### 4.3.4 Curva DSC do biodiesel e óleo de palma

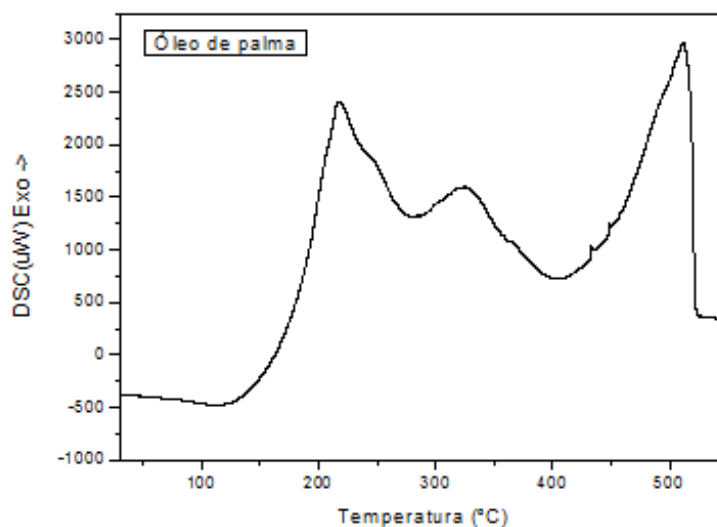
Pela Figura 4.55 pode-se observar que o biodiesel de palma apresenta um pico endotérmico e três picos exotérmicos. O primeiro pico ocorre no intervalo de temperatura de 113 a 185 $^{\circ}C$ , com a entalpia de volatilização ( $\Delta H_v$ ) igual a +88,6  $J g^{-1}$ , referente principalmente ao palmitato de etila, já que o óleo de palma é composto de 46% de ácido palmítico. O segundo pico ocorre no intervalo de temperatura de 185 a 252  $^{\circ}C$ , com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a -271,0  $J g^{-1}$ , correspondente ao início de combustão de ésteres etílicos insaturados na maioria.



**Figura 4.55.** Curva DSC do biodiesel de palma (oxigênio).

O terceiro pico ocorre no intervalo de temperatura de 252 a 384 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-155,0 \text{ J g}^{-1}$  e o quarto pico (exotérmico) ocorre no intervalo de 384 a 492 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-436,0 \text{ J g}^{-1}$ . Os três últimos picos exotérmicos, que ocorrem no intervalo de temperatura de 113 a 492 °C, referem-se à combustão na maioria de ésteres insaturados com a entalpia de combustão total ( $\Delta H_c$ ) é igual a  $-1003,0 \text{ J g}^{-1}$ .

A Figura 4.56 apresenta a curva DSC do óleo de palma com três picos exotérmicos referentes à combustão dos triglicerídeos constituintes desse óleo. O primeiro pico ocorre no intervalo de 172 a 282 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-285,0 \text{ J g}^{-1}$ . A segunda etapa ocorre entre 282 a 405 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-56,6 \text{ J g}^{-1}$ . A terceira etapa ocorre entre 405 a 525 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-587,0 \text{ J g}^{-1}$ . Todos os picos exotérmicos referem-se à combustão do óleo de palma, ocorrendo no intervalo de temperatura de 172 a 525, com a entalpia de combustão total ( $\Delta H_c$ ) igual a  $-6667,0 \text{ J g}^{-1}$ .



**Figura 4.56.** Curva DSC do óleo de palma (oxigênio)

O mesmo comportamento é verificado na curva DSC do biodiesel de palma, ou seja, o primeiro pico endotérmico ( $\Delta T = 113$  a  $185$  °C) é referente à volatilização de ésteres saturados, na maioria palmitato de etila. Os picos seguintes são reações exotérmicas de combustão de ésteres insaturados.

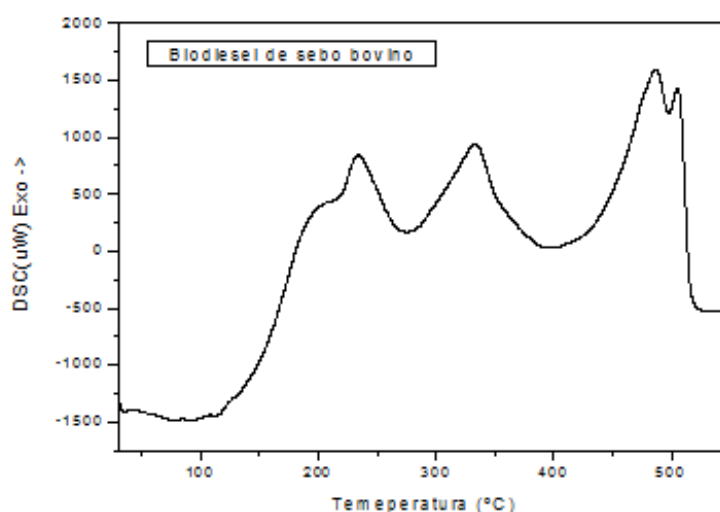
**Tabela 26:** Dados da curva DSC do biodiesel e óleo de palma com o intervalo de cada etapa ( $\Delta T$ ) e a respectiva entalpia da reação ( $\Delta H$ ).

<i>Amostra</i>	$\Delta T$ (°C)	$\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )
Biodiesel de palma (4 etapas)	113-185	+88,6
	185-252	-271,0
	252-384	-155,0
	384-492	-436,0
Óleo de palma (3 etapas)	172-282	-285,0
	282-405	-56,0
	405-525	-587,0



#### 4.3.5 Curva DSC do biodiesel de sebo bovino e sebo bovino

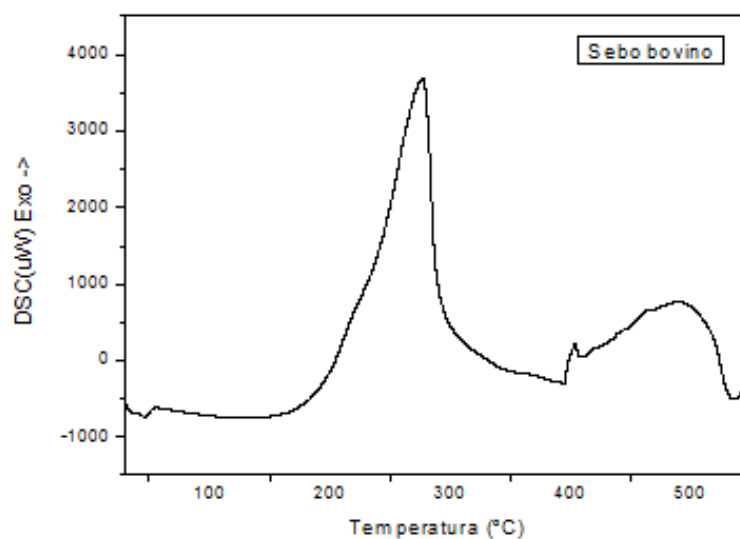
A Figura 4.57 do biodiesel de sebo bovino apresenta quatro etapas de decomposição mostradas pela curva TG. A primeira etapa apresenta uma diferença de entalpia de natureza endotérmica e não possui um pico bem definido, ocorre no intervalo de 40 a 150 °C, com a entalpia de volatilização ( $\Delta H_v$ ) igual a + 27,6 J g<sup>-1</sup>.



**Figura 4.57.** Curva DSC do biodiesel de sebo bovino (oxigênio).

O segundo pico indica uma reação exotérmica no intervalo de 150 a 275 °C, referente ao início da combustão de ésteres etílicos em sua maioria os ésteres insaturados, com entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) -356,0 J g<sup>-1</sup>. O segundo pico exotérmico ocorre no intervalo de 275 a 400 °C, com entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a -350,0 J g<sup>-1</sup>. O terceiro pico exotérmico ocorre no intervalo de 400 a 527°C, com entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a -366,0 J.g<sup>-1</sup>. Os três picos exotérmicos, que ocorrem no intervalo de temperatura de 150 a 527 °C são referentes à combustão de ésteres etílicos em sua maioria os ésteres insaturados, com a entalpia total de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a -1673,0 J g<sup>-1</sup>.

O sebo bovino possui dois picos exotérmicos referentes à combustão dos triglicerídeos constituintes desse lipídeo (Figura 4.58). O primeiro pico ocorre no intervalo de temperatura de 187 a 390 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a -1791,0 J g<sup>-1</sup>. A segunda etapa ocorre entre 390 a 530 °C, com a entalpia de combustão ( $\Delta H_c$ ) igual a -318,0 J g<sup>-1</sup>. As duas etapas são referentes à combustão do sebo bovino, ocorrendo no intervalo de temperatura de 187 a 530 °C, com o  $\Delta H_c = -3778,0$  J g<sup>-1</sup>.



**Figura 4.58.** Curva DSC do sebo bovino (oxigênio).

Nota-se que todas as matérias-primas estudadas (óleo de babaçu, palma e sebo bovino), apresentam apenas combustão do material verificados nas curvas DSC. A molécula de triglicerídeo é grande, e nessas condições de experimento sofrem o ataque do oxigênio.

**Tabela 27:** Dados da curva DSC do biodiesel de sebo bovino e sebo bovino com o intervalo de temperatura de cada etapa ( $\Delta T$ ) e a respectiva entalpia de reação ( $\Delta H$ ).

<i>Amostra</i>	$\Delta T$ (°C)	$\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )
Biodiesel de sebo (4 etapas)	40-150	+27,6
	150-275	-356,0
	275-400	-350,0
	400-527	-366,0
Sebo bovino (2 etapas)	187-390	-1791,0
	390-530	-318,0

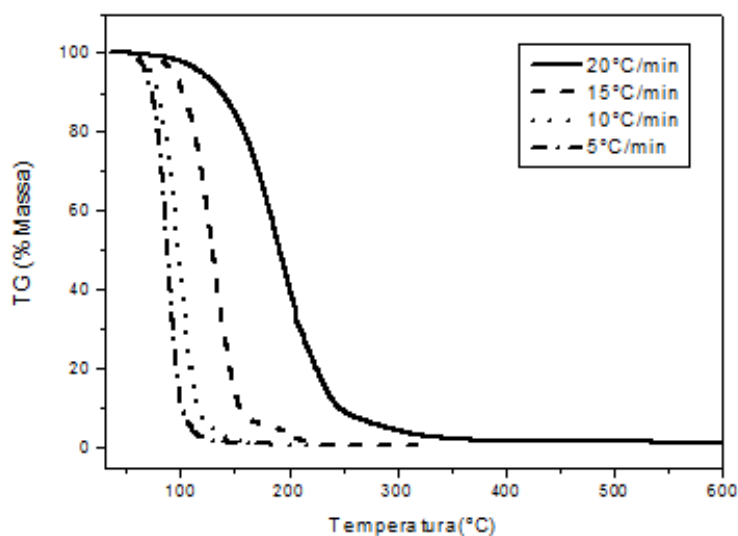
#### 4.4 Estudo Cinético da Decomposição Térmica em Atmosfera Inerte (Nitrogênio) do Biodiesel de babaçu, palma e sebo bovino e suas respectivas matérias primas pelo Modelo de Ozawa utilizando curvas TG

O modelo Ozawa necessita de no mínimo três curvas TG e no máximo 12 curvas para a realização dos cálculos e obtenção dos três parâmetros cinéticos referentes à degradação da amostra.

##### 4.4.1 - Cinética da decomposição térmica do biodiesel de babaçu e de sua matéria-prima

Para o estudo cinético do biodiesel de babaçu foram utilizados quatro diferentes curvas TG com diferentes taxas de aquecimento, a saber: 5, 10, 15 e 20°C min<sup>-1</sup>.

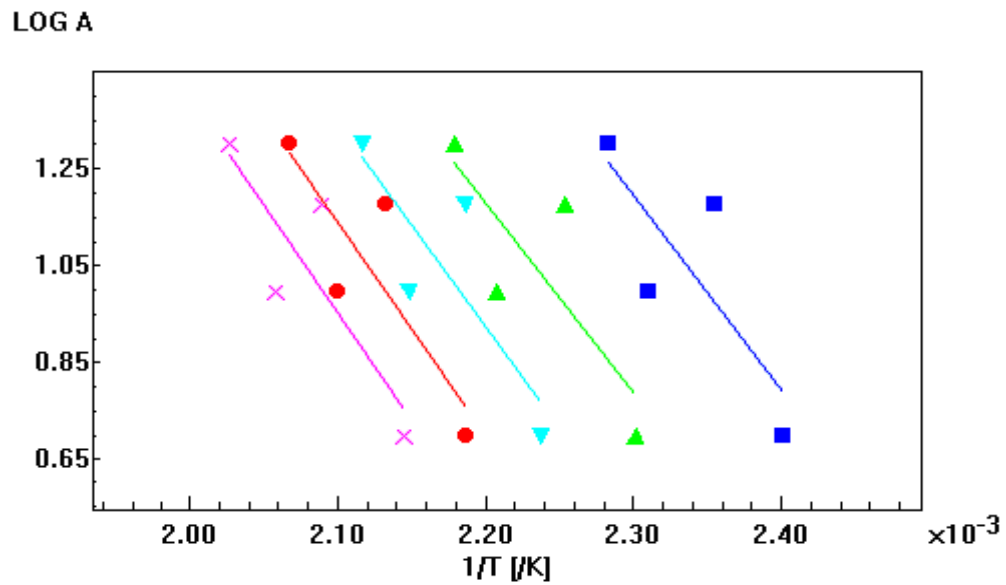
A Figura 4.59 mostra as quatro curvas TG utilizadas para o biodiesel de babaçu, referentes às quatro diferentes taxas de aquecimento.



**Figura 4.59:** Curvas TG do biodiesel de babaçu em quatro diferentes taxas de aquecimento.

O intervalo de temperatura utilizado como referência para o estudo cinético é 161 a 327 °C, referente à primeira etapa de degradação térmica. Depois se escolheu o intervalo de 90 a 40% de fração mássica para todas as curvas.

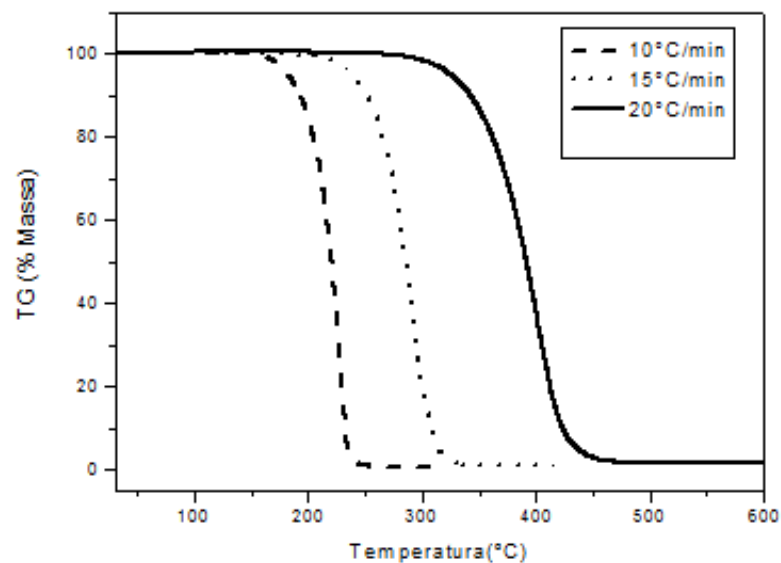
A Figura 4.60 representa o gráfico Ozawa para o biodiesel de babaçu.



**Figura 4.60:** Gráfico Ozawa do biodiesel de babaçu.

A partir das quatro curvas, determina-se a cinética de decomposição térmica do biodiesel de babaçu, pelo modelo de Ozawa. O valor da energia de ativação é  $E= 76,37$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a ordem da reação  $n=1,4$  e o valor do fator pré-Exponencial encontrado  $A= 1,087\times 10^8 \text{min}^{-1}$ .

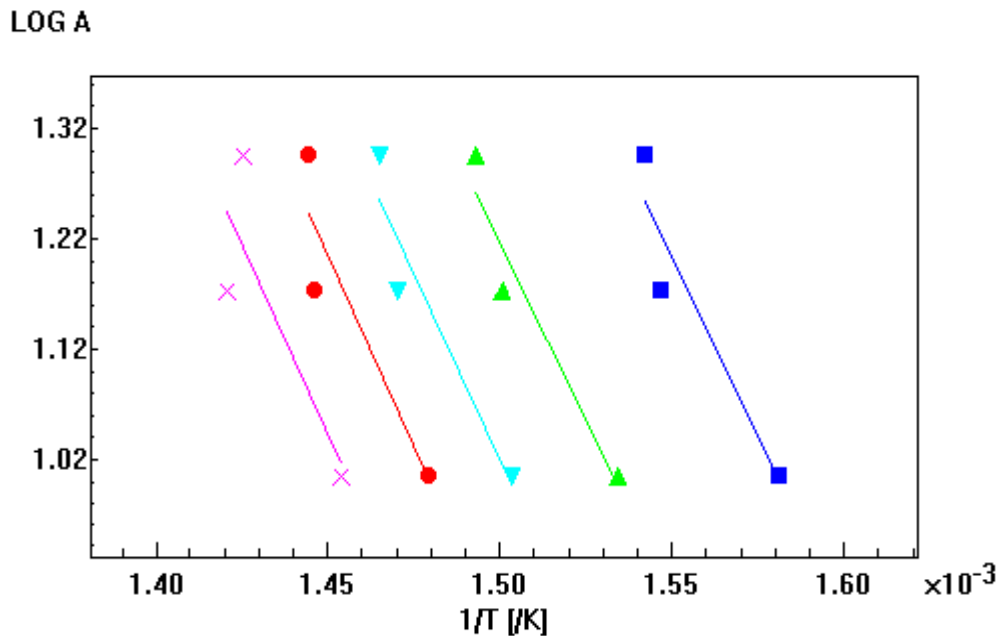
Foi realizado o mesmo estudo cinético para o óleo de babaçu, sendo utilizados apenas três curvas TG com diferentes taxas de aquecimento:  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $15^\circ\text{C min}^{-1}$  e  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  (Figura 4.61).



**Figura 4.61:** Curvas TG do óleo de babaçu em três diferentes taxas de aquecimento.

A referência para a escolha do intervalo de temperatura para a realização da análise cinética foi de 364 a 468 °C, referente à primeira etapa de decomposição. Depois se escolheu o intervalo de 90 a 10% de fração mássica.

A Figura 4.62 representa o gráfico Ozawa obtido para o óleo de babaçu.



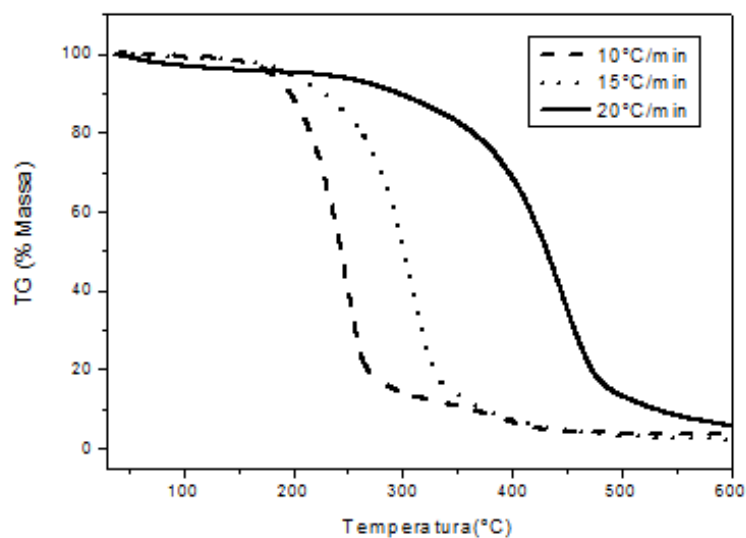
**Figura 4.62:** Gráfico Ozawa do óleo de babaçu (nitrogênio).

Com as três curvas TG foi possível encontrar a energia de ativação da decomposição térmica do óleo de babaçu, com  $E = 121,66 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , com a ordem da uma ordem de reação 0,6 e fator pré-exponencial  $A = 7,56 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$ .

#### 4.4.2 - Cinética da decomposição térmica do biodiesel de palma e de sua matéria prima

O mesmo estudo cinético foi realizado para o biodiesel de palma (biodiesel de palma) e sua matéria prima óleo de palma.

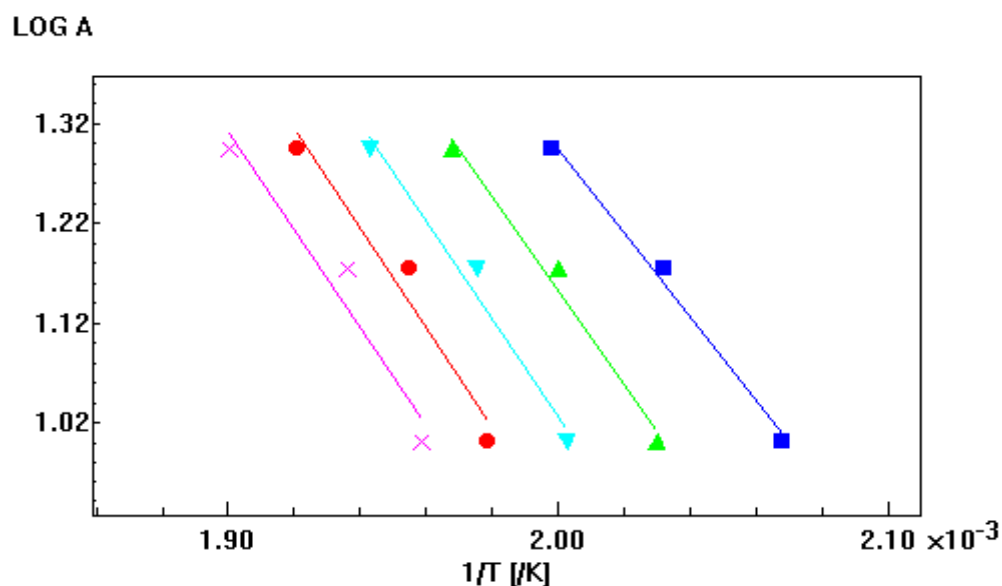
Para encontrar os parâmetros cinéticos da curva TG de degradação térmica do biodiesel de palma foram utilizadas três taxas de aquecimento diferentes: 10, 15 e  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  (Figura 4.63).



**Figura 4.63:** Curvas TG do biodiesel de palma em três diferentes taxas de aquecimento.

O intervalo de temperatura utilizado como referência para a realização do estudo cinético do biodiesel de palma foi de 187 a 239 °C, correspondente à primeira etapa de degradação térmica. Depois se escolheu o intervalo de 75 a 30% da fração mássica.

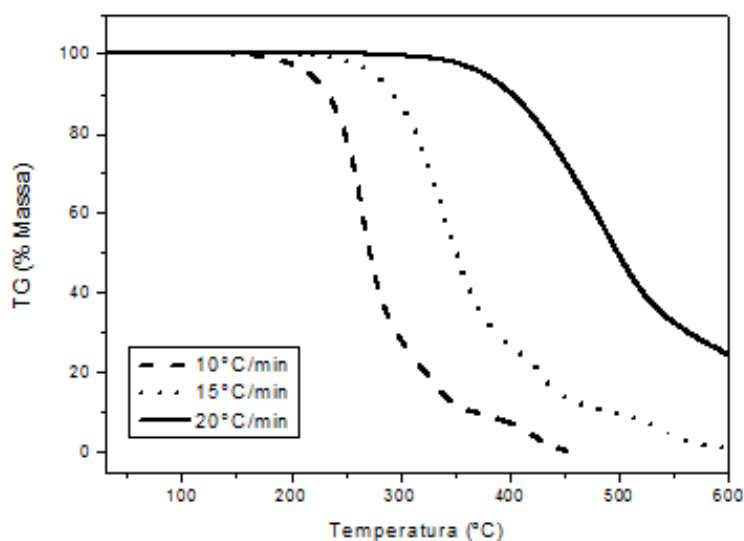
A Figura 4.64 representa o gráfico Ozawa obtido para o biodiesel de palma.



**Figura 4.64:** Gráfico Ozawa do biodiesel de palma.

O valor da energia de ativação obtido é:  $E = 87,00 \text{ KJ. mol}^{-1}$ , a ordem de reação  $n = 0,4$  e o valor do fator pré-Exponencial  $A = 3,136 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$ .

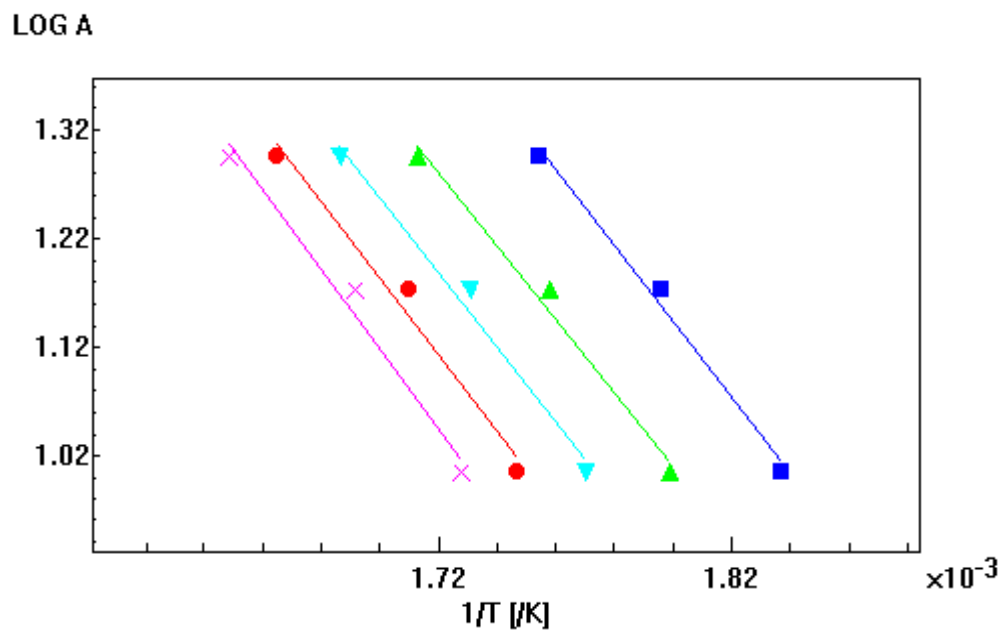
Foi realizado o mesmo estudo para o óleo de palma. A Figura 4.65 apresenta as três curvas TG do óleo de palma utilizadas para encontrar os parâmetros cinéticos.



**Figura 4.65:** Curvas TG do óleo de palma em três diferentes taxas de aquecimento.

O intervalo de temperatura utilizado como referência para a realização do estudo cinético do óleo de palma foi de 275 a 366°C, correspondente à primeira etapa de decomposição. Depois se escolheu o intervalo de 95 a 75% da fração mássica.

A Figura 4.66 representa o gráfico Ozawa para o óleo de palma.



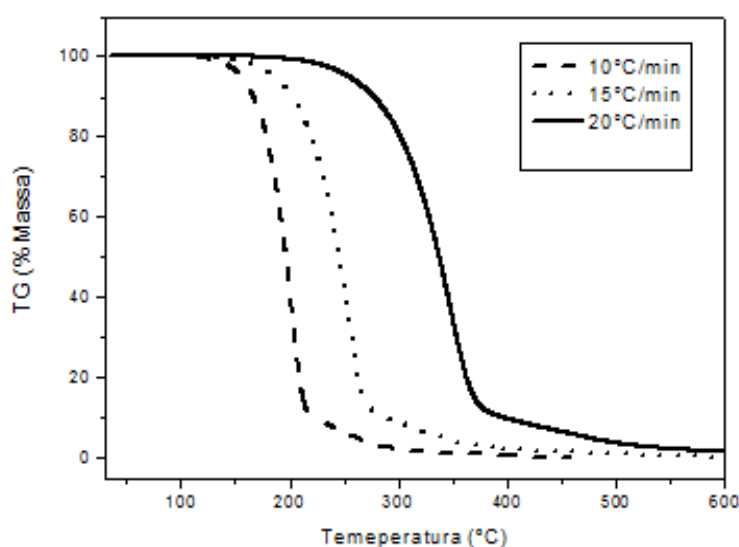
**Figura 4.66:** Gráfico Ozawa do óleo de palma.

O valor da energia de ativação obtido é  $E = 63,82 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , a ordem da reação obtida foi

$n=0,3$  e o valor do fator pré-Exponencial encontrado foi:  $A=6,54 \times 10^4, \text{min}^{-1}$ .

#### 4.4.3 - Cinética da decomposição térmica do biodiesel de sebo bovino e de sua matéria-prima

Para a caracterização dos parâmetros cinéticos do biodiesel de sebo bovino foram utilizadas três curvas TGs com diferentes taxas de aquecimento: 10, 15 e 20 °C/min (Figura 5.67).



**Figura 4.67:** Curvas TG do biodiesel de sebo bovino em três diferentes taxas de aquecimento (nitrogênio).

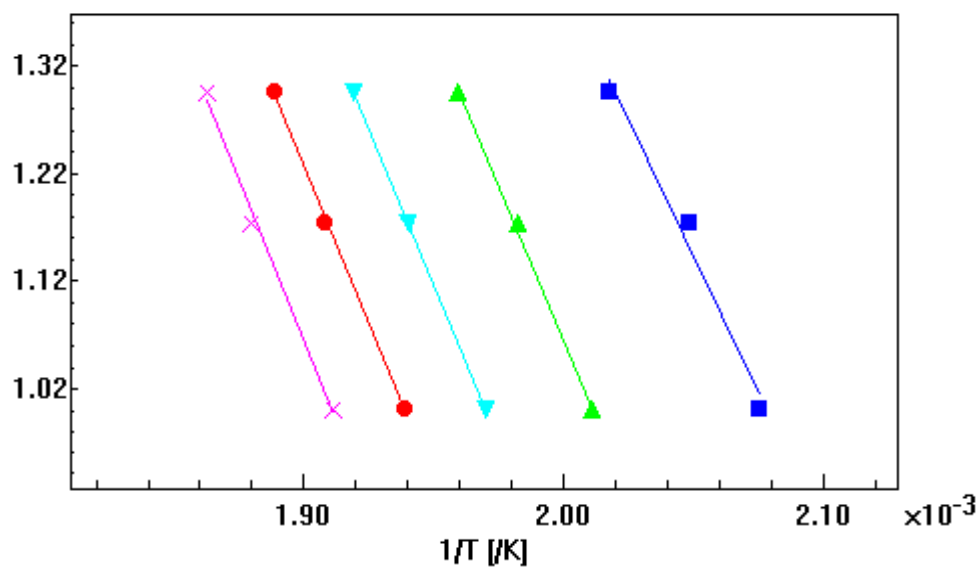
O intervalo de temperatura utilizado como referência para a análise cinética é 208 a 259°C, referente à primeira etapa de degradação térmica. Desse intervalo escolheu-se o intervalo de 90 a 20% da fração mássica.

O valor da energia de ativação obtido é  $E=103,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . A ordem da reação obtida foi  $n=0,6$  e o valor do fator pré-Exponencial encontrado foi  $A=1,23 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ .

A Figura 5.68 representa o gráfico Ozawa para o biodiesel de sebo bovino.



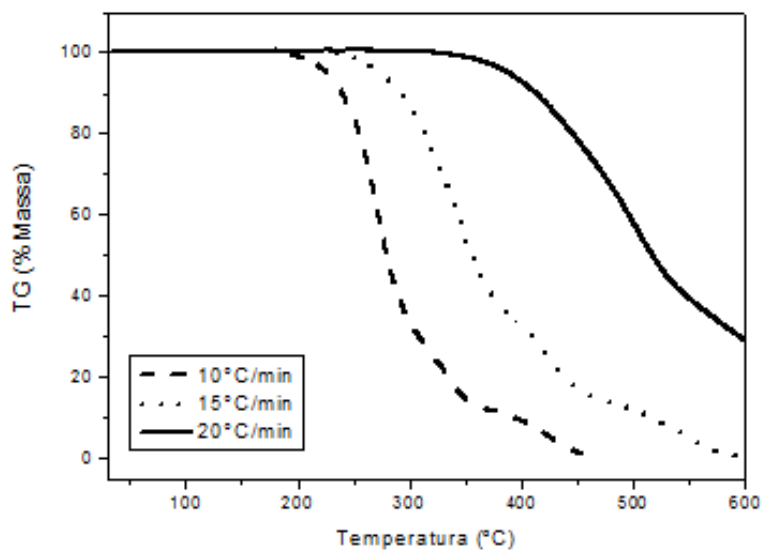
LOG A



**Figura 4.68:** Gráfico Ozawa do biodiesel de sebo bovino (nitrogênio).

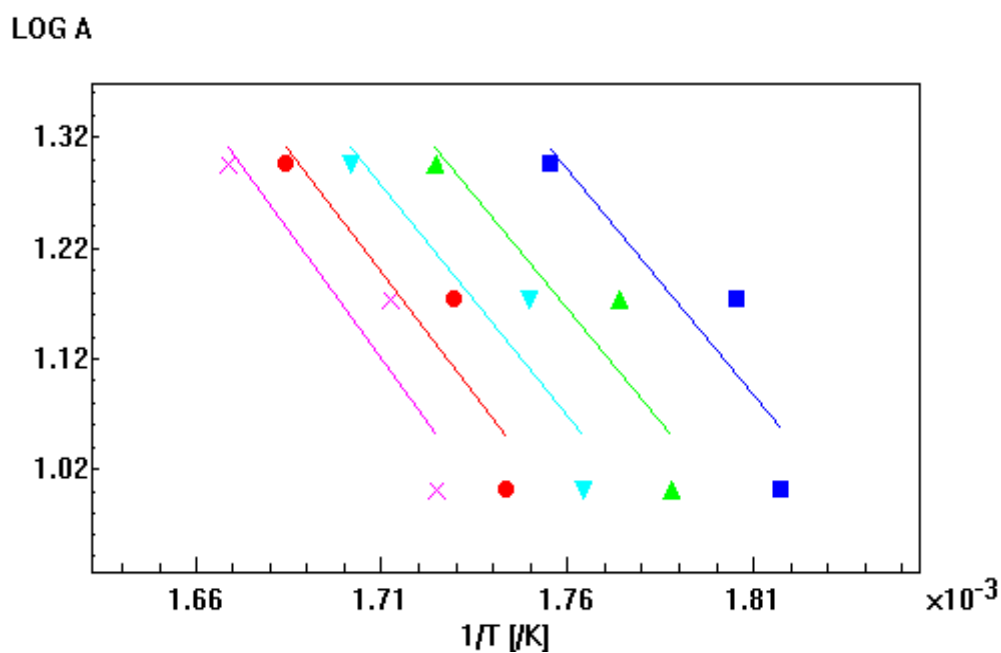
O valor da energia de ativação obtido é  $E = 103,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . A ordem da reação obtida foi  $n = 0,6$  e o valor do fator pré-Exponencial encontrado foi  $A = 1,23 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ ,

Foi realizado o mesmo estudo para o sebo bovino, abaixo se tem as três curvas TG, com diferentes taxas de aquecimento, utilizadas no estudo cinético (Figura 4.69).



**Figura 4.69:** Curvas TG do sebo bovino em três diferentes taxas de aquecimento (nitrogênio).

O intervalo de temperatura utilizado como referência para a realização da análise cinética do sebo bovino é 284 a 412 °C, referente à primeira etapa de degradação. Desse intervalo, escolheu-se o intervalo de 95 a 80% da fração mássica. Foi obtido o gráfico Ozawa para o sebo bovino (Figura 4.70).

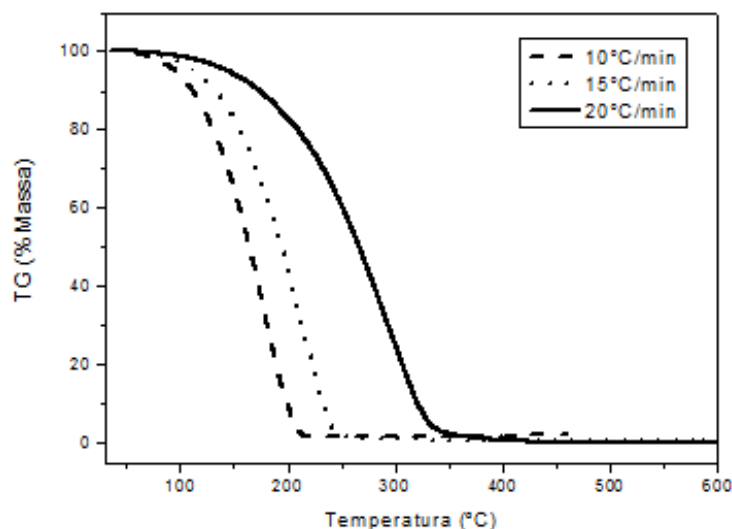


**Figura 4.70:** Gráfico Ozawa do sebo bovino (nitrogênio).

O valor da energia de ativação obtido é  $E = 77,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , A ordem da reação obtida foi  $n = 1,4$  e o valor do fator pré-Exponencial encontrado foi  $A = 1,66 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$ .

#### 4.4.4 - Cinética da decomposição térmica do diesel mineral

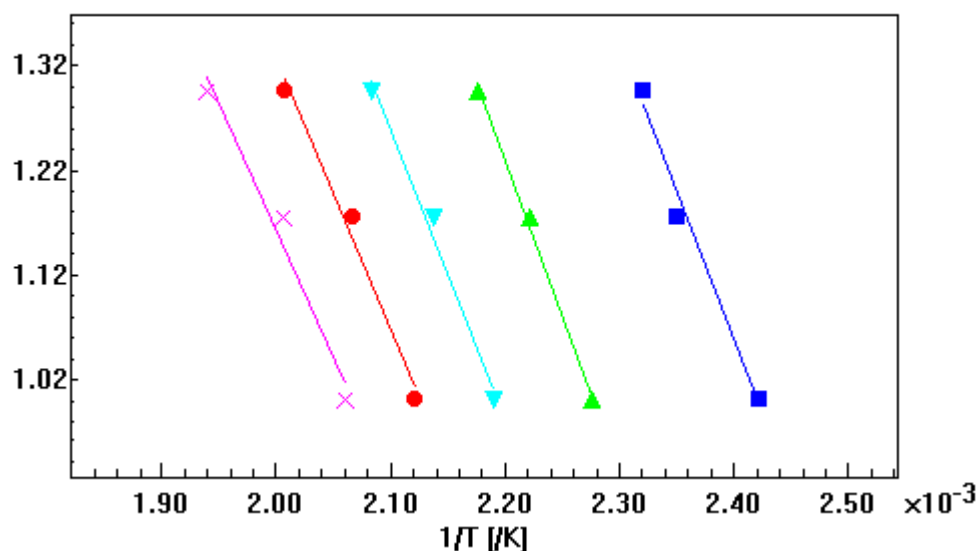
Foi realizado o mesmo estudo cinético para o diesel mineral, podendo assim comparar com os valores encontrados para o biodiesel de babaçu, palma e sebo bovino. Foram utilizadas três curvas TG (Figura 4.71) do diesel mineral para encontrar os parâmetros cinéticos.



**Figura 4.71:** Curvas TG do diesel mineral em três diferentes taxas de aquecimento.

O intervalo de temperatura utilizado como referência para a realização da análise cinética do diesel mineral é de 144 a 246, referente à primeira etapa de degradação. Foi escolhido o intervalo de 90 a 10% da fração mássica. O gráfico Ozawa foi obtido para o diesel mineral (Figura 4.72).

LOG A



**Figura 4.72:** Gráfico Ozawa do diesel mineral.

O valor da energia de ativação obtido é  $E = 49,38 \text{ kJ, mol}^{-1}$ , A ordem da reação obtida foi  $n = 0,7$  e o valor do fator pré-Exponencial encontrado foi:  $A = 8,16 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$ .

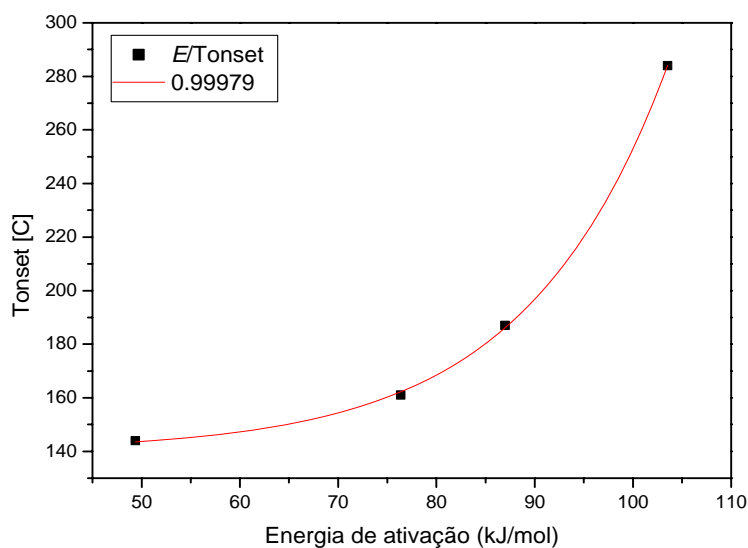
Nota-se que o biodiesel de sebo bovino apresenta uma maior energia de ativação

(103,53) em relação aos demais biodieseis estudados. Portanto é o menos volátil seguido do biodiesel de palma (87 kJ/mol), e biodiesel de babaçu (76,37 kJ/mol). O diesel mineral é o combustível mais volátil (49,38 kJ/mol) (Tabela 31).

**Tabela 28:** Energia de ativação ( $E$ ) da degradação térmica dos biodieseis de babaçu, de palma, de sebo bovino, e do diesel mineral e suas respectivas temperaturas de início de volatilização ( $T_i$ ).

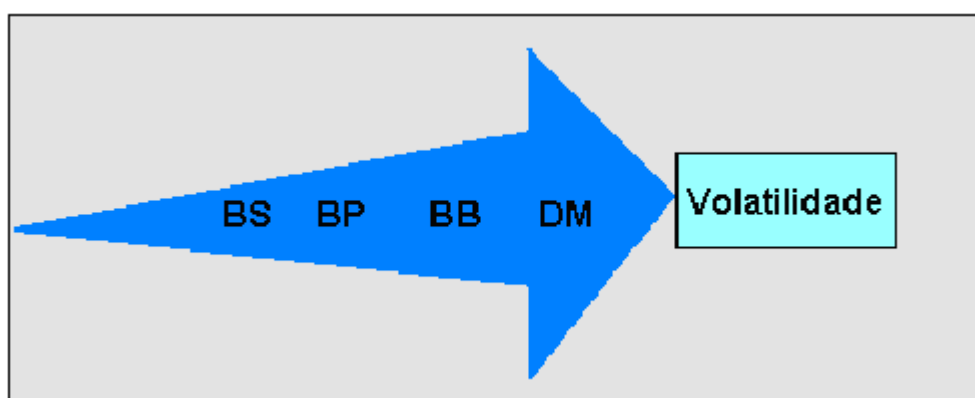
Amostra	Energia de Ativação (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$T_i$ (°C)
Biodiesel Babaçu	76,37	161
Biodiesel Palma	87,00	187
Biodiesel Sebo bovino	103,53	284
Diesel mineral	49,38	144

O ponto de ebulição e a volatilidade são propriedades importantes para o biodiesel, como é para o controle de qualidade da indústria de diesel de petróleo. Além disso, através da volatilidade é possível prever propriedades como pressão de vapor, densidade, calor latente, calor de vaporização, viscosidade e tensão superficial do biodiesel (YUAN; HANSEN; ZHANG, 2005). Quanto maior a volatilidade do biodiesel melhor a sua qualidade. A energia de ativação da decomposição térmica nas condições de atmosfera de nitrogênio no caso dos biodieseis estudados mostra a maior dificuldade ou facilidade para que a volatilização desse bicomcombustível nas condições estudadas. A energia de ativação de ( $E$ ) tem uma relação direta com a temperatura de início de volatilização ( $T_i$ ), já que quanto maior o  $T_i$  maior a energia de ativação ( $E$ ) (Figura 5.73).



**Figura 4.73:** Ajuste exponencial crescente da Energia de ativação ( $E$ ) e  $T_i$  dos biodieseis e diesel mineral. Da esquerda para direita: Diesel mineral, biodiesel de babaçu, palma e sebo bovino.

Quando realizado o ajuste em uma equação exponencial crescente percebe-se que a Energia de ativação e o  $T_i$  dos biodieseis apresentam essa tendência. Portanto o biocombustível mais volátil é o biodiesel de babaçu, seguido pelo biodiesel de palma e por último o biodiesel de sebo bovino.



**Figura 4.74:** Ordem crescente de volatilidade: Biodiesel de sebo bovino (BS), biodiesel de palma (BP), biodiesel de babaçu e diesel mineral (DM).

Essa tendência também é verificada para as matérias-primas desses biodieseis (Tabela 32).

**Tabela 29:** Comparação das Energias de ativação ( $E$ ) e temperatura de início de volatilização ( $T_i$ ).

<i>Amostra</i>	<i>E (kJ.mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>T<sub>i</sub> (°C)</i>
Óleo de babaçu	121,66	364
Óleo de palma	63,82	275
Sebo bovino	77,95	284

Verifica-se que o óleo de babaçu apresenta a maior temperatura de volatilização ( $T_i$ ) e também a maior energia de ativação, seguido do sebo bovino à esquerda e por último o óleo de palma.

A degradação térmica em atmosfera de nitrogênio, no caso dos biodieseis e matérias primas estudadas, refere-se à volatilização do material, ou seja, quanto maior a energia de ativação, maior a dificuldade do material de se volatilizar.

Nota-se também que uma matéria-prima com certa volatilidade não garante um biodiesel tão volátil. O biodiesel de sebo bovino sendo o mais volátil entre os combustíveis estudados apresenta a segunda maior volatilidade dentre as matérias-primas estudadas.

## 5. CONCLUSÕES

A termogravimetria em atmosfera nitrogênio possibilitou verificar o enquadramento dos biodieseis estudados no parâmetro de destilação da resolução nº 42 da ANP de 2004. Dentre os três biodieseis estudados apenas o biodiesel de palma não se enquadrava nesse parâmetro. Esse biodiesel foi obtido por um processo ainda não otimizado.

A termogravimetria em atmosfera oxidativa (oxigênio) mostrou que o biodiesel de sebo bovino apresenta maior estabilidade termo-oxidativa seguido do biodiesel de babaçu e biodiesel de palma. Já a matéria-prima mais resistente à oxidação seria o óleo de babaçu, seguido do óleo de palma e sebo bovino.

O DSC em atmosfera oxidativa realizado para os ácidos graxos puros e ésteres puros mostraram que o oxigênio disponibilizado ataca a molécula de maior cadeia carbônica e preferencialmente as cadeias que apresentam insaturações.

O DSC dos biodieseis mostrou todas as entalpias de reações ( $\Delta H$ ) ocorridas durante a degradação termo-oxidativa em um aumento programado de temperatura e mostrou também que primeiro pico trata-se de um evento endotérmico referente à volatilização de ésteres saturados seguido de três ou mais eventos exotérmicos referentes à combustão dos ésteres insaturados. Já para os óleos de babaçu, palma e sebo bovino, as curvas mostraram apenas picos exotérmicos ocorrendo apenas à combustão do material. Isso ocorre porque as moléculas de tri, di e mono glicerídeos são grandes e como visto nesse estudo, as moléculas grandes de carbono são bastante susceptíveis ao ataque do oxigênio sofrendo combustão.

O estudo cinético das curvas TG em atmosfera de nitrogênio mostrou que quanto maior a energia de ativação do biodiesel maior a temperatura de início de degradação térmica ( $T_i$ ). O biodiesel de palma é o mais volátil, seguido do biodiesel de babaçu e biodiesel de sebo bovino.

Do ponto de vista da volatilidade, que é um parâmetro importante para o biodiesel, o biodiesel de babaçu seria, dentre os dois biodieseis, o mais indicado para a utilização em um motor a diesel.

## REFERÊNCIAS

ANTT- Agência Nacional de Transportes Terrestres, **Registro nacional de transporte rodoviário de cargas**, Acesso em 06 ago. 2009. Disponível em <[http://www.antt.gov.br/rntrc\\_numeros/rntrc\\_porestado.asp](http://www.antt.gov.br/rntrc_numeros/rntrc_porestado.asp)>, Acesso em jul. 2010.

BAILEY, J. A. Research on solar energy storage subsystems utilizing the latent heat of phase change of paraffin hydrocarbons for the heating and cooling of buildings. **International Journal of Energy Research**, v. 28, p.76, 1976.

BENOIT, P. M. D.; FERRILLO, R. G.; GRANZOW, A. H. Kinetic application : A comparison of dynamic and isothermal methods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 30, p. 869-877, 1985.

BIODIESELBR. **Potencialidade brasileira para produção e consumo de combustíveis vegetais**. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/i/biodiesel/biodiesel-brasil-potencial.jpg>> Acesso em jul de 2010.

BRADLEY, W. S.; WENDLANDT, W. W. Automated thermoanalytical techniques: automated thermobalance. **Analytical Chemistry**, v. 43, p. 223-227, 1971.

BROWN, M.E.; DOLLIMORE, D.; GALWEY, A. K. Reactions in the Solid State. **Comprehensive Chemical Kinetics**, v. 22, p. 203-391, 1980.

BURNHAM, A. K.; BRAUN, R. L. Global Kinetic Analysis of Complex Materials. **Energy Fuel**, v. 13, p. 1-22, 1999.

CHANG, Y. Z. D.; GERPEN, V.H.J.; LEE, I.; JOHNSON, A.L.; HAMMOD G.E.; MARLEY, J.S. Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel. **Journal American Oil Chemists Society**, v.73, p.1549-1555, 1996.

CHAVANNE, G. Sur un mode d'utilisation possible de l'Huile de palme à la fabrication d'un carburant lourd (A method of possible utilization of palm oil for the manufacture of a heavy fuel). **Bulletin Society Chemical**, v.10, p. 52-58, 1943.



CHAVANNE, C. G. Preparation of biodiesel. **Chemical Abstracts**, p. 32- 4313, 1938.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v. 201, p. 68-69, 1964.

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

CRIADO, J.M.; MÁLEK, J.; SESTÁK J. 40 years of the van krevelen, van Heerden and Hutjens non-isothermal kinetic evaluation method. **Thermochimica Acta**, v. 175. p. 299-303, 1991.

DA RÓS, P. C. M., **Etanolise de óleos vegetais por catálise enzimática acelerada por irradiação de micro-ondas**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena –EEL-USP, Lorena, Brasil. Disponível em <www.eel.usp.br>. Acesso em 06 mai. 2009.

DABDOUB M. J.; BRONZEL J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, p. 776-792, 2009.

DANTAS, M. B. **Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba-UFPB, João Pessoa, Brasil, 2006.

DAVIS, J.P.; GELLER, D.; FAIRCOLTH W. H.; SANDERS T.H. Comparisons of biodiesel produced from unrefined oils of different peanut cultivars. **Journal American Oil Chemical Society**, v. 86, p. 353–361, 2009.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels energy. **Conversion and Management** , v. 50, p. 14–34, 2009.

DIESEL, R. The diesel oil-engine and Its Industrial Importance Particularly for Great Britain. **Chemical Abstract**, v. 7, p. 1605, 1913.

DIESEL, R. The diesel oil-engine. **Chemical Abstract**, v. 6, p. 1984, 1912.

DOLLIMORE, D.; HEAL, G. R.; KRUPAY, B. W. The use of the rising temperature technique to establish kinetic parameters for solid-state decompositions on a vacuum microbalance. **Thermochimica Acta**, v. 24, p. 293, 1978.

DOYLE C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, p. 285-292, 1961.

DUNN, R. O. Thermal analysis of alternative diesel fuels from vegetable oils. **Journal American Oil Chemical Society**, v. 76, p. 109–115, 1999.

D'AGOSTINI, D., **Obtenção de lipídeos estruturados por interesterificação de triacilgliceróis de cadeia média e longa**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, Brasil, 2001.

FIRESTONE, D. **Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes**. 2<sup>a</sup> ed. Washington-D.C: AOCS PRESS, 2006, p.204.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils-Review. **Journal Bioscience and Bioengineering**, v.92, n.5, p.405-416, 2001.

GRABOSKI, M.S.; CORMICK, R.L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Program Energy Combustion Science**, v. 24, p. 125-164, 1998.

GOODRUM, J.W.; SIESEL, E.A. Thermogravimetric analysis for boiling points and vapor pressure. **Journal Thermal Analysis**, v. 46, p. 1251–1258, 1996.

HOROWITZ, H. H.; METZGER, G. A new analysis of thermogravimetric traces. **Analytical Chemistry**, v. 35, p. 1464-1468, 1963.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059, 2005.

KÖK, M. V. Use of thermal equipment to evaluate crude oils. **Thermochimica Acta**, v. 214, p. 315-324, 1993.

LEIVA, C. R. M.; CRNKOVIK, P. M.; SANTOS, A. M. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis. **Química Nova**, v. 29, p. 940-946, 2006.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS Jr., J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orgignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v.30, p. 600- 603, 2007.

MADHUSUDANAN, P.M.; KRISHNAN, K.; NINAN, K. N. New equations for kinetic analysis of non-isothermal reactions. **Thermochemica Acta**, v. 221, p. 13-21, 1993.

MACKENZIE, R. C. De calore: Prelude to thermal analysis. **Thermochemica Acta**, v. 28, p. 1-20, 1984.

METZGER, O. J. Organic reactions with oils and fats as renewable raw materials for the chemist industry. **Chemosphere**, v.43, p.83-87, 2001.

MILLINGTON, A.; PRICE, D.; HUGHES, R. The use of thermal analysis techniques to obtain information relevant to the *in-situ* combustion process for enhanced oil recovery. **Journal Thermal Analysis**, v. 40, p. 225, 1993.

MME; Ministério do Meio Ambiente, **Energia em 2009 – Brasil dado preliminares – abril 2010**. Disponível em < [http://www.mme.gov.br/mme/menu/todas\\_publicacoes.html](http://www.mme.gov.br/mme/menu/todas_publicacoes.html)> Acesso em jul. 2010.

MOREIRA, A. B. R.; PEREZ, V.H.; ZANIN, G.M.; CASTRO, H.F. Biodiesel synthesis by enzymatic transesterification of palm oil with ethanol using lipases from several sources immobilized on silica-PVA composite. **Energy and Fuels**, v.21, p.3689-3694, 2007.

NAWAR, W.W. Lipids in fennema. **Food Chemistry**, v. 2, p. 176, 1985.

OZAWA T. A. New method of analysing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, p. 1881-1886, 1965.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E.A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.16, n.6, p.1313-1330, 2005.

SANTOS, N. A. **Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*)**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba- UFPB, João Pessoa, Brasil, 2008.

SCHUCHARDT, U.; SERCHEL, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: A review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998 .

SESTAK, J. Thermophysical Properties of solids. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 12, p. 203, 1984.

SHEEHAN, J.; DUFFIELD J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus. **National Renewable Energy Laboratory for U.S. Department of Energy's Office of Fuels Development and U.S. Department of Agriculture's Office of Energy**, v.4, p. 286, 1998.

SILVA, G. A., **Síntese Enzimática, Caracterização Físico-Química e Térmica De Biodiesel de Sebo Bovino por Rota Etilica**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena –EEL-USP, Lorena, Brasil, 2009.

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

TADEU E. A. Influência dos fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, v. 18, p. 305-308, 1995.

TIEGANG, F.; LEE, C. F. Bio-diesel effects on combustion processes in an HSDI diesel engine using advanced injection strategies. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 32, p. 2785-2792, 2009.

URIOSTE, D.; CASTRO, M. B. A.; BIAGGIO, F. C.; DE CASTRO, H. F. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Química Nova**, v.31,p.407-412, 2008.

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

YOSHIDA, M. I., **Cinética e mecanismo de reações de decomposição térmica no estado sólido**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 1993.

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. **Fuel**, v.84, p. 943-950, 2005.

## ANEXO

**RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – RET. 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 6 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. 1.** 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. 2.** 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. 3.** 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. 4.** Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha 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](mailto: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. 5. Os Produtores de biodiesel deverão enviar os dados de qualidade do produto comercializado à ANP conforme Resolução ANP nº 17, de 1º de setembro de 2004 ou legislação que venha substituí-la.

Art. 6. 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. 7. 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. 8. 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. 9. É proibida a adição de corante ao biodiesel.

Art. 10. 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. 11. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 12. Ficam revogadas a Portaria ANP nº 255, de 15 de setembro de 2003, e as disposições em contrário.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

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:

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

ISSO/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 Cinzas Sulfatadas Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 14596	Produtos de Petróleo – Determinação de Enxofre – Espectrometria de Fluorescência de Raio X Petroleum Products – Determination of sulfur content – Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of

sodium content by atomic absorption spectrometry	
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN ISO 3679	Determinação do ponto de fulgor – Método do vaso fechado equilíbrio rápido

	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14538	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Ca e Mg por Espectrometria de Emissão de Plasma 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)
EN 14107	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Fósforo por Espectrometria de Emissão de Plasma 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 <sup>3</sup>	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C,	Mm <sup>2</sup> /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	°C	(7)	14747	6371	-



filtro a frio, máx.					
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)
Monoglicerídeos (6).	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Diglicerídeos (6)	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Triglicerídeos (6)	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo (6)	Anotar	-	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	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.

## ANEXO B

Metodologias para análise de biodiesel de mamona

Autores: Danielle Sant Anna Gonçalves, Emmanuelle Sales Retori, Fátima Regina Dutra Faria, Gláucia Pires Leal, Klaire de Oliveira Cerqueira, Manoel J. R. Guimarães Neto, Marco Antonio Gomes Teixeira, Rosimery Souza do Carmo, Rosana Cardoso Lopes Pereira e Simone de Britto Araújo (Fundação Gorceix)

CENPES/PDEDS/QM

Novembro /2004

I – Introdução

A especificação do biodiesel a ser produzido no Brasil consta da Portaria nº 255/03 da Agência Nacional de Petróleo. Com relação às análises de glicerina livre, monoglicérides, diglicérides e triglicérides, o método ASTM D6584 é indicado. Porém, em testes realizados no CENPES, foi verificado que esta metodologia não era adequada ao biodiesel de mamona, sendo necessário desenvolvimento de novos métodos de análise.

Assim após alguns testes, desenvolveram-se as metodologias descritas neste documento tanto para acompanhamento do processo de produção de biodiesel, bem como para atendimento aos requisitos de qualidade do produto final.

### Capítulo 1:

## DETERMINAÇÃO DE GLICERINA LIVRE EM BIODIESEL POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

### 1. OBJETIVO

Este padrão prescreve o método para a determinação de glicerina livre em biodiesel, por cromatografia em fase gasosa. Este método é aplicável para biodiesel proveniente de qualquer oleaginosa, incluindo mamona.

### 2. DEFINIÇÕES

- Biodiesel – combustível renovável produzido a partir de óleos de origem vegetal ou animal, a ser utilizado em misturas com óleo diesel.

### 3. RESUMO DO MÉTODO

A amostra é analisada por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se a técnica de padronização interna para quantificação do teor de glicerina livre presente no biodiesel.

### 4. APARELHAGEM

#### 4.1. Cromatógrafo a gás.

Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama de hidrogênio, injetor tipo on-column e forno com capacidade de realizar programação de temperatura.

#### 4.2. Computador

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos.

#### 4.3. Coluna

Coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 50% cianopropil-fenil e 50% dimetilpolisiloxano e dimensões 30m x 0,25mm x 0,25µm.

#### 4.4. Amostrador automático.

#### 4.5. Balança analítica.

### 5. MATERIAIS E REAGENTES

#### 5.1. Etanol, pureza maior que 99%.

#### 5.2. Frasco com capacidade de 2mL para amostrador automático.

5.3. Frasco de solvente e descarte para amostrador automático.

5.4. Frasco com capacidade de 10mL com tampa.

5.5. Microseringa com capacidade de 5.0 $\mu$ L ou 10.0 $\mu$ L.

5.6. Etilenoglicol (padrão interno), pureza maior que 99%.

5.7. Glicerina, pureza maior que 99%.

5.8. Hidrogênio, pureza 99,999%.

5.9. Nitrogênio, pureza 99,999%.

5.10. Ar sintético, pureza 99,999%.

5.11. Hélio, pureza 99,999%.

## 6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparo da aparelhagem.

6.1.1. Instalar as extremidades da coluna no injetor capilar e no detector do cromatógrafo, seguindo procedimentos descritos no manual do equipamento utilizado.

6.1.2. Estabelecer uma pressão de 7.6psi de hélio na coluna (vazão de cerca de 0.5mL/min).

6.1.3. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo:

a) Temperatura inicial: 75°C durante 0min.

b) Rampa 1:

Programação = 10°C/min.

Temperatura final = 210°C.

Tempo final = 52min.

c) Gás de arraste: hélio.

d) Temperatura do detector: 300°C.

e) Temperatura do injetor: acompanha temperatura do forno do cromatógrafo.

f) Vazão de nitrogênio para o detector ("gás make-up"): 30mL/min (Nota 1).

g) Vazão de hidrogênio para o detector: 35mL/min (Nota 1).

h) Vazão de ar sintético para o detector: 350mL/min (Nota 1).

i) Volume a ser injetado: 1.0 $\mu$ L.

j) Estabelecer o tempo de análise em 66min.

6.1.4. Realizar uma corrida em branco e avaliar se a linha base se encontra estável.

6.1.5. Após estabilização do sistema, realizar a compensação eletrônica do sinal, para eliminar o desvio da linha base devido à programação da temperatura do forno.

Nota 1: Devem ser usados os valores de vazão recomendados pelo fabricante.

## 6.2. Preparo da Curva de Calibração.

6.2.1. Preparar soluções de glicerina em etanol, em diferentes concentrações. As soluções preparadas devem estar numa faixa de concentração que normalmente são encontradas nas amostras.

6.2.2. A cada solução preparada, adicionar o padrão interno a uma concentração constante e próxima de 1% m/m.

6.2.3. Diluir aproximadamente 0.2 gramas desta solução em cerca de 4mL de etanol.

6.2.4. Injetar cada solução pelo menos três vezes.

6.2.5. Identificar os picos de glicerina e etilenoglicol, de acordo com o cromatograma padrão anexo, e obter as respectivas áreas.

6.2.6. Calcular a relação das áreas entre os picos de acordo com a expressão a seguir:

Onde:

RA (n) = relação entre as áreas da substância de interesse e do padrão interno

A (n) Substância = área do componente de interesse (glicerina)

A(n) PI = área do padrão interno (etilenoglicol)

n = número correspondente à solução preparada

6.2.7. Criar uma curva de calibração, colocando no eixo das ordenadas os valores das relações de área e, no eixo das abscissas os valores de concentração dos respectivos componentes nas soluções.

## 6.3. Preparo da amostra contendo padrão interno.

6.3.1. Em frasco de 10mL, previamente tarado, pesar cerca de 0,2g da amostra.

6.3.2. Adicionar, com o auxílio de uma seringa microlítica, uma quantidade de padrão interno de modo a resultar numa concentração final de 1% m/m do padrão interno em relação à amostra (cerca de 0,0020g).

6.3.3. Adicionar cerca de 4mL de etanol ao frasco. Homogeneizar bem a amostra.

## 6.4. Execução do ensaio.

6.4.1. Injetar 1.0 $\mu$ L da solução da amostra de biodiesel + padrão interno, pelo menos três vezes.

6.4.2. Identificar a glicerina a partir do tempo de retenção obtido através da solução padrão injetada para cálculo de fator de resposta. O anexo apresenta um cromatograma de uma solução padrão e um outro obtido a partir da análise de uma amostra de biodiesel de mamona.

## 7. CÁLCULOS E RESULTADOS

7.1 Obter as áreas dos picos das substâncias de interesse através da integração correta dos mesmos.

7.2. Calcular a relação entre as áreas dos picos da glicerina e etilenoglicol (AGlicerina/APadrão Interno), para cada injeção. Calcular a média destes valores.

7.3. Inserir este valor médio de relação de áreas na equação da curva de calibração, obtendo-se então o valor da concentração da glicerina na amostra.

## ANEXO

### Capítulo 2:

#### DETERMINAÇÃO DE MONOGLICERÍDEOS, DIGLICERÍDEOS E ÉSTERES TOTAIS EM BIODIESEL DE MAMONA POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

##### 1. OBJETIVO

Este padrão prescreve o método para a determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa.

##### 2. DEFINIÇÕES

- Biodiesel – combustível renovável produzido a partir de óleos de origem vegetal ou animal, a ser utilizado em misturas com óleo diesel.

- Ésteres totais – somatório de todos os ésteres obtidos a partir dos ácidos graxos presentes na matéria-prima usada na produção do biodiesel.

- Monoglicerídeos – somatório dos teores de monopalmitina, monolinoléina, monooleína, monoricinoléina e outros monoglicerídeos presentes no biodiesel.

- Diglicerídeos – somatório dos teores de dilinoléina, dioleína, diricinoléina e outros diglicerídeos presentes no biodiesel.

##### 3. RESUMO DO MÉTODO

A amostra é analisada por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se adição de padrão interno para quantificação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais presentes no biodiesel. A quantificação é realizada utilizando-se padronização interna e fatores de correção de resposta para o detector de ionização de chama.

##### 4. APARELHAGEM

###### 4.1. Cromatógrafo a gás.

Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama de hidrogênio, injetor tipo oncolumn e forno com capacidade de processar 3 rampas de programação de temperatura, no mínimo.

###### 4.2. Computador.

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos.

#### 4.3. Coluna.

Coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 95% de dimetilpolisiloxano e 5% de fenilmetilpolisiloxano e dimensões 30m x 0,25mm x 0,1µm.

#### 4.4. Amostrador automático.

#### 4.5. Balança analítica.

### 5. MATERIAIS E REAGENTES

#### 5.1. Clorofórmio P.A..

#### 5.2. Piridina P.A..

#### 5.3. Frasco com capacidade de 2mL para amostrador automático.

#### 5.4. Frasco de solvente e descarte para amostrador automático.

#### 5.5. Frasco âmbar de 20mL, com tampa.

#### 5.6. Micro-seringa com capacidade de 5.0µL ou 10µL.

#### 5.7. Pipetas Pasteur.

#### 5.8. Tricaprina (1,2,3 – tridecanolilglicerol), pureza maior que 99%.

#### 5.9. Monooleína (1-mono[cis-9-octadecenoil]-rac-glicerol), pureza maior que 99%.

#### 5.10. Dioleína (1,3-di[cis-octadecenoil]-glicerol), pureza maior que 99%.

#### 5.11. Éster behênico (docosanoato de metila), pureza maior que 99%.

#### 5.12. Hidrogênio, pureza de 99,999%.

#### 5.13. Nitrogênio, pureza de 99,999%.

#### 5.14. Ar sintético, pureza de 99,999%.

#### 5.15. Hélio, pureza de 99,999%.

### 6. PROCEDIMENTO

#### 6.1. Preparação da aparelhagem.

6.1.1. Instalar as extremidades da coluna no injetor capilar e no detector do cromatógrafo, seguindo procedimentos descritos no manual do equipamento utilizado.

6.1.2. Estabelecer uma pressão de 26.5psi de hélio na coluna (vazão de cerca de 3mL/min).

#### 6.1.3. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo:

a) Temperatura inicial: 50°C durante 1 min.

b) Rampa 1:

Programação = 15°C/min.

Temperatura final = 180°C.

Tempo final = 0 min.

Rampa 2: Programação = 7°C/min.

Temperatura final = 230°C.

Tempo final = 0 min.

Rampa 3: Programação = 20°C/min.

Temperatura final = 380°C.

Tempo final = 10min.

c) Gás de arraste: hélio.

e) Temperatura do detector: 380°C.

f) Temperatura do injetor: desligado.

g) Vazão de nitrogênio auxiliar para o detector (make-up): 30mL/min (Nota 1).

h) Vazão de hidrogênio para o detector: 35mL/min (Nota 1).

i) Vazão de ar sintético para o detector: 350mL/min (Nota 1).

j) Volume a ser injetado: 1.0µL.

k) Estabelecer o tempo total de análise em 35min.

Nota 1: Devem ser usados os valores de vazão recomendados pelo fabricante.

## 6.2. Cálculo dos fatores de resposta relativos ao padrão interno.

6.2.1. Preparar uma solução dos padrões de monooleína, dioleína, docosanoato de metila e tricaprina.

6.2.2. Pesar num frasco âmbar de 20mL, 0,1g de monooleína, de dioleína e de docosanoato de metila. Adicionar massa de padrão interno tricaprina de modo a resultar em uma concentração final de 5%mm. Acrescentar 10mL de piridina.

6.2.3. Injetar 1µL da solução, identificar os picos e obter as áreas correspondentes a cada componente.

6.2.4. Calcular os fatores de resposta absolutos como mostrado a seguir:

– Fatores absolutos:

$$fab_{substância} = \frac{concentração_{substância}}{área_{substância}}$$

onde:

fab<sub>substância</sub> = fator de resposta absoluto de cada substância

substância = monooleína, dioleína, éster, tricaprina (padrão interno)

6.2.5. Calcular os fatores relativos como mostrado abaixo (nota 2):

– Fatores relativos:

$$frel_{substância} = \frac{fab_{substância}}{fab_{tricaprina}}$$

onde:



$f_{rel}substância = \text{fator de resposta de cada substância em relação ao tricaprina}$   
 $substância = \text{monooleína, dioleína, e éster} .$

Nota 2: O fator relativo será utilizado para corrigir o percentual final de cada substância.

6.3. Preparo da amostra contendo padrão interno.

6.3.1. Em frasco âmbar de 20mL, previamente tarado, pesar cerca de 0,1g da amostra.

6.3.2. Adicionar, com o auxílio de uma espátula, massa de padrão interno tricaprina de modo a resultar em uma concentração final de 5%mm (cerca de 0,0050g).

6.3.3. Adicionar cerca de 10mL de clorofórmio ao frasco. Homogeneizar bem a amostra. Transferir para o frasco do amostrador automático.

6.4. Execução do ensaio.

6.4.1. Realizar uma corrida em branco e avaliar se a linha base se encontra estável.

6.4.2. Após estabilização do sistema, realizar a compensação eletrônica do sinal, para eliminar o desvio da linha base devido à programação da temperatura do forno.

6.4.3. Injetar 1.0 $\mu$ L da solução da amostra + padrão interno, pelo menos duas vezes.

6.4.4. Identificar os componentes de interesse, utilizando o cromatograma do Anexo I (Nota 3).

Nota 3: A identificação dos picos referentes aos monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres deve ser realizada a partir de um cromatograma padrão obtido após análise por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM).

## 7. CÁLCULOS E RESULTADOS

7.1 Obter as áreas dos picos das substâncias de interesse da amostra, através da integração correta dos mesmos.

7.2. Após obtenção das áreas correspondentes a cada pico, calcular as respectivas concentrações como descrito abaixo:

Onde:

% substância = concentração da substância de interesse, em % massa.

% Tricaprina = concentração da Tricaprina, em % massa.

$A_{substância} = \text{área da substância}.$

$f_{rel}substância = \text{fator relativo da substância}.$

$A_{Tricaprina} = \text{área da Tricaprina (Padrão Interno)}.$

$f_{rel}Tricaprina = 1,0$

7.3. A concentração, em %mm, de cada substância é obtida a partir de uma média entre os valores encontrados para as 2 injeções da amostra.

### Capítulo 3:

## DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METANOL E/OU ETANOL EM BIODIESEL POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

### 1. OBJETIVO

Este método descreve a determinação da concentração de metanol e etanol em biodiesel por cromatografia gasosa. É aplicável a amostras de biodiesel provenientes de qualquer oleaginosa, incluindo mamona.

### 2. DEFINIÇÕES

- Biodiesel – combustível renovável produzido a partir de óleos de origem vegetal ou animal, a ser utilizado em misturas com óleo diesel.

### 3. RESUMO DO MÉTODO

A amostra é analisada por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se a técnica de padronização interna para quantificação do teor de etanol e/ou metanol presentes no biodiesel. O padrão interno utilizado é o tert-butanol.

### 4. APARELHAGEM

#### 4.1 Cromatógrafo a gás.

Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama de hidrogênio, injetor tipo split/splitless e forno com capacidade de realizar de programação de temperatura.

#### 4.2. Computador.

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos.

#### 4.3. Coluna.

Coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 100% metil silicone e dimensões 30m x 0,32mm x 3µm.

#### 4.4. Amostrador automático.

#### 4.5. Balança analítica.

### 5. MATERIAIS E REAGENTES

#### 5.1. Metanol, pureza maior que 99%.

#### 5.2. Etanol, pureza maior que 99%.

#### 5.3. n-Butanol , pureza maior que 99%.

#### 5.4. terc-Butanol (padrão interno), pureza maior que 99%.

#### 5.5. Hidrogênio, pureza 99,999%.

#### 5.6. Ar sintético, pureza 99,999%.

#### 5.7. Nitrogênio, pureza 99,999%.

5.8. Micro-seringa com capacidade de 10,0 $\mu$ L.

5.9. Pipetas Pasteur.

5.10. Frascos com capacidade de 2mL para amostrador automático.

## 6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparo da Aparelhagem.

6.1.1. Instalar as extremidades da coluna no injetor capilar e no detector do cromatógrafo, seguindo o procedimento descrito no manual do equipamento utilizado.

6.1.2. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo:

a) Temperatura no injetor: 175°C.

b) Temperatura no detector: 260°C.

c) Temperatura inicial da coluna: 50°C por 6min.

d) Rampa 1:

Programação: 20°C/min.

Temperatura final: 260°C.

Tempo final: 50min.

e) Gás de arraste: hidrogênio.

f) Pressão na entrada da coluna: 12Psi.

g) Vazão de split: 50mL/min.

h) Vazão de Hidrogênio no detector: 30mL/min (Nota 1).

i) Vazão de Nitrogênio no detector: 30mL/min (Nota 1).

j) Vazão de Ar sintético no detector: 350 a 400mL/min (Nota 1).

6.1.3. Testar vazamentos.

6.1.4. Volume a ser injetado: 1,0 $\mu$ L.

6.1.5. Realizar uma corrida em branco e avaliar a qualidade do detector.

6.1.6. Estando o sinal estável realizar uma compensação do sinal do detector.

Nota 1: Devem ser usados os valores de vazão recomendados pelo fabricante.

6.2. Preparo da Curva de Calibração.

6.2.1. Preparar soluções com os padrões de interesse contendo diferentes concentrações (% em massa) utilizando o n-butanol como solvente. As soluções preparadas devem estar numa faixa de concentrações que normalmente são encontradas nas amostras.

6.2.2. A cada solução preparada adicionar o padrão interno de modo a resultar numa concentração final constante, em torno de 10% em massa.

6.2.3. Injetar cada solução pelo menos três vezes.

6.2.4. Identificar os picos de etanol e/ou metanol e terc-butanol, de acordo com o cromatograma padrão anexo, e obter as respectivas áreas.

6.2.5. Obter as áreas dos picos de metanol, etanol e terc-butanol. Fazer uma média de três injeções de cada solução padrão.

6.2.6. Calcular a relação das áreas entre os picos de acordo com a expressão abaixo:

Onde:

$Ra(m)$  – relação de área do componente m.

$A_m$  – área obtida do componente m.

$A_{PI}$  – área obtida do padrão interno (terc-Butanol).

6.2.7. Criar uma curva de calibração, colocando no eixo das abscissas os valores das relações de área e, no eixo das ordenadas os valores de concentração dos respectivos componentes nas soluções.

6.3. Preparo da Amostra.

6.3.1. Em um frasco de amostrador automático, previamente tarado, pesar aproximadamente 1g da amostra.

6.3.2. Adicionar, com o auxílio de uma pipeta, uma quantidade de padrão interno, para que este fique numa concentração de 10% mm na amostra.

6.4. Execução do ensaio.

6.4.1. Injetar 1,0 $\mu$ L da amostra pura, para confirmar que não há presença de compostos que co-eluem com o terc-butanol.

6.4.2. Em seguida, injetar 1,0 $\mu$ L da amostra adicionada do padrão interno.

6.4.3. Repetir a injeção pelo menos três vezes, para avaliar a repetitividade das injeções.

6.4.4. Identificar no cromatograma da amostra os componentes a serem quantificados, metanol e/ou etanol, a partir da identificação dos mesmos nos cromatogramas das soluções padrões.

## 7. CÁLCULOS E RESULTADOS

7.1. Obter as áreas dos picos das substâncias de interesse presentes na amostra através da integração correta dos mesmos.

7.2. Calcular a relação das áreas referentes ao componente de interesse de acordo com a expressão descrita no item 6.2.5.

7.3. Em seguida, insere-se esta relação obtida na curva de calibração do respectivo componente e faz-se uma interpolação a fim de que se encontre a correspondente concentração do componente na amostra.

7.4. É feita uma média entre os valores obtidos para as três injeções da amostra.

7.5. O resultado é dado em percentagem (%) mássica do álcool correspondente.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)