

Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós - Graduação em Química

*Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado
do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*)*



Hérmesson Jales Dantas

João Pessoa – PB

Março / 2006

Hérmesson Jales Dantas

*Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado
do Óleo de Algodão*

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CENTRO DE CIÊNCIAS
EXATAS E DA NATUREZA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA
PARAÍBA, COMO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA (QUÍMICA ANALÍTICA)

Orientadores: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Dr.^a Marta Maria da Conceição

João Pessoa - PB
Março / 2006

D192e

Dantas, Hérmesson Jales.

Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hisutum*) / Hérmesson Jales Dantas. – João Pessoa, 2006.

86p.

Orientador: Antonio Gouveia de Souza; Marta Maria da Conceição.

Dissertação (mestrado) UFPB/CCEN

1. Biodiesel (combustível). 2. Óleo de algodão. 3. Transesterificação. 4. Cinética.

UFPB/BC.

CDU 662.756.3(043)
2.ed.

**“Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico
de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão”**

HÉRMESSON JALES DANTAS

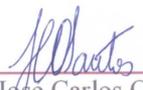
Aprovada em 23 de fevereiro de 2006

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Orientador


Profa. Dra. Marta Maria da Conceição
2ª. Orientadora


Prof. Dr. Edmar Pereira Marques
Examinador


Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos
Examinador

DEDICATÓRIA

**A minha mãe Maria José, ao meu pai, irmãos e sobrinhos,
a minha tia Nevinha pela compreensão e apoio.**

Agradecimentos

- Agradeço a Deus;
- Ao Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela sua orientação, amizade, incentivo, encorajamento e suas valiosas sugestões e por tornar possível a realização deste trabalho;
- A Prof^a. Dr^a. Marta Maria da Conceição, pela sua orientação, amizade e apoio;
- Ao Prof. Dr. José Carlos, pelo apoio e sugestões;
- A pesquisadora Msc. Roberlúcia Candeia pela generosidade e ajuda nos momentos mais complicados na pesquisa;
- Ao Laboratório de Tecnologia Farmacêutica da UFPB, pelas análises de IV, ao Laboratório de Combustíveis da UFRN, pelas análises realizadas e a UFMA pelas análises de cromatografia gasosa;
- Aos amigos: Júnior, Felício (Fefé), Nilson, Rogério, Walber, Vânia, João Leite, Marcolany, Juarez de Góes, Fabinho, Léo, Irinaldo, Berg, Pedro e Giovanna (Cabocla);
- Aos colegas: Marcos Feitosa (Markito), Soraya (Campina), Soraia (Mama), Camila (Uni), Cristiano (Kiko), Márcia, Sayonara (Espeto), Manuel (Calixto), Breno (Ceará), Bruno, Marta Célia (Pocinhos City), Renata, Júlio, Aline, Nataly, Janaina, Nilton (Niltão), Jailson, Jamilton (Kededo), Geuza, Luciana, Karol, Andréia, Zé (Pólota), Lidiane, Evaneide, Daniele (Lita), Hebert, Francisco (Xico), Ricardo (Ricasso), Vicente Queiroga, Edson, Ana Paula, Deoclécio e Lindeberg;
- Aos funcionários e professores do LTM e do LCLBio, pela convivência e pelo companheirismo;

- Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química;
- Ao CNPq pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

	Lista de Tabelas	i
	Lista de Figuras	iii
	Lista de Símbolos	vi
	Resumo	vii
	Abstract	viii
		Pág.
1	INTRODUÇÃO	01
1.2	OBJETIVOS	04
1.2.1	OBJETIVO GERAL	04
1.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	04
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	05
2.1	COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DE ÓLEOS E GORDURAS	05
2.1.1	ALGODÃO	06
2.1.2	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	07
2.3	ANÁLISE TÉRMICA	10
3	METODOLOGIA	29
3.1	OBTENÇÃO DO BIODIESEL	29
3.1.1	ROTA METÍLICA	29
3.1.2	ROTA ETÍLICA	30
3.2	DEGRADAÇÃO TÉRMICA	32
3.3	PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE BIODIESEL ROTA METÍLICA E ETÍLICA/DIESEL	32
3.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	33
3.5	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	39

3.6	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PROTÔNICA (RMN – ¹ H)	40
3.7	CROMATOGRAFIA GASOSA.....	40
3.8	ANÁLISE REOLÓGICA.....	40
3.9	ESTUDO TÉRMICO.....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	42
4.2	CROMATOGRAFIA GASOSA.....	44
4.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	46
4.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTONS.....	50
4.5	ESTUDO TÉRMICO DO ÓLEO DE ALGODÃO, BIODIESEL METÍLICO E ETÍLICO.....	52
4.6	ESTUDO CINÉTICO DAS AMOSTRAS DEGRADADAS.	70
4.7	ANÁLISE REOLÓGICA.....	72
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	78
5.1	CONCLUSÕES.....	78
5.2	SUGESTÕES.....	80
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Algodão Herbáceo (em caroço).....	06
Tabela 2.2 Principais Técnicas da Análise Térmica.....	12
Tabela 2.3 Equações cinéticas para a decomposição térmica.....	23
Tabela 4.1 Características físico-químicas do óleo de algodão.....	42
Tabela 4.2 Parâmetros físico-químicos do biodiesel de algodão, rota metílica e etílica.....	43
Tabela 4.3 Parâmetros físico-químicos do biodiesel de algodão rota metílica.....	44
Tabela 4.4 Parâmetros físico-químicos do biodiesel de algodão rota etílica.....	44
Tabela 4.5 Composição de ácido graxos do óleo de algodão.....	45
Tabela 4.6 Composição média de ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel de algodão.....	45
Tabela 4.7 Dados termogravimétricos das amostras em diferentes atmosferas.....	58
Tabela 4.8 Dados termogravimétrico das amostras degradadas em atmosfera de ar.....	65
Tabela 4.9 Dados calorimétricos das amostras em diferentes atmosferas.....	66
Tabela 4.10 Dados calorimétricos do biodiesel degradado em atmosfera de ar.....	67
Tabela 4.11 Mecanismo da primeira etapa de decomposição térmica..	68
Tabela 4.12 Parâmetros cinéticos sob diferentes atmosferas.....	69
Tabela 4.13 Mecanismo da primeira etapa de decomposição térmica..	70
Tabela 4.14 Parâmetros cinéticos da decomposição térmica do biodiesel de algodão sob atmosfera de ar.....	71
Tabela 4.15 Valores de m das amostras degradadas do biodiesel	

metílico..... 74

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1	Transesterificação de triglicerídeos com álcool..... 07
Figura 2.2	Esquema da reação de transesterificação em passos..... 08
Figura 2.3	Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos: (a) dinâmico; (b) isotérmico e (c) quase-isotérmico.... 16
Figura 3.1	Fluxograma geral da produção do biodiesel de algodão.. 31
Figura 3.2	Sistema usado no processo de degradação do biodiesel.... 32
Figura 4.1	Espectro infravermelho do óleo de algodão..... 46
Figura 4.2	Espectro infravermelho do biodiesel metílico de algodão 47
Figura 4.3	Espectro infravermelho do biodiesel etílico de algodão... 47
Figura 4.4	Espectros infravermelhos das misturas biodiesel/diesel contendo (a) 5% de biodiesel; (b) 10% de biodiesel; (c) 15% de biodiesel; (d) 20% de biodiesel; (e) 25% de biodiesel, obtidos pela rota metílica..... 48
Figura 4.5	Espectros infravermelhos das misturas biodiesel/diesel contendo (a) 5% de biodiesel; (b) 10% de biodiesel; (c) 15% de biodiesel; (d) 20% de biodiesel; (e) 25% de biodiesel, obtidos pela rota etílica..... 49
Figura 4.6	Os espectros RMN- ¹ H do óleo de algodão..... 50
Figura 4.7	Os espectros RMN- ¹ H do biodiesel metílico de algodão. 51
Figura 4.8	Os espectros RMN- ¹ H do biodiesel etílico de algodão.... 51
Figura 4.9	Curvas TG do biodiesel metílico do algodão sob diferentes atmosferas..... 52
Figura 4.10	Curvas TG do Biodiesel metílico de algodão em atmosfera de nitrogênio..... 53
Figura 4.11	Curvas TG/DTG do óleo de algodão sob atmosfera de ar 54

Figura 4.12	Curvas TG/DTG do óleo de algodão em atmosfera de nitrogênio.....	55
Figura 4.13	Curvas TG/DTG do biodiesel metílico de algodão sob atmosfera de ar.....	56
Figura 4.14	Curvas TG/DTG do biodiesel metílico de algodão sob atmosfera de nitrogênio.....	56
Figura 4.15	Curvas TG/DTG do biodiesel etílico de algodão sob atmosfera de ar.....	57
Figura 4.16	Curvas TG/DTG do biodiesel etílico de algodão sob atmosfera de nitrogênio.....	58
Figura 4.17	Curvas TG/DTG do biodiesel degradado a 150 °C durante 1h.....	59
Figura 4.18	Curvas TG/DTG do biodiesel degradado a 150 °C durante 48h.....	60
Figura 4.19	Curvas TG/DTG do biodiesel degradado a 170 °C durante 1h.....	60
Figura 4.20	Curvas TG/DTG do biodiesel degradado a 170 °C durante 48h.....	61
Figura 4.21	Curvas TG/DTG do biodiesel degradado a 190 °C durante 1h.....	62
Figura 4.22	Curvas TG/DTG do biodiesel degradado a 190 °C durante 48h.....	62
Figura 4.23	Curvas TG/DTG do biodiesel degradado a 210 °C durante 1h.....	63
Figura 4.24	Curvas TG/DTG do biodiesel degradado a 210 °C durante 48h.....	64
Figura 4.25	Comportamento reológico do óleo de algodão.....	73
Figura 4.26	Comportamento reológico: (a) biodiesel metílico, (b)	

	biodiesel etílico.....	73
Figura 4.27	Comportamento reológico do diesel tipo D.....	74
Figura 4.28	Viscosidade dos biodiesel degradado em função da temperatura de degradação.....	75
Figura 4.29	Comportamento reológico do biodiesel metílico de algodão após tratamento térmico a: (a) 150 °C; (b) 170 °C; (c) 190 °C; (d) 210 °C.....	76

LISTA DE SÍMBOLOS

TG – Termogravimetria;
DTG – Termogravimetria Derivada;
DTA – Análise Térmica Diferencial;
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial;
CG – Cromatografia Gasosa;
RMN H¹ – Ressonância Magnética Protônica;
TMA – Análise Termomecânica;
ICTAC- Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria;
IV- Infravermelho
R – Constante Universal dos Gases;
E – Energia de Ativação;
A – Fator Pré-Exponencial;
n- Ordem de reação;
 α – Fração decomposta;
T – Temperatura;
t – Tempo;
CR – Coats- Redfern
MD – Madhusudanan;
HM – Horowitz-Metzger;
VK – Van Krevelen;
B 5% - 5% de biodiesel e 95 de diesel mineral;
B 10% -10% de biodiesel e 90 de diesel mineral;
B 15% - 15% de biodiesel e 85 de diesel mineral;
B 20% - 20% de biodiesel e 80 de diesel mineral;
B 25% - 25% de biodiesel e 75 de diesel mineral;
KOH - Hidróxido de potássio;
NaOH -Hidróxido de sódio;

TÍTULO: Estudo termoanalítico, Cinético e Reológico de Derivado do Óleo de Algodão (Gossypium Hisutum).

AUTOR: Hérmesson Jales Dantas

ORIENTADORES: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Dra. Marta Maria da Conceição

PALAVRAS-CHAVES: Biodiesel, óleo de algodão, transesterificação, cinética.

RESUMO

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Com o esgotamento das fontes de energia, especialmente energia fóssil, sobretudo sua impossibilidade de renovação, tem motivado o desenvolvimento de tecnologias que permitem utilizar fontes renováveis de energia. O biodiesel é biodegradável, renovável e obedece ao ciclo de carbono, sendo definido como monoalquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtido através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos e apresenta características físico-químicas semelhantes às do diesel fóssil. Neste trabalho foi realizada a caracterização do biodiesel de algodão nas rotas metílica e etílica, sendo que a rota metílica apresentou maior rendimento. As amostras foram caracterizadas por cromatografia gasosa (CG), infravermelho (IV), RMN – ^1H e análise térmica. Através das análises IV e RMN foi possível confirmar a formação do biodiesel. A cromatografia gasosa indicou a conversão do óleo a biodiesel, na rota metílica o teor de conversão foi de 96,8% e para a rota etílica foi de 97,4%. O biodiesel obtido está em conformidade com as normas da ANP. O óleo de algodão foi estável até 314 °C, o biodiesel metílico até 127 °C e o biodiesel etílico até 122 °C. A temperatura inicial de decomposição do biodiesel foi menor em relação ao óleo, se aproximando do diesel e demonstrando sua maior volatilidade. As curvas termogravimétricas das amostras degradadas sugeriram formação de intermediários. O comportamento reológico do biodiesel de algodão e misturas aproxima-se do diesel corroborando sua importância na utilização como combustível alternativo.

TITLE: Thermoanalytic, kinetic and rheological study of biodiesel derived from cotton oil.

AUTHOR: Hérmesson Jales Dantas

ADVISORS: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Dra. Marta Maria da Conceição

KEY WORDS: Biodiesel, cottonseed, transesterification and kinetic.

ABSTRACT

Most of the world energy consumption derives from oil, coal and natural gas. The shortage of the energy sources, especially the energy from fossil fuels, and moreover the impossibility of its renewal has motivated the development of technologies that allow for the usage of renewable energy sources. Biodiesel is biodegradable, renewable and it obeys the cycle of carbon. It is defined as a blend of mono-alkyl esters of fatty acids derived from renewable sources, as vegetable oils and animal fats. It is obtained by means of a transesterification process, in which takes place the transformation of triglycerides into smaller molecules of fatty acid esters, and it displays physical and chemical characteristics similar to the ones of a fossil fuel-derived diesel oil. This work presents the characterization of cottonseed biodiesel produced either by the methanol or ethanol routes. It was noticed that the methanol route presented a higher yield. The samples were characterized by gas chromatograph, infrared spectroscopy, ¹H-NMR and thermal analysis. By means of infrared and NMR, it was possible to confirm the biodiesel formation. The gas chromatograph analyses pointed out to an oil conversion to biodiesel of 96.8% using the methanol route, whereas the ethanol route conversion was of 97.4%. The biodiesel obtained was in agreement with the standards of ANP, the Brazilian National Agency of Petroleum, Gas and Biodiesel. The raw cottonseed oil was stable up to 314 °C, the methanol biodiesel up to 127 °C and the ethyl biodiesel up to 122 °C. The initial decomposition temperature of the biodiesel was smaller than the one for cottonseed oil, close to the value of the petroleum-derived diesel oil, thus demonstrating the higher volatility of biodiesel. The thermogravimetric curves of the degraded samples suggested the formation of intermediary products. The rheological behavior of cottonseed biodiesel and its blends is close to the behavior of diesel oil, corroborating the importance of the usage of biodiesel as an alternative fuel.

1. INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Com o esgotamento das fontes de energia, especialmente energia fóssil, sobretudo sua impossibilidade de renovação, há uma motivação o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia (FERRARI et al., 2005).

Os óleos vegetais aparecem como uma fonte alternativa de combustível, o seu uso direto em motores de combustão interna não constitui uma inovação recente. Em 1900, Rudolf Diesel (1858 - 1913), inventor do motor do ciclo diesel, utilizou óleo vegetal de amendoim para demonstrar seu invento em Paris (RABELO, 2001 e DEMIRBAS, 2003).

O uso do óleo vegetal como uma alternativa renovável de combustível para competir com o óleo diesel foi proposto no começo de 1980. O estudo mais avançado com o óleo de girassol aconteceu na África do Sul por causa do embargo do óleo diesel. A primeira Conferência Internacional em Plantas e Óleos Vegetais foi organizado em Fargo, Dakota do Norte em agosto de 1982 (FANGRUI et al., 1999).

As vantagens do óleo vegetal como combustível em relação ao diesel são: líquido natural, renovável, alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre, baixo conteúdo aromático e biodegradável (FANGRUI et al., 1999).

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos efetuados com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz à uma série de problemas: carbonização na câmara de injeção, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, através das suas ligações duplas, que conduzem à formação de depósitos. Assim como a baixa volatilidade e à

alta viscosidade é a razão principal por que os óleos vegetais ou gorduras são transesterificados a biodiesel, pois a alta viscosidade conduz a problemas na atomização do combustível (KNOTH e STEIDLEY, 2005).

A diferença de propriedades entre o diesel e os óleos vegetais resulta principalmente da diversidade molecular entre esses dois grupos de substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbonos em torno de quatorze. Os óleos vegetais são triésteres da glicerina, ou seja, produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos, cujas cadeias laterais de ácidos graxos têm números de carbono variando entre dez e dezoito, com valor médio de quatorze a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional do tipo de éster, os óleos vegetais possuem peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel (RAMOS, 1999).

A transesterificação de um óleo com monoálcoois (alcoolise), especificamente metanol ou etanol, promove a quebra da molécula dos triglicerídeos, gerando mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como co-produto. O peso molecular desses monoésteres é próximo ao do diesel (RAMOS, 1999).

A similaridade encontrada nos pesos moleculares estende-se às propriedades físico-químicas, o que incentivou o teste dos ésteres de ácidos graxos como melhor sucedâneo ao diesel que os óleos vegetais "in natura" (RAMOS, 1999).

O biodiesel foi definido pela "National Biodiesel Board" dos Estados Unidos como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (NATIONAL BIODIESEL BOARD, 1999).

Enquanto, produto pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características: (a) é virtualmente livre de enxofre e aromáticos; (b) tem número de cetano equivalente ao diesel; (c) possui teor médio de oxigênio em torno de

11% ; (d) possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional; (e) possui um nicho de mercado específico, diretamente associado à atividades agrícolas; (f) diminui a poluição ambiental (RAMOS, 1999).

A utilização de biodiesel traz uma série de vantagens ambientais, econômicas e sociais. Estudos demonstram que a substituição do óleo diesel mineral pelo biodiesel resulta em reduções de emissões de 20% de enxofre, 9,8% de anidrido carbônico, 14,2% de hidrocarbonetos não queimados, 26,8% de material particulado e 4,6% de óxido de nitrogênio. Os benefícios ambientais podem, ainda, gerar vantagens econômicas.

O país poderia enquadrar o biodiesel nos acordos estabelecidos no Protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos mecanismos de desenvolvimento limpo, já que existe a possibilidade de venda de cotas de carbono através do Fundo Protótipo de Carbono, pela redução das emissões de gases poluentes e também créditos de "seqüestro de carbono", através do Fundo Bio de Carbono, administrados pelo Banco Mundial (FERRARI, 2005).

Por outro lado, enquanto combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação (RAMOS, 1999).

Entre as várias oleaginosas que se têm conhecimento na literatura, as que apresentam um alto teor de óleo na semente, são favoráveis para a produção de biodiesel. Dentre estas podemos destacar as sementes oleaginosas de soja, amendoim, girassol, babaçu, milho, colza, mamona e algodão (VARGAS et al., 1999). A semente de algodão tem grande importância, pois além de ser favorável como produtor de óleo, ainda tem como co-produto linter, que é bastante usado na fabricação de fio em tecelagem, o que elevaria mais ainda o interesse do produtor do campo em cultivá-lo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho objetiva estudar a produção e caracterização do biodiesel de algodão visando seu uso como combustível alternativo.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter o biodiesel de algodão utilizando as rotas metílica e etílica;
- Determinar as propriedades físico-químicas do óleo e do biodiesel de algodão;
- Obter as misturas biodiesel/diesel e caracterizá-las;
- Realizar a degradação térmica do biodiesel de algodão na rota metílica;
- Caracterizar o óleo e o biodiesel de algodão, utilizando as técnicas de Cromatografia Gasosa, Espectroscopia na Região do Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear de ^1H ;
- Estudar o perfil de decomposição térmica do óleo e do biodiesel de algodão através das curvas termogravimétricas não-isotérmicas;
- Determinar as transições entálpicas dos processos utilizando a calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Determinar os parâmetros cinéticos: energia de ativação (E_a), ordem de reação (n) e fator pré-exponencial (A) para as reações de decomposição térmica do biodiesel de algodão, através de dados termogravimétricos em condições não isotérmicas;
- Verificar o comportamento reológico do óleo e do biodiesel de algodão como também do biodiesel metílico degradado.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DE ÓLEOS E GORDURAS

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

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturadas ou insaturadas.

O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros cis, especialmente nos óleos e gorduras naturais.

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

2.1.1 ALGODÃO

O algodoeiro herbáceo (*Gossypium hisutum*) é uma planta de grande complexidade morfológica, possuindo particularidades importantes utilizadas, inclusive, na identificação da espécie dentro do gênero *Gossypium* e da família Malvaceae, da qual ele faz parte. A planta de algodoeiro herbáceo possui uma estrutura organográfica singular com dois tipos de ramificação, apresentando ramos frutíferos e vegetativos, dois tipos de macrofilo (frutíferos e vegetativos) flores completas possuindo um terceiro verticilo floral, as brácteas, que faz uma proteção extra e pode possuir, na base interna e externamente, glândulas de secreção, além de apresentar prófilos, folhas sem bainha com duas estípulas, dois tipos de glândulas e pelo menos duas gemas na base de cada folha (BELTRÃO, 1999).

A semente de algodão contém de 14 a 25% em média de óleo (BLETRÃO, 1999), o qual 1-2% é de ácido graxo mirístico, 18-25% de palmítico, 1-25% de esteárico, 1-2 de palmitoléico, 17-38% de oléico e 45-55% de linoléico (SOLOMONS, 2002).

A tabela 2.1, apresenta a produção de algodão herbáceo na Paraíba, Nordeste e Brasil no ano de 1990 a 2001.

Tabela 2.1 Algodão Herbáceo (em caroço)

Ano	Área Colhida(ha)			Produção (mil frutos)			Rendimento (frutos/ha)		
	Paraíba	Nordeste	Brasil	Paraíba	Nordeste	Brasil	Paraíba	Nordeste	Brasil
2001	6.258	123.778	875.107	2.535	206.570	2.643.524	405	1.668	3.020
2000	23.530	226.998	801.618	17.073	244.201	2.007.102	725	1.075	2.503
1999	10.255	131.292	669.313	5.978	104.750	1.477.030	582	797	2.206
1998	2.773	160.138	825.029	1.836	57.872	1.172.017	662	361	1.420
1997	16.506	268.545	620.417	14.441	129.539	821.271	874	482	1.323
1996	14.152	199.070	744.898	9.267	88.071	952.013	654	442	1.278
1995	24.287	359.181	1.103.536	17.747	171.522	1.441.526	730	476	1.306
1994	21.666	404.200	1.060.564	18.437	285.027	1.350.814	850	705	1.273
1993	7.923	180.825	922.593	2.239	112.841	1.127.364	282	624	1.221
1992	32.458	359.520	1.594.036	14.117	167.268	1.863.077	434	465	1.168
1991	24.266	334.500	1.485.963	15.628	216.843	2.041.123	644	648	1.373
1990	24.508	330.152	1.391.884	11.552	151.324	1.783.175	471	458	1.281

Fonte: IBGE

De acordo com autor (BOCCARDO, 2004), o rendimento em óleo de algodão varia de 0,1-02(t/ha), com 3 meses de colheita e com ciclo de máximo de eficiência anual.

2.2 A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

De um modo geral chama-se transesterificação a reação de um óleo ou gordura (lipídeo) com um álcool para produzir um éster e um co-produto, o glicerol. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários, conforme apresentada na Figura 2.1.

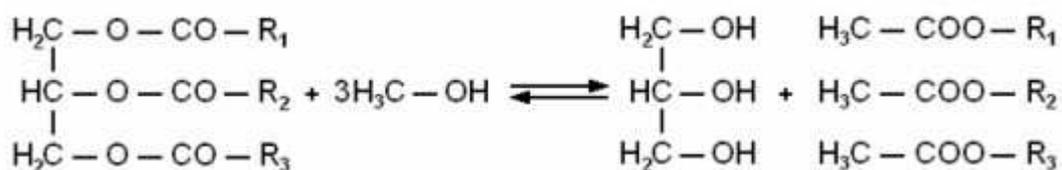


Figura 2.1 Transesterificação de triglicerídeos

Nesta reação, são necessários 3 mols de álcool por cada mol de triglicerídeo (VARGAS et al., 1998). Na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocar a reação para o lado dos produtos) e permitir a separação do glicerol formado (MA, 1999).

Na Figura 2.2 é mostrada em etapas, a transesterificação aplicada à obtenção do biodiesel.

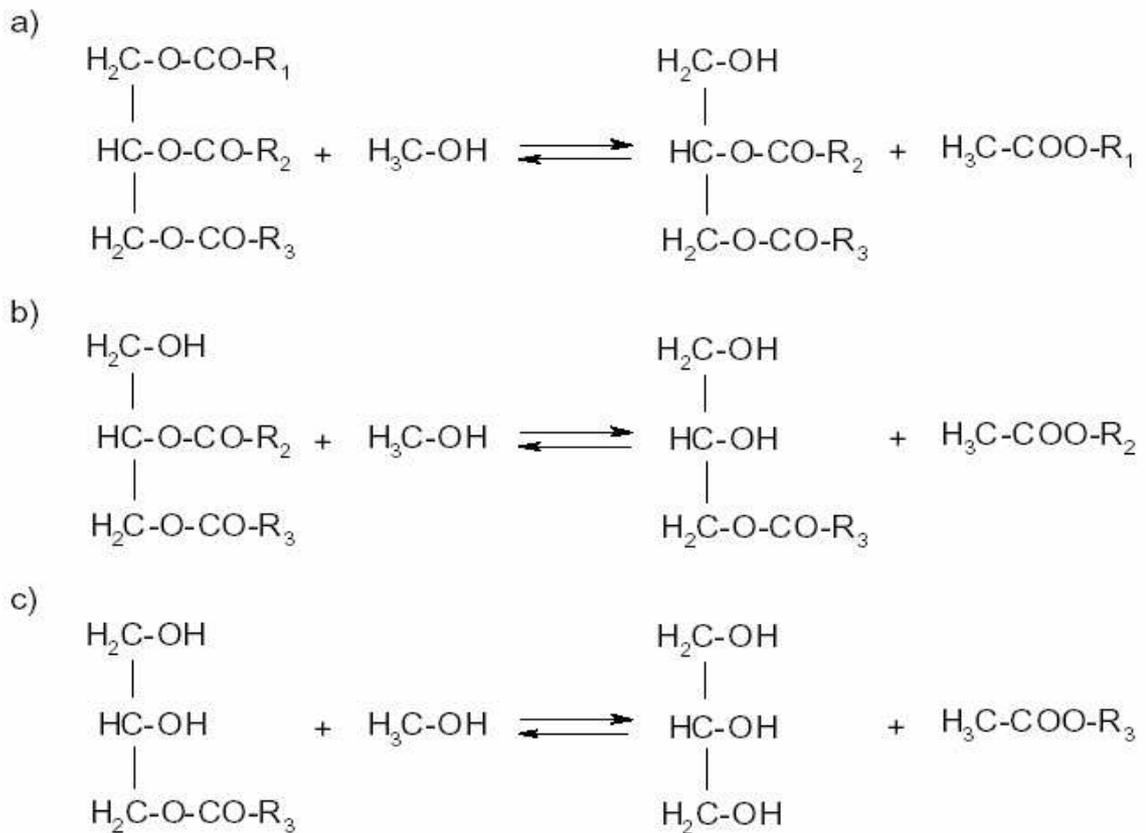


Figura 2.2 Esquema da reação de transesterificação em passos

A reação apresentada mostra a reação de transesterificação aplicada à obtenção do biodiesel na rota metílica.

A literatura aponta que a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação (RABELO, 2001).

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico (FANGRUI et al., 1999). Porém, ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos (ZANIER e JACKIE, 1996 ; FERRARI et al., 2005).

Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são KOH e NaOH (FERRARI et al., 2005; CONCEIÇÃO et al., 2005a).

É importante referir que, apenas os álcoois simples tais como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, podem ser utilizados na transesterificação (NYE et al., 1983; FREEDMAN et al., 1984). Dentre estes, o metanol e o etanol são os mais utilizados, sendo a utilização de metanol na transesterificação geralmente preferida por razões econômicas e por razões relacionadas com o processo. De fato, o metanol é mais barato que o etanol isento de água e possui uma cadeia mais curta e uma maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre os ésteres e a glicerina. Contudo, a utilização de etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, não levanta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade. No entanto, a utilização de etanol implica que este esteja isento de água, assim como que o óleo utilizado como matéria prima apresente um baixo conteúdo de água, pois caso contrário a separação da glicerina será difícil (FREEDMAN et al., 1984; HATEKEAMA e QUINN, 1994; CONCEIÇÃO et al., 2005a).

Vale salientar que no Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool, de forma disseminada em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, podem influenciar numa decisão. Realmente, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, quando este álcool é obtido de derivados do petróleo, no entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, quando essa suposta vantagem ecológica, pode desaparecer (PARENTE, 2003).

Dentre as matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel figuram os óleos de soja e de girassol e alguns tipos de óleos de frituras, como aqueles derivados do processamento industrial de alimentos para refeições

industriais. Outros tipos de óleos vegetais também representam alternativas importantes, como os óleos de babaçu, dendê, mamona, coco, oliva e algodão (FERRARI et al., 2005).

São várias as razões que têm motivado a retomada do biodiesel para a indústria automotiva, tais como o recente aumento nas cotações do barril de óleo cru, a redução dos estoques internacionais de petróleo e questões de caráter político e ambiental (FERRARI et al., 2005).

2.3 ANÁLISE TÉRMICA

2.3.1 DEFINIÇÃO E HISTÓRIA

A análise térmica foi definida por (SANTOS, 2004a) 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”.

O estudo do efeito do calor sobre os materiais tem uma longa história. O homem primitivo já tentava a produção de cerâmica, extração de metais (8000 a.C.) e fabricação de vidros (3400 a.C.). Os alquimistas, nas discussões filosóficas sobre os quatro elementos básicos: fogo, ar, terra e água, desenvolveram ensaios com metais (1500 d.C.), seguidos já por uma breve incursão no universo da termometria e calorimetria (MACKENZIE, 1984; SZABADVARY e BUZAGH-GERE, 1979). Somente depois do século XIX os experimentos sobre o efeito do calor nos materiais tornaram-se mais controlados e mais quantitativos.

A primeira termobalança foi descrita em 1903, usando-se a microbalança de torção de quartzo equipada com um forno elétrico, para estudar a perda de massa aquecendo zircônia e outros minerais. O termo termobalança surgiu em

1915 e a primeira termobalança comercial surgiu nos Estados Unidos, através dos laboratórios da Niagara Eletrônica, avaliada como instrumento em 1949.

A análise térmica difere um pouco das outras técnicas analíticas instrumentais, pois seu desenvolvimento deu-se progressivamente, em função de trabalhos exaustivos de pesquisadores isolados, não sendo caracteristicamente uma técnica de marketing ou de divulgação intensiva, como ocorreu com outras técnicas instrumentais que ao longo dos anos surgiram como panacéia universal analítica.

O surgimento da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) e o grande avanço em equipamentos comerciais resultaram na análise térmica como um campo extremamente ativo, com aplicações em numerosas direções (CONCEIÇÃO, 2000).

2.3.2 TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS

As técnicas termoanalíticas têm-se tornado um instrumento quase que essencial nos estudos da cinética e mecanismo de substâncias, principalmente pelo fato de fornecer informações muitas vezes ausentes em métodos convencionais.

Para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica ela deve atender a três critérios (WENDLANT, 1986):

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

A Tabela 2.2 mostra uma classificação geral das técnicas termoanalíticas de acordo com a propriedade física acompanhada.

Tabela 2.2 Principais Técnicas da Análise Térmica

Técnica	Propriedade	Abreviatura
Termogravimetria	Massa	TG
Termogravimetria Derivada		DTG
Análise Térmica Diferencial	Temperatura	DTA
Calorimetria Exploratória Diferencial	Entalpia	DSC
Análise Termomecânica	Propriedades Mecânicas	TMA
Análise Dinâmico Mecânica		DMA
Termodilatometria	Dimensões	-
Termossonimetria	Propriedades Acústicas	-
Termoacustimetria		TS
Termoptometria	Propriedades Ópticas	-
Termoeletrometria	Propriedades Elétricas	-
Termomagnetometria	Propriedades Magnéticas	-
Análise Termoparticulada	Desprendimento de partículas	TPA

A habilidade das técnicas de caracterizar os materiais é bastante aperfeiçoada quando combinada com outra técnica analítica, principalmente para caracterização dos produtos gasosos liberados, sendo frequentemente possível realizar medidas simultâneas de mais que uma propriedade (BROWN, 1988).

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

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

Segundo WENDLANT (1986), as técnicas termoanalíticas mais usadas são TG e DTA, seguidas por DSC e TMA.

2.3.2.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A Termogravimetria é uma técnica na qual a variação de massa que ocorre na amostra, perda ou ganho, é acompanhada em função do tempo (a uma temperatura constante) ou em função da temperatura.

A termogravimetria é essencialmente aplicável quando se deseja acompanhar variações de massa envolvidas em um experimento e este tipo de medida é realizada utilizando-se um equipamento denominado termobalança.

A termobalança consiste na combinação de uma microbalança eletrônica adequada com um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, à medida em que a amostra é aquecida ou resfriada (WENDLANT, 1986 e CONCEIÇÃO, 2004).

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

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

O porta-amostra deve ser escolhido de acordo com a amostra a ser analisada e com a temperatura máxima de aquecimento aplicada a amostra. Os porta-amostras são geralmente constituídos de alumínio (temperatura máxima de 600 °C), alumina (temperatura máxima de 1200 °C), platina, níquel, quartzo, tungstênio, grafite e cobre.

A atmosfera que circunda a amostra pode ser controlada, possibilitando trabalhar com atmosfera estática ou dinâmica à pressão ambiente, sob pressão ou a vácuo. Os gases utilizados podem ser inertes (nitrogênio, argônio), oxidantes (oxigênio) ou corrosivos (BRADLEY e WENDLANT, 1973; WENDLANT, 1972).

Os resultados de experimentos termogravimétricos são curvas, nas quais se observam variações de massa, de modo que se originem produtos voláteis (IONASHIRO e GIOLITO, 1980).

A aplicação da termogravimetria para um problema particular é possível se uma mudança de massa for observada, se a mudança de massa não for observada, podem ser utilizadas outras técnicas térmicas tais como: DSC, DTA e TMA. Se a mudança de massa for muito pequena (<1%), pode-se empregar a análise de gás desprendido (EGA) (FERNANDES, 1995; MATOS et al., 1995).

De acordo com (CONCEIÇÃO, 2000) 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, etc;
- ✓ Estudos sobre corrosão de metais em atmosferas constituídas por diferentes gases e em faixas muito amplas de temperatura;
- ✓ Estudos sobre a velocidade de destilação e evaporação de líquidos e de sublimação de sólidos;
- ✓ Estudos 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;

- ✓ Estudo sistemático das propriedades térmicas dos precipitados, de acordo com os processos de precipitação utilizados;
- ✓ Desenvolvimento de processos analíticos gravimétricos;
- ✓ Estudo da curva de ignição dos meios de filtração e da conveniência de se secar ou calcinar um precipitado;
- ✓ Determinação de um único componente ou da composição de misturas com dois ou três componentes;
- ✓ Caracterização funcional de compostos orgânicos;
- ✓ Definição da estequiometria;
- ✓ Estabelecimento da composição e estabilidade térmica de compostos intermediários;
- ✓ Composição do resíduo e decomposição térmica em várias condições de atmosfera e temperatura.

A Termogravimetria Derivada (DTG) é a derivada primeira da curva termogravimétrica, ou seja, a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura. A curva DTG apresenta as informações de uma forma mais visualmente acessível, mostrando com mais clareza os pontos inicial e final do processo, sendo a área diretamente proporcional à variação de massa, levando à pronta determinação da temperatura do pico e indicando as temperaturas inicial e final do processo (FERNANDES, 1995). Como aplicações da curva DTG podem ser citadas:

- a) Separação de reações sobrepostas: A partir da curva DTG pode-se identificar as reações sobrepostas através da formação dos picos, pois cada pico formado corresponde a um fenômeno que está ocorrendo;
- b) Identificação de uma determinada substância: Através dos picos registrados na curva DTG, mantendo-se as mesmas condições de análise,

torna-se possível a identificação da amostra, considerando a atmosfera circundante, fluxo de gás, massa da amostra, composição do cadinho e a razão de aquecimento;

c) Cálculo da variação de massa em reações sobrepostas;

d) Análise quantitativa por medida da altura do pico;

e) Distinção entre eventos térmicos, quando comparados com a curva DTA.

2.3.2.1.1 MÉTODOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

Os métodos termogravimétricos são classificados em: dinâmico, isotérmico e quase-isotérmico (WENDLANDT, 1972, CONCEIÇÃO et al., 2005b), conforme podemos observar na Figura 2.3.

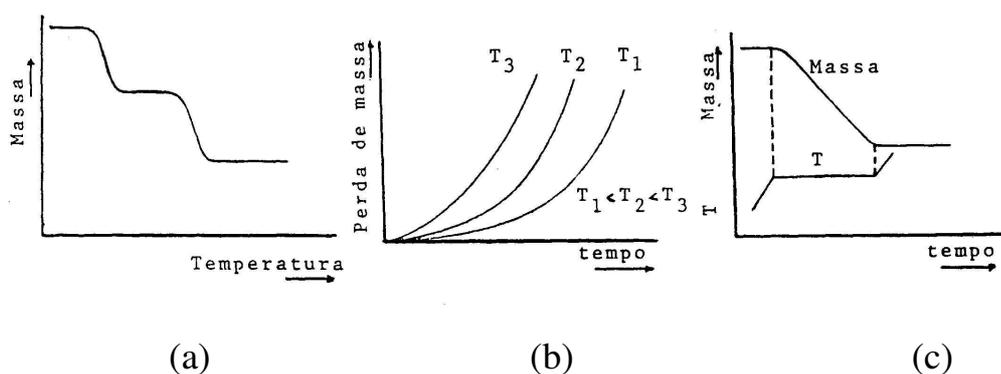


Figura 2.3 Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos: (a) dinâmico; (b) isotérmico e (c) quase-isotérmico.

No método dinâmico a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta. Este método é o mais geral, quando se

utiliza o termo termogravimetria normalmente refere-se à termogravimetria dinâmica.

No método isotérmico a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo, mantendo-se a temperatura constante, sendo geralmente utilizado em trabalhos cinéticos.

No método quase-isotérmico a partir do momento em que começa a perda de massa da amostra ($\Delta m \neq 0$), a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize novamente ($\Delta m = 0$), neste momento recomeça-se o aquecimento e este procedimento pode ser repetido em cada etapa da decomposição (YOSHIDA, 1993).

2.3.2.1.2 FATORES QUE PODEM INFLUENCIAR AS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS

Algumas técnicas instrumentais possuem um grande número de fatores que pode afetar a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais, dentre elas a análise térmica. Os fatores que podem influenciar o aspecto das curvas termogravimétricas são denominados fatores experimentais e são classificados em duas categorias (KEATTCH e DOLLIMORE, 1975; CAVALHEIRO et al., 1995):

1 - Fatores Instrumentais, dentre os quais pode-se citar:

- ✓ atmosfera do forno;
- ✓ composição do porta-amostra;
- ✓ razão do fluxo do gás de arraste;
- ✓ razão de aquecimento do forno;
- ✓ geometria do porta-amostra e do forno;
- ✓ sensibilidade do mecanismo de detecção.

2 – Fatores característicos da amostra, dentre os quais pode-se citar:

- ✓ **natureza da amostra;**
- ✓ **granulometria da amostra;**
- ✓ **quantidade da amostra;**
- ✓ **calor de reação;**
- ✓ **compactação da amostra;**
- ✓ **solubilidade dos gases liberados;**
- ✓ **condutividade térmica da amostra.**

O conhecimento detalhado da ação destes fatores é muito importante, pois permite que o operador tire o máximo proveito das curvas termogravimétricas, evitando que os erros mascarem os resultados. Para se ter uma boa reprodutibilidade nas medidas é importante que se tenha a amostra e as condições experimentais com as mesmas características. Muitos dos fatores citados ainda continuam sendo estudados, porque apesar de boa parte deles ser constante para uma dada termobalança (geometria do porta-amostra, sensibilidade do mecanismo de detecção), muitos outros fatores são variáveis e difíceis de serem controlados (solubilidade dos gases liberados, perturbações eletrostáticas, compactação da amostra).

2.3.2.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a técnica na qual se mede a diferença de energia liberada ou fornecida entre a amostra e um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação de temperatura. O termo DSC foi utilizado primeiramente em 1963. O equipamento utilizado nesta

técnica foi denominado de Calorímetro Exploratório Diferencial (CONCEIÇÃO, 2004 e SILVA, 2005).

Quando um material sofre algum tipo de mudança de estado físico ou quando sofre reação química, ocorre liberação ou absorção de calor. O DSC mede as variações de energia térmica para manter em equilíbrio as temperaturas da amostra e do material de referência, durante o evento térmico. As mudanças de energia na amostra, em relação à referência, ocorrem devido às transições endotérmicas ou exotérmicas como as causadas por mudança de fase, fusão, inversão da estrutura cristalina, ebulição, sublimação e vaporização, ou reações tais como: desidratação, dissociação, decomposição, gelatinização, oxidação, redução e outras reações químicas. De maneira geral, transição de fase, desidratação, redução e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos, isto é válido tanto para DSC quanto para DTA. Como aplicações do DSC podemos citar:

- ✓ Estudo de eventos térmicos - calor específico, pureza, polimorfismo, transição vítrea, gelatinização, cinética de reações, comportamento de fusão e cristalização;
- ✓ Identificação de substâncias – através da forma, posição e número de picos endotérmicos ou exotérmicos em função da temperatura;
- ✓ Determinação quantitativa de substâncias - pois o calor da reação é proporcional à quantidade de substância;
- ✓ Identificação, composição quantitativa de materiais e estabilidade térmica e oxidativa – Sendo utilizada na área de polímeros, metalúrgica, geologia, cerâmica, alimentos;
- ✓ Determinação da estabilidade térmica, oxidação em óleos vegetais.

2.4.1 EQUAÇÕES CINÉTICAS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Em geral a velocidade de reação homogênea da forma:



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

A equação de velocidade é dada por:

$$V = k f(C) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

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

$$k = A e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

em que: E = Energia de ativação; A = Fator pré-exponencial; R = Constante universal dos gases.

A maioria das reações do estado sólido podem ser representadas por equações do tipo:

$$g(\alpha) = k(T) t \quad (\text{Eq. 2.3})$$

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

De maneira geral, as equações cinéticas que descrevem a decomposição térmica podem ser classificadas em diferentes tipos de processos, denominados de processos controlados por nucleação, por mecanismos de difusão e por reações na fase limítrofe, os quais incluem aspectos geométricos e físico-químicos, dependendo da etapa determinante da velocidade de reação (MATTOS et al., 1995).

a) Processos controlados por Nucleação

A nucleação é seguida pelo crescimento nuclear, com ou sem superposição de núcleos, e são consideradas as velocidades das duas etapas, por serem significativas na descrição cinética da decomposição (WENDLANT, 1986). Pertencem a este grupo as seguintes equações:

- ✓ P_n (Lei de Potência);
- ✓ A_m (Equação de Avrami-Erofeyev);
- ✓ A_n (Equação de Prout-Tompkins);
- ✓ F_1 (Equação de Ordem 1).

b) Processos controlados por Mecanismos de Difusão

Ocorrem nos processos em que a nucleação é instantânea e o prosseguimento da reação ocorre por interpenetração das partículas reagentes, que provavelmente é a etapa determinante da velocidade do processo (WENDLANT et al., 1973; SESTAK, 1979). Tem-se os seguintes mecanismos de difusão:

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

c) Processos controlados por reações na Fase Limítrofe

Se o processo de nucleação ocorre de acordo com o modelo da nucleação instantânea e se a difusão for extremamente rápida, impedindo que os reagentes se combinem tão rapidamente na interface da reação a fim de estabelecer o

estado de equilíbrio, o processo será controlado pela fase limítrofe (SESTAK, 1979; HUBERT, 1969; FEVRE e MURAT, 1974). A velocidade da transformação é governada pelo movimento da interface e as relações entre a fração decomposta e o tempo podem ser encontradas a partir de considerações geométricas. Estes modelos são conhecidos também por geometria em contração e são denominados de:

- ✓ R1 (Crescimento Nuclear Unidimensional);
- ✓ R2 (Crescimento Nuclear Bidimensional);
- ✓ R3 (Crescimento Nuclear Tridimensional).

A expressão cinética apropriada para a decomposição térmica de uma amostra é geralmente determinada analisando-se os dados experimentais e utilizando a equação que proporcione um melhor ajuste da curva experimental. As equações cinéticas mais utilizadas (CRIADO et al., 1984; NORRIS et al., 1980) para a decomposição térmica estão apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Equações cinéticas para a decomposição térmica

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

Na prática, a determinação do modelo cinético de uma reação é realizada tentando-se ajustar algumas equações, com auxílio de programas. O tratamento matemático de cada curva cinética consiste na determinação dos coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas. O critério de seleção do melhor modelo cinético é baseado no valor do coeficiente de correlação linear mais próximo de 1 e do menor desvio padrão, entre os valores experimentais e calculados de $g(\alpha)$. As curvas obtidas para o modelo que melhor se ajustar aos dados experimentais são utilizadas no cálculo dos parâmetros cinéticos.

2.4.2 MÉTODOS CINÉTICOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

O procedimento cinético, classicamente utilizado, consiste na determinação da fração decomposta (α) em função do tempo de reação, quer em processos ocorrendo à temperatura constante, quer em processos em que a temperatura varia linearmente com o tempo.

A velocidade da reação é geralmente definida em função da fração decomposta (α), que ao ser utilizada na termogravimetria é definida como a relação entre a perda de massa em um tempo (t) ou temperatura (T) e a perda de massa total para um dado estágio da reação (CARROL e MANCHE, 1970; CONCEIÇÃO et al., 2005b):

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_\infty} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

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

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

2.4.2.1 MÉTODO ISOTÉRMICO

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

Um procedimento experimental de tratamento isotérmico foi descrito por Ferrillo e Granzow, no qual o forno foi pré-aquecido antes da temperatura desejada e a amostra, previamente pesada, foi introduzida no aparelho e imediatamente após iniciou-se o registro das perdas de massa em função do tempo (FERRILLO e GRANZOW, 1980; FERRILO e GRANZOW, 1984).

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

$$V = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{Eq. 2.5})$$

em que: α = fração decomposta; t = tempo de reação; T = temperatura da amostra. A função $f(\alpha)$ deve ser determinada experimentalmente e sua forma indica o mecanismo através do qual a decomposição se processa.

Desenvolvendo a Equação (2.5), tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \therefore \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)dt \therefore \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) \int_0^t dt \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Fazendo $g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ (Eq. 2.7), tem-se então:

$$g(\alpha) = kt \quad (\text{Eq. 2.8})$$

A função $g(\alpha)$ é determinada tentando-se ajustar as equações mostradas na Tabela 2.2, com auxílio de programas. A função $k(T)$, que descreve a

constante de velocidade da reação em relação à temperatura, é usualmente descrita pela lei de Arrhenius. Esta expressão, que é totalmente aceita para reações homogêneas, é então estendida para reações heterogêneas, apesar do significado dos parâmetros serem questionáveis neste caso. Assim, para distinguir entre reações homogêneas e heterogêneas, os parâmetros cinéticos devem ser designados aparente.

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

Uma vez determinado o modelo cinético que descreve a reação em estudo, a repetição da experiência em diferentes temperaturas permite que se calcule a energia de ativação e o fator de frequência através da Equação de Arrhenius na forma linearizada:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

2.5 MÉTODO DINÂMICO OU NÃO-ISOTÉRMICO

O primeiro conceito de cinética dinâmica foi apresentado em 1928. Entretanto, somente a partir da década de 60, publicou-se um grande número de artigos em que os parâmetros cinéticos, energia de ativação e fator pré-exponencial, para reações de decomposição térmica de sólidos, foram determinados por técnicas dinâmicas TG, DTA ou DSC (CONCEIÇÃO, 2004).

O método dinâmico, utilizando a termogravimetria, tem sido amplamente utilizado nos últimos anos, em estudos cinéticos de decomposição térmica das

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

Como no método isotérmico, os cálculos cinéticos através da termogravimetria dinâmica são baseados na Equação 2.5:

$$V = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$$

onde o valor de $k(T)$, que geralmente aplica-se em intervalos limitados de temperatura(ZSAKÓ, 1996; FLYNN e WALL, 1968), é substituído de acordo com a equação de Arrhenius e incluindo-se a razão de aquecimento:

$$\phi = \frac{dT}{dt} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

obtem-se a seguinte Equação:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Escrevendo a Equação (2.11) na forma integral, tem-se:

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (\text{Eq. 2.12})$$

O primeiro termo da equação (2.12) é fácil de resolver e depende da função $f(\alpha)$, entretanto, a integral da exponencial não apresenta solução exata,

mesmo assim, várias aproximações para o cálculo desta integral têm sido propostas, originando métodos diferentes para o cálculo dos parâmetros cinéticos (SANTOS et al., 2002).

3. METODOLOGIA

3.1. OBTENÇÃO BIODIESEL

O biodiesel foi obtido a partir do óleo de algodão comercial adquirido no comércio local e de marca produzida por uma indústria brasileira, sendo sintetizados pelas seguintes rotas:

3.1.1 ROTA METÍLICA

Inicialmente foi obtido o metóxido de potássio misturando 20 g de metanol com 1 g de KOH para cada 100 gramas do óleo em um béquer sob agitação constante, até dissolução total do KOH.

Em seguida adicionou-se o metóxido de potássio ao óleo de algodão, sobre uma placa de aquecimento com agitação magnética, para efetuar a reação de transesterificação durante o tempo de 40 minutos a temperatura ambiente.

Ao término da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, com o intuito de separar as fases. Após 20 minutos foi possível observar duas fases bem distintas: uma fase rica em ésteres metílicos, menos densa e mais clara, e uma fase rica em glicerina, mais densa e mais escura.

Após repouso de 24 horas, a glicerina foi recolhida para um béquer. Em seguida, determinou-se a massa e o volume da solução, submetendo-se ao processo de lavagem e aquecimento de 100 °C, durante 15 minutos, com o objetivo de evaporar a água e o álcool residual. Após este processo obteve-se o biodiesel. O produto final (biodiesel) seguiu para as caracterizações.

3.1.2 ROTA ETÍLICA

Mensurou-se 40 g de álcool etílico e 1 g de KOH para 100 gramas do óleo de algodão. Dissolveu-se o hidróxido de potássio no álcool etílico para obtenção do etóxido de potássio. Em seguida adicionou-se o etóxido de potássio ao óleo sob agitação constante, onde ocorreu a reação de transesterificação durante um tempo de 120 minutos à temperatura ambiente.

No final da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, onde pôde ser observada a separação da glicerina do biodiesel. Sendo o biodiesel a fase leve e a glicerina a fase mais densa. Após repouso de 24 horas, foi feita a coleta da glicerina para um béquer e com o biodiesel procedeu-se o processo de purificação, o qual constitui-se na lavagem e secagem, como já descrito no processo da rota metílica.

A Figura 3.1 ilustra o fluxograma geral da produção do Biodiesel de Algodão.

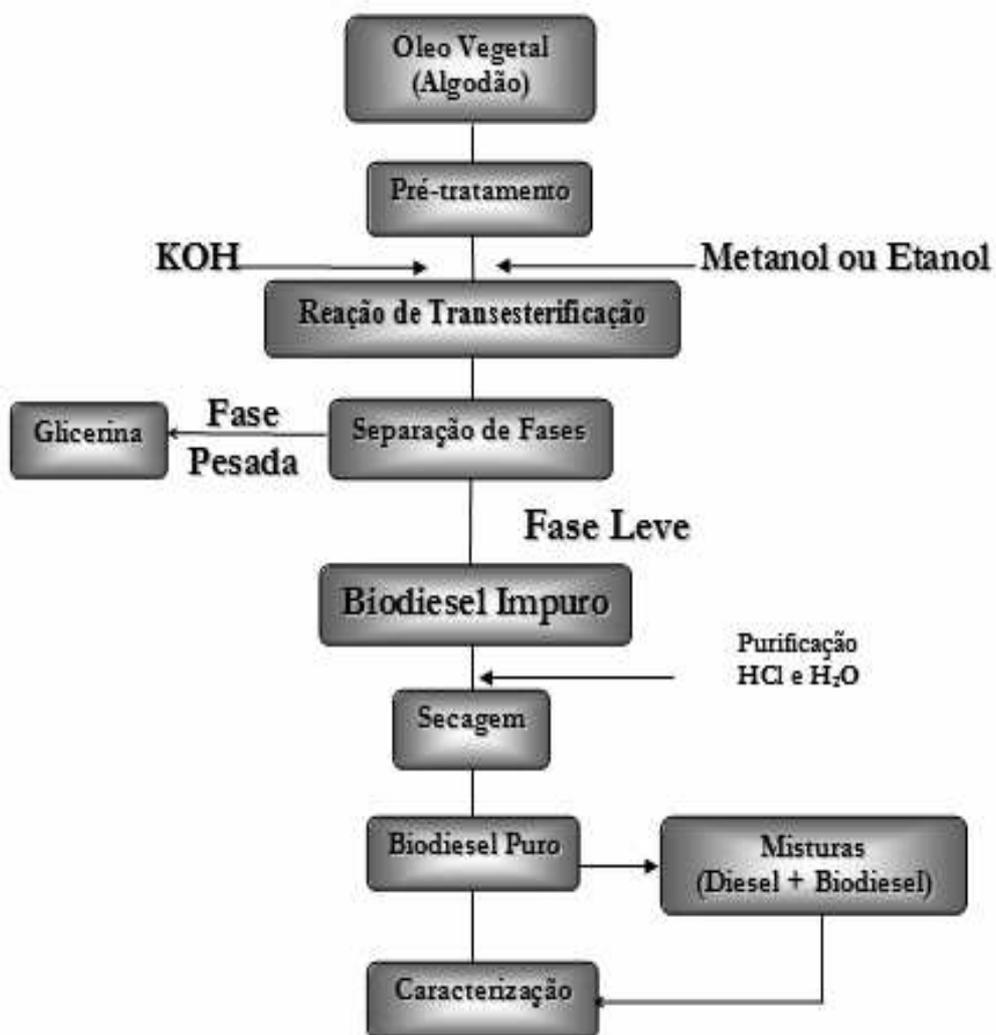


Figura 3.1 Fluxograma geral da produção do biodiesel de algodão

3.2 DEGRADAÇÃO TÉRMICA

A degradação térmica do biodiesel de algodão foi realizada em atmosfera de ar, com fluxo de 30 mL min^{-1} , nas temperaturas de 150, 170, 190 e 210 °C, durante 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 36 e 48 horas. O sistema usado no processo de degradação térmica encontra-se ilustrado na Figura 3.2.

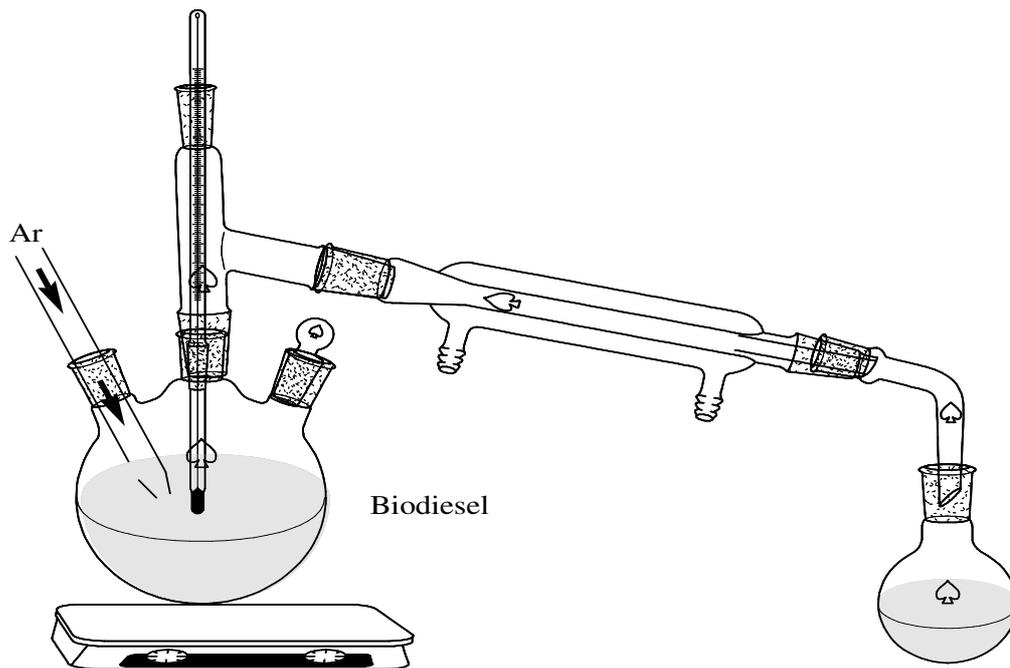


Figura 3.2 Sistema usado no processo de degradação do biodiesel de algodão

3.3 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE BIODIESEL ROTA METÍLICA E ETÍLICA/DIESEL

As amostras foram preparadas misturando o biodiesel e diesel, sendo as percentagens de incorporação de biodiesel de 5 (B5), 10 (B10), 15 (B15), 20 (B20) e 25 (B25) em volume. As amostras foram preparadas utilizando diesel D. Em seguida foram realizadas as caracterizações físico-químicas das mesmas.

3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

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

3.4.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo, definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de 1 grama da amostra. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre.

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

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

O cálculo baseia-se na Equação:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{Vxfx5,61}{P} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

em que: V = número de mL de solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na solução; f = fator da solução de hidróxido de sódio e P = número de gramas da amostra.

3.4.2 ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

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

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

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

$$\text{Ácidos graxos livres} = \frac{Vxfx28,2}{P} \quad (\text{Eq.3.2})$$

em que : V = número de mL de solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na solução; f = fator da solução de hidróxido de sódio e P = número de gramas da amostra.

3.4.3 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

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

Na determinação do índice de saponificação, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Em seguida, adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e aqueceu-se até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e logo após titulado a quente com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rosa.

O cálculo para determinação do índice de saponificação foi baseado na Equação:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{V_x f x 28}{P} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

em que: V = diferença entre os números de mL do ácido clorídrico 0,5 N gastos nas duas titulações; f = fator de ácido clorídrico 0,5 N e P = número de gramas da amostra.

3.4.4 TEOR DE ENXOFRE

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

Pelo EDX-800 é possível fazer análises qualitativas e quantitativas rápidas e exatas de elementos do carbono a urânio.

Para a determinação do teor de enxofre, inicialmente preparou-se a cubeta de amostragem com o filme de polipropileno. Utilizou-se nitrogênio líquido para manter a temperatura do detector em torno de $-166\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após a calibração com a placa de alumínio, a cubeta com a amostra foi introduzida na cuba do equipamento para análise. O tempo típico de análise foi de 2 a 4 minutos por amostra.

A importância da determinação de enxofre é que na combustão, o enxofre se converte nos óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) e se os gases condensarem em superfícies frias ocorre uma corrosão forte pelos ácidos que se formam.

3.4.5 DENSIDADE

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

Após a calibração do equipamento com água destilada, mediu-se 50mL de amostra e preencheu-se a célula do densímetro para fazer-se a determinação da densidade. A leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento a 20°C em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

3.4.6 ÍNDICE DE IODO

O índice de iodo indica o grau e a quantidade de insaturação em condições específicas de ensaio. O índice de iodo exprime-se na quantidade de halogênio fixado em 100g de gordura ou óleo. Os resultados obtidos por este método dependem de fatores tais como: o tempo de contato, a natureza de portadora do iodo (solução utilizada na determinação) e o excesso de iodo, sendo necessário cumprir estritamente as mesmas condições.

O índice de iodo foi determinado pelo método de Hübl, onde uma quantidade conhecida da amostra foi dissolvida em clorofórmio e permitiu-se a reação da solução com o excesso de halogênio durante um determinado tempo à temperatura ambiente e na ausência de luz. O iodo na solução quebra as ligações insaturadas das moléculas que compõem as gorduras ou óleos, permanecendo as mesmas ligadas a estas. Após a reação, a diferença na quantidade iodo foi determinada por titulação com uma solução de tiosulfato de sódio de concentração conhecida.

O índice de iodo foi calculado pela expressão:

$$\text{Índice de iodo} = \frac{V_x f \times 1,27}{P} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

em que: V = diferença entre os números de mL de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gastos nas titulações; f = fator da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N e P = número de g da amostra.

3.4.7 GLICERINA LIVRE

A amostra contendo a glicerina é saponificada, liberando a glicerina da sua forma de éster. Em seguida a glicerina é separada da parte graxa, por extração com água acidulada.

O procedimento inicial e geral para determinar a glicerina livre e combinada consistiu em tomar-se uma amostra de 3g do biodiesel de algodão em um funil de separação de 500 mL. Adicionou-se 20mL de água destilada e 0,5mL de ácido sulfúrico (1:4), agitou-se para homogeneizar a solução e deixou-se em repouso até que se defina duas fases. A fase mais densa (mais clara), foi retirada do funil de separação e colocada em um erlenmeyer de 250mL.

A glicerina livre foi determinada com a solução retirada do funil de separação. Adicionou-se 50mL de solução de periodato de sódio 5,5g/L.

Deixou-se em repouso por 10 minutos. Em seguida adicionou-se 4g de bicarbonato de sódio e 1,5g iodeto de potássio, agitou-se para homogeneizar. Essa solução foi titulada com arsenito de sódio 0,1N até a coloração ficar um pouco mais clara, em seguida adicionou-se 3 gotas de solução de amido, continuou-se a titulação até viragem do analítico, ou seja, quando a coloração estava incolor.

O cálculo foi baseado na Equação:

$$\text{Glicerina livre} = \frac{[(VB - V1) \times T \times 0,1]}{m} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

em que: VB= volume de arsenito consumido numa titulação em branco (VB= 26,2mL); V1= volume de arsenito consumido na titulação da amostra; T= título da solução de arsenito de sódio (2,22) e m= massa da amostra do biodiesel.

3.4.8 GLICERINA TOTAL

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

$$\%GT = \frac{20718(B - A)N}{P} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

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

3.4.9 ÍNDICE DE CETANO

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

3.4.10 DESTILAÇÃO

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

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

3.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

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

3.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PROTÔNICA (RMN – ^1H)

Os espectros de RMN – ^1H foram obtidos em um equipamento GEMINI-300BB, em clorofórmio deuterado.

3.8 CROMATOGRAFIA GASOSA

Gases ou substâncias voláteis podem ser separados utilizando-se a técnica denominada Cromatografia Gasosa. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólido ou líquida) e uma fase móvel (gasosa) (COLLINS, 2000).

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

O procedimento experimental consistiu em pesar-se 0,2 g da amostra em um balão, adicionou-se 3,0 mL de KOH 0,5N, fez o refluxo por 4 minutos (contando a partir da primeira gota da solução). Adicionou-se 7,5 mL da solução de esterificação, e fez-se o refluxo por 30 minutos. Colocou-se o conteúdo dentro do funil de separação. Adicionou-se 12,5 mL de éter etílico e 25 mL de água destilada. Agitou-se e deixou separar as duas fases. A parte inferior passa para outro funil de separação. Neste novo funil de separação, adicionou-se 12,5 mL de éter etílico e 25 mL de água destilada. Desprezou-se a parte inferior usando papel de filtro, no próprio tubo, com sulfato de sódio anidro contido no papel de filtro no funil (HARTMAN e LAGO, 1973).

3.8 ANÁLISE REOLÓGICA

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

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

3.9 ESTUDO TÉRMICO

As curvas TG/DSC foram obtidas simultaneamente em um analisador térmico, marca TA instruments, modelo SDT 2960, através do método não isotérmico de análise, com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosferas de ar e nitrogênio com fluxo de $110\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ no intervalo de $28 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$. As curvas TG das amostras foram obtidas para verificar o perfil de decomposição térmica (CARRASCO et al., 1993; WENDLANT et al., 1986).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As caracterizações físico-químicas do óleo e biodiesel de algodão foram realizadas determinando-se alguns parâmetros tais como: índice de acidez, ácido graxo livre, índice de saponificação, índice de iodo, teor de umidade, glicerina livre e glicerina total.

4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE ALGODÃO

A transesterificação é influenciada pelas propriedades do óleo utilizado. Conforme os resultados apresentados na Tabela 4.1, o índice de acidez está abaixo de 2 mg KOH/g de óleo, assim como o teor de umidade abaixo de 0,5%. O valor do índice de iodo informa as quantidades de ligações insaturadas no óleo, e de acordo com o resultado apresentado, não ocorreu nenhum processo de oxidação significativa.

Tabela 4.1 Características físico-químicas do óleo de algodão

Parâmetros	Óleo de algodão
Índice de acidez (mg KOH/g)	1,23
Ácido graxos livres (%)	0,82
Índice saponificação(mg KOH/g)	190
Índice de iodo(g/100g)	107,25
Teor de umidade (%)	0,047

4.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE ALGODÃO

Os valores apresentados na Tabela 4.2 das caracterizações físico-químicas do biodiesel sugerem, que o mesmo encontra-se nas condições permitidas pela Resolução 42 da ANP. Os valores do índice de acidez e ácido graxos livres influenciam na hidrólise do biodiesel e oxidação, porém foi observado que os valores estão bem abaixo dos valores permitidos.

Tabela 4.2 Parâmetros físico-químicos do biodiesel de algodão, rota metílica e etílica

Parâmetros	Biodiesel de algodão rota metílica	Biodiesel de algodão rota etílica	Limites ANP
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,033	0,79	0,80
Índice de iodo (g/100g)	105,38	99,92	Anotar
Teor de umidade (%)	0,05	0,049	0,05
Glicerina livre (%)	0,019	0,020	0,02
Glicerina total (%)	0,36	0,035	0,38
Densidade 20 °C (g/cm ³)	0,855	0,876	Anotar
Teor de enxofre (%)	0,001	0,001	Anotar
Ponto de fulgor (min) ^o C	167	160	100
Corrosividade ao cobre	1	1	1

4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS BIODIESEL/DIESEL

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4, compara o teor de enxofre do diesel com o biodiesel. Observou-se uma diminuição brusca, confirmando a sua importância ambiental. E conforme esperado, o teor de enxofre do combustível diminuiu com o aumento da fração de biodiesel na mistura. Todas as amostras, tanto diesel quanto as misturas, enquadraram-se no limite de enxofre conforme as normas da Portaria 310/2001 da ANP. Todas as amostras das misturas apresentaram valores da densidade próxima ao diesel, o que mostra que mesmo com a adição do biodiesel ao diesel, não irá influenciar na fluidez do combustível no motor.

Tabela 4.3 Parâmetros físico-químicos do biodiesel de algodão rota metílica

Análises/misturas	5%	10%	15%	20%	25%	Diesel	Limite Diesel D
Enxofre (%)	0,130	0,101	0,062	0,036	0,035	0,168	0,20
Densidade 20 °C (g/cm ³)	0,8556	0,8560	0,8577	0,8583	0,8592	0,8530	0,82-0,865
Fulgor (°C)	57	59	60	61	62	54	38
Destilação 85% (°C)	352	350	349,1	350	350,3	355	360
Índice de cetano	48,9	49,5	49,6	50	50,6	45	45

Tabela 4.4 Parâmetros físico-químicos do biodiesel de algodão rota etílica

Análises/misturas	5%	10%	15%	20%	25%	Diesel	Limite Diesel D
Enxofre (%)	0,161	0,115	0,096	0,074	0,038	0,168	0,20
Densidade 20°C (g/cm ³)	0,8459	0,8476	0,8492	0,8511	0,8527	0,8530	0,82-0,865
Fulgor (°C)	57	58	59	61	63	54	38
Destilação 85%(°C)	353,0	350,7	349,5	350,1	349,3	355	360
Índice de cetano	52,1	52,1	52,3	51,8	52,5	45	45

4.2 CROMATOGRAFIA GASOSA

A Tabela 4.5 apresenta a composição média de ácidos graxos do óleo de algodão obtidos por Cromatografia Gasosa.

Tabela 4.5 Composição de ácido graxos do óleo de algodão

Símbolo Numérico	Nome IUPAC	Nome Trivial	Composição de Ácidos Graxos (%) do Óleo
C 14:0	Ácido Tetradecanóico	Ácido Mirístico	1,5
C 16:0	Ácido Hexadecanóico	Ácido Palmítico	25,0
C 18:0	Ácido Octadecanóico	Ácido Esteárico	1,72
C 18:1(9)	Ácido 9-Octadecanóico	Ácido Oléico	28,0
C 18:2(9,12)	Ácido 9,12-Octadecanóico	Ácido Linoléico	40,0
C 18:3(9,12,15)	Ácido 9,12,15-Octadecatrienóico	Ácido Linolênico	0,5
		Outros	3,26

Conforme ilustrado na Tabela 4.6, o teor de ésteres presente no biodiesel de algodão na rota metílica foi de 96,80%, e para reação de transesterificação na rota etílica do óleo algodão obteve 97,40% de conversão de ésteres etílicos.

Tabela 4.6 Composição média de ésteres de ácidos graxos do biodiesel de algodão

Nome	Composição de Ésteres Metílicos (%)	Composição de Ésteres Etílicos (%)
Mirístico	1,4	1,46
Palmítico	25,0	24,71
Esteárico	1,6	1,65
Oléico	26,0	26,05
Linoléico	39,02	39,95
Linolênico	0,5	0,6
Outros	3,26	2,96

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Na Figura 4.1, pode-se verificar que, o espectro de infravermelho do óleo de algodão está de acordo com (BLAYO et al., 2001; SILVERSTAIN e WEBSTER, 2000) não caracterizando os grupos dos ácidos, mais as bandas de absorção, ao redor de 3000 cm^{-1} o grupo H – C =, entre 2930 e 2855 cm^{-1} o

grupo $-CH_2-$, ao redor de 1745 cm^{-1} o grupo carbonila, ao redor de 1160 cm^{-1} o grupo $C-O-C$ grupo funcional dos ésteres e entre 716 cm^{-1} $-(CH_2)_n-$ seqüência de cadeias alifáticas de ácidos graxos.

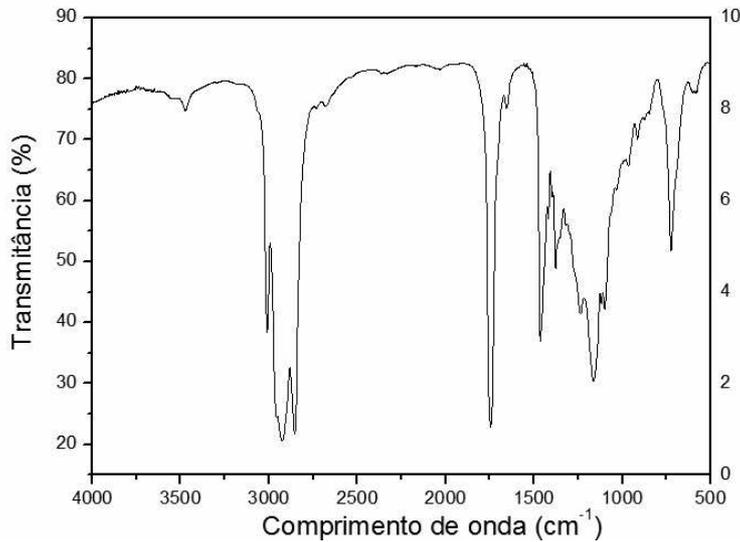


Figura 4.1 Espectro de infravermelho do óleo de algodão

Na figura 4.2, temos o espectro infravermelho do biodiesel de algodão rota metílica. Verificou-se uma banda forte a 1735 cm^{-1} referente a deformação axial $C=O$ do éster e duas bandas médias a 1170 e 1190 cm^{-1} referente a ligação $C-O$. O biodiesel obtido pela rota etílica (Figura 4.3), também apresentou as principais bandas características do biodiesel (1737 , 1180 e 1200 cm^{-1}).

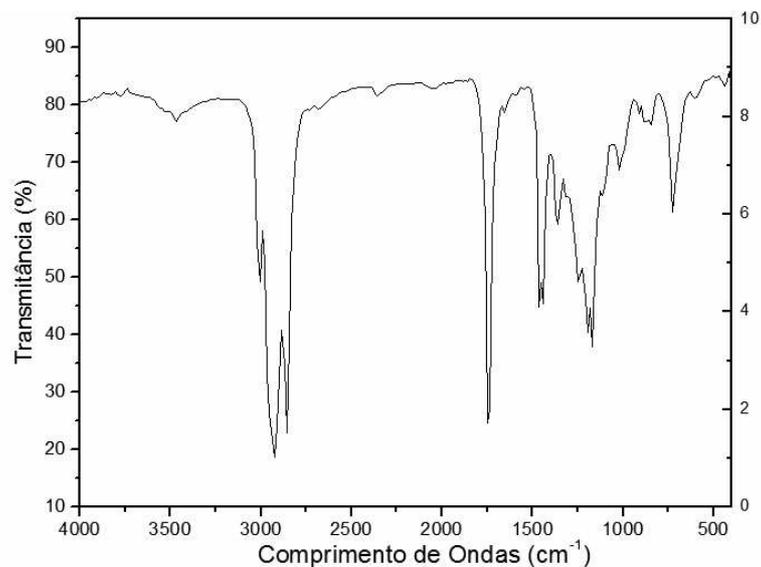


Figura 4.2 Espectro infravermelho do biodiesel metílico de algodão

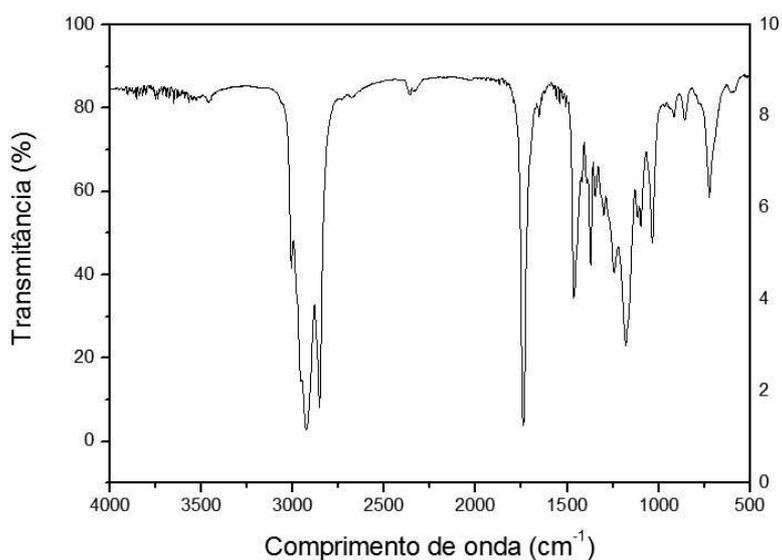


Figura 4.3 Espectro infravermelho do biodiesel etílico de algodão

4.3.1 ESPECTROS INFRAVERMELHOS DAS MISTURAS NA ROTA METÍLICA

Nos espectros das misturas de biodiesel ilustrados na Figura 4.4, observa-se o aumento da intensidade do pico referente à presença do éster (1735 cm^{-1}) com o aumento do teor de biodiesel.

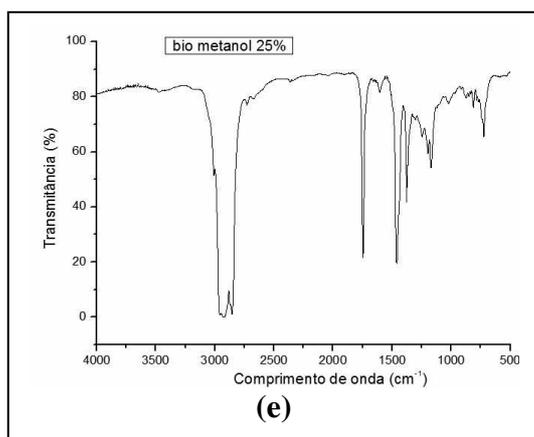
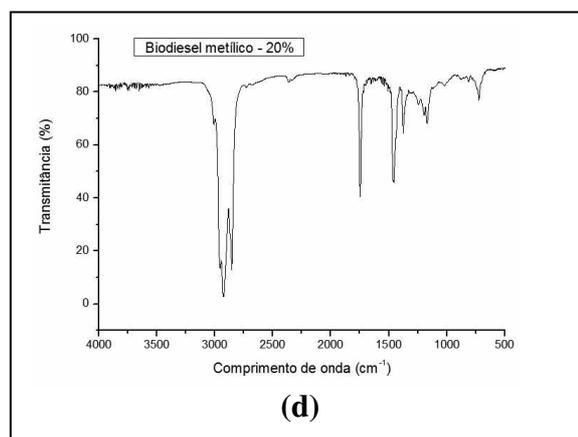
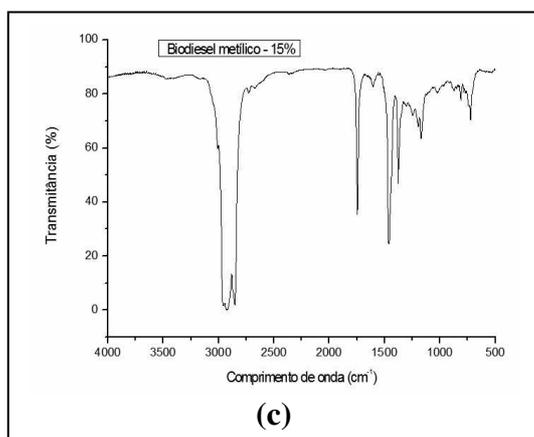
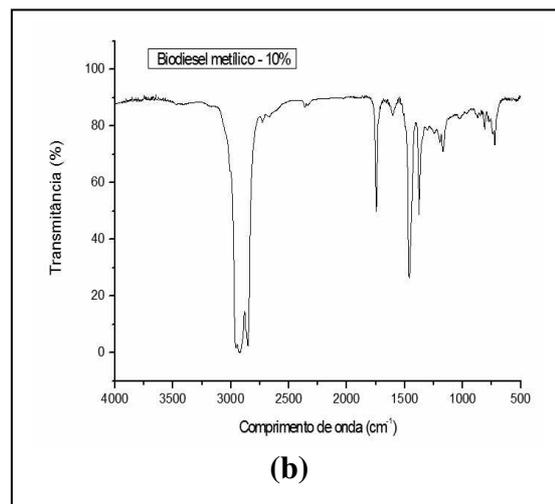
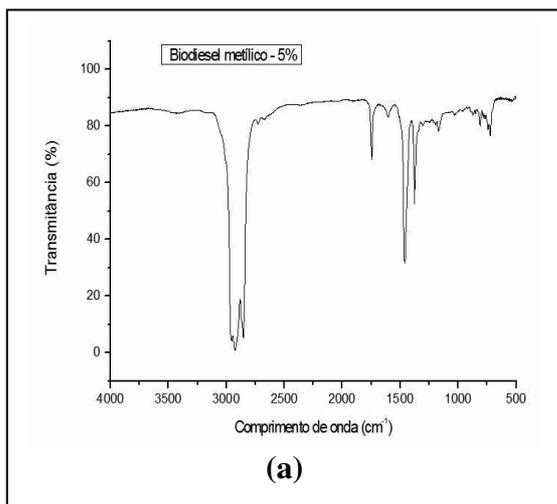


Figura 4.4 Espectros infravermelho das misturas biodiesel/diesel contendo (a) 5% de biodiesel; (b) 10% de biodiesel; (c) 15% de biodiesel; (d) 20% de biodiesel; (e) 25% de biodiesel, obtidos pela rota metílica

Nos espectros das misturas biodiesel/diesel ilustrados na Figura 4.5 observa-se o aumento da intensidade do pico referente à presença do éster (1737 cm^{-1}) com o aumento do teor de biodiesel.

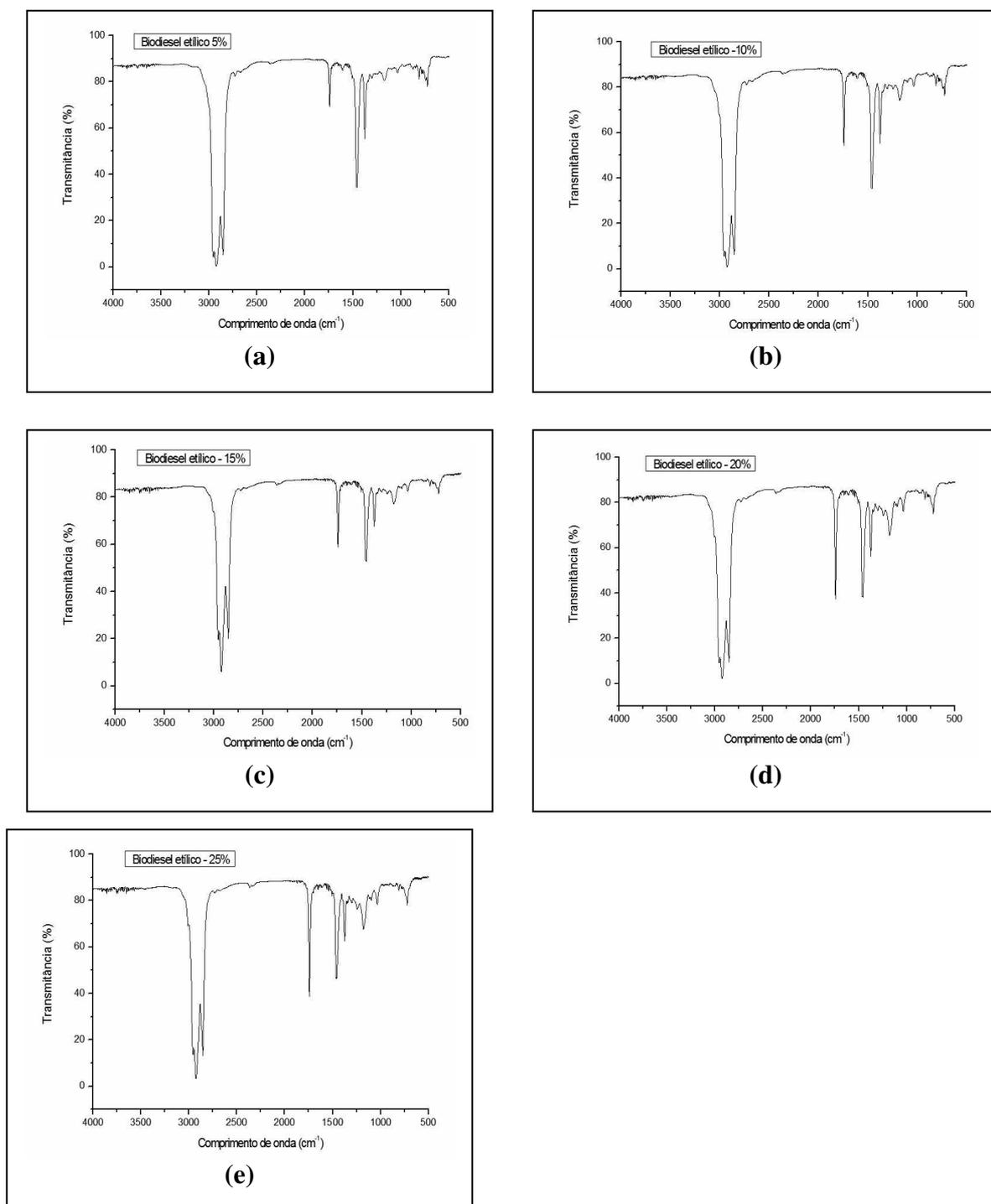


Figura 4.5 Espectros infravermelho das misturas biodiesel/diesel contendo (a) 5% de biodiesel; (b) 10% de biodiesel; (c) 15% de biodiesel; (d) 20% de biodiesel; (e) 25% de biodiesel, obtidos pela rota etílica

4.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PROTÔNICA

Nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear Protônica do óleo de algodão pode-se observar a presença de triglicerídeos na faixa de 4 a 4,5 ppm representados por multipletes (Figura 4.6).

Nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear Protônica do biodiesel de algodão nas rotas metílica e etílica (Figuras 4.7 a 4.8), pode-se observar a ausência de triglicerídeos na faixa de 4 a 4,5 ppm. Estes espectros indicam que a reação de transesterificação foi completa. No biodiesel metílico foi identificado um singlete forte a 3,4 ppm referente ao éster metílico. O biodiesel etílico apresentou um quarteto a 4,1 ppm referente ao éster etílico.

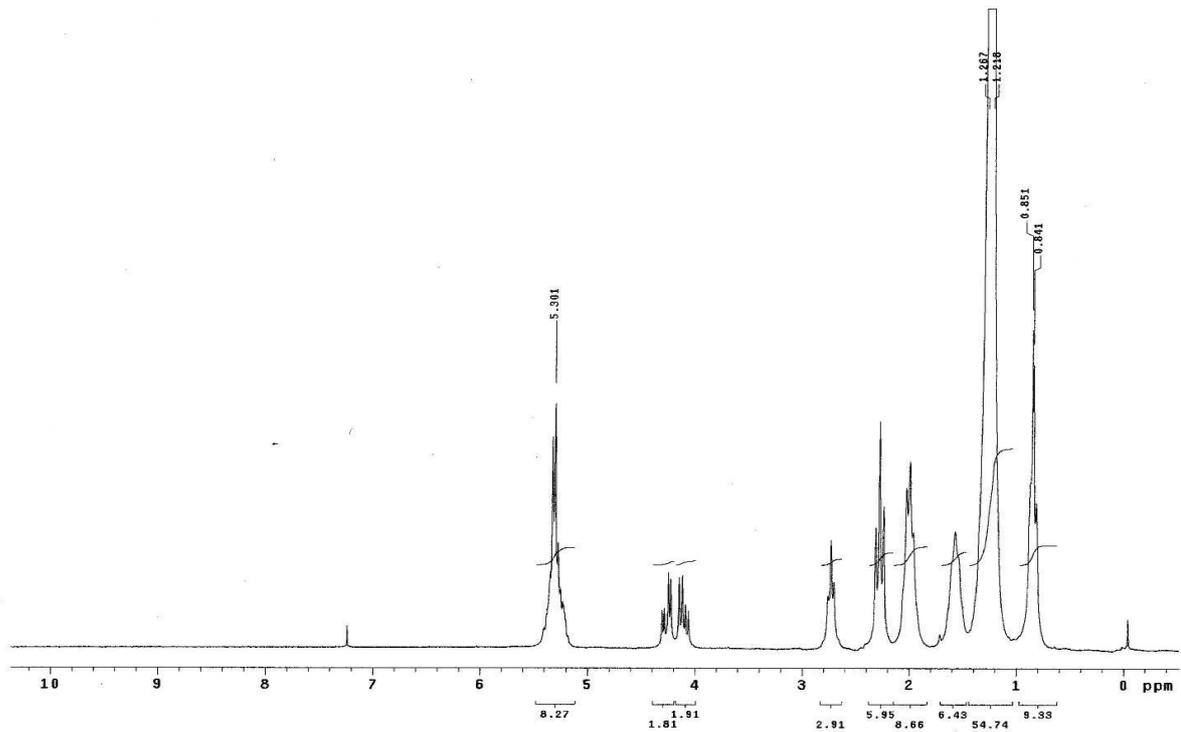


Figura 4.6 Os espectro de RMN-¹H do óleo de algodão

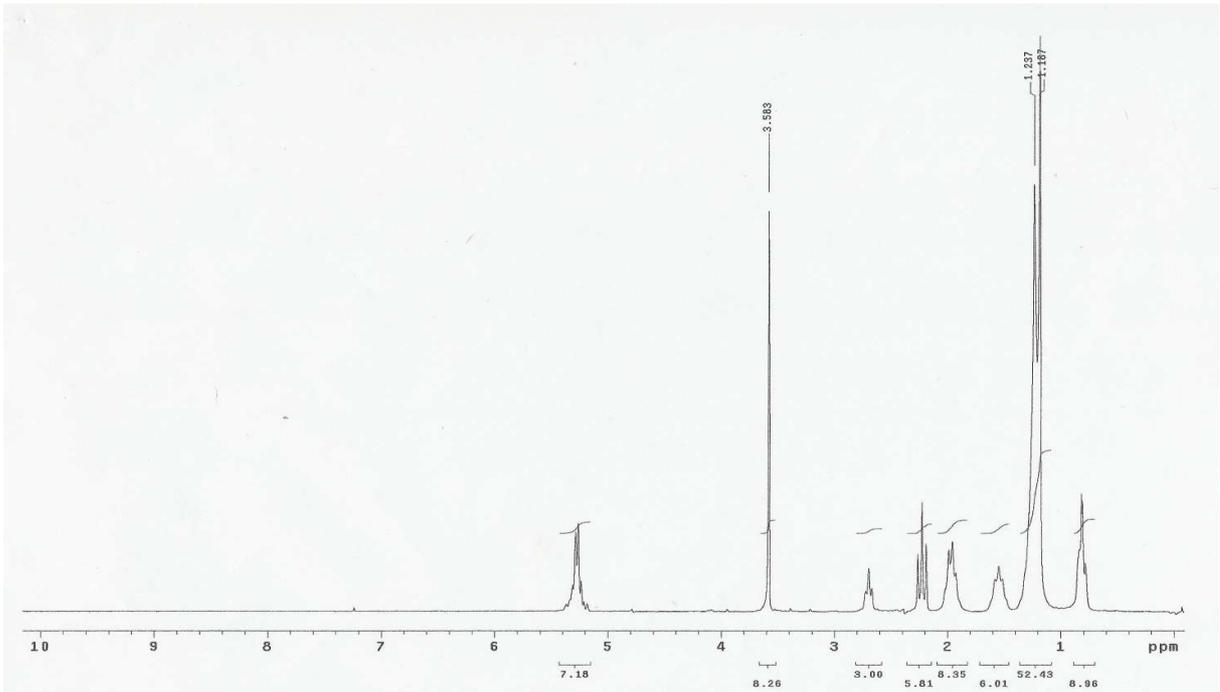


Figura 4.7 Os espectro de RMN-¹H do biodiesel metílico de algodão

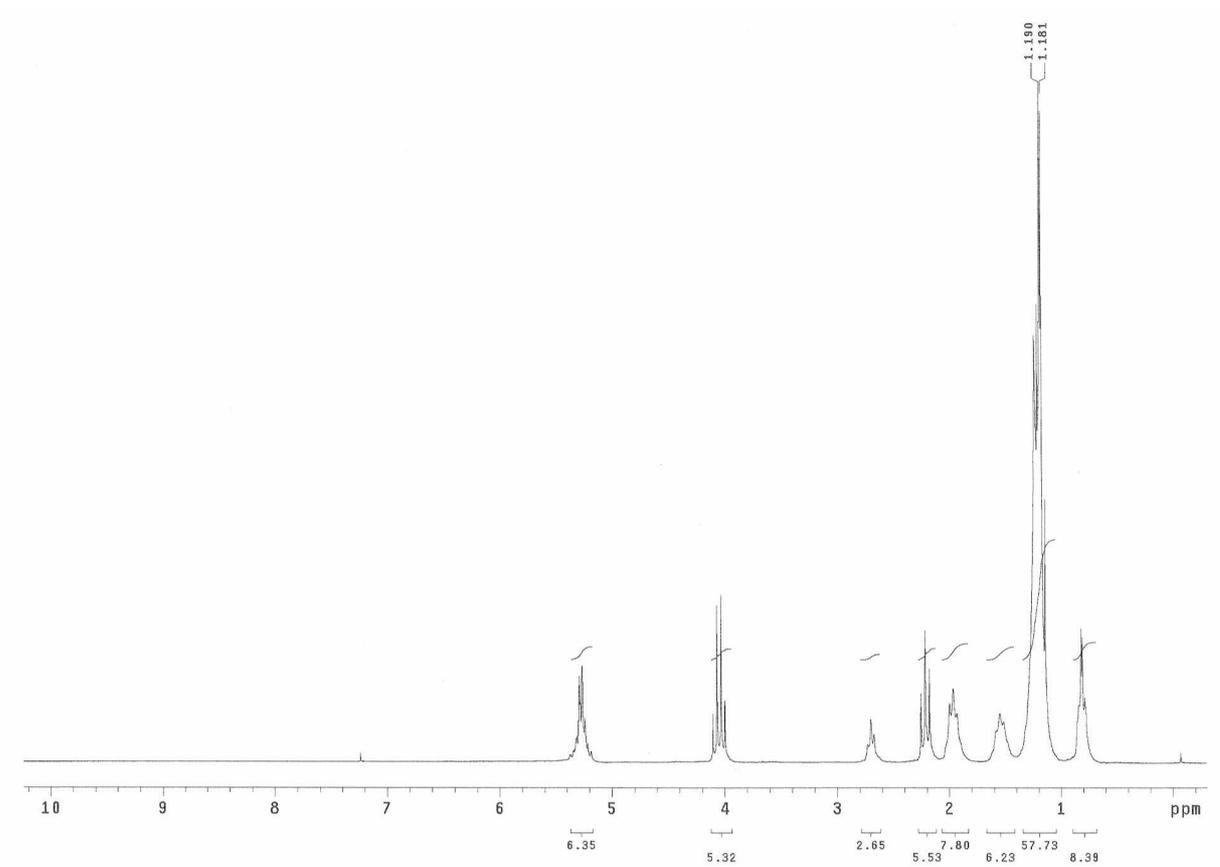


Figura 4.8 Os espectro de RMN-¹H do biodiesel etílico de algodão

4.5 ESTUDO TÉRMICO DO ÓLEO DE ALGODÃO, BIODIESEL METÍLICO E ETÍLICO

4.5.1 TERMOGRAVIMETRIA

4.5.1.1 INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA

Para verificar a dependência do perfil termogravimétrico do biodiesel obtido pela rota metílica em função da atmosfera, as amostras foram aquecidas até 600 °C, enquanto variou-se a atmosfera, usando-se ar (oxidante) e nitrogênio (inerte), com o objetivo de verificar a ocorrência de mudanças decorrentes das diferentes atmosferas. O perfil das curvas TG ilustradas na Figura 4.9, mostram o comportamento do biodiesel rota metílica analisado em diferentes condições experimentais. Foi observado que em atmosfera de nitrogênio ocorreu um deslocamento da curva para maiores temperaturas.

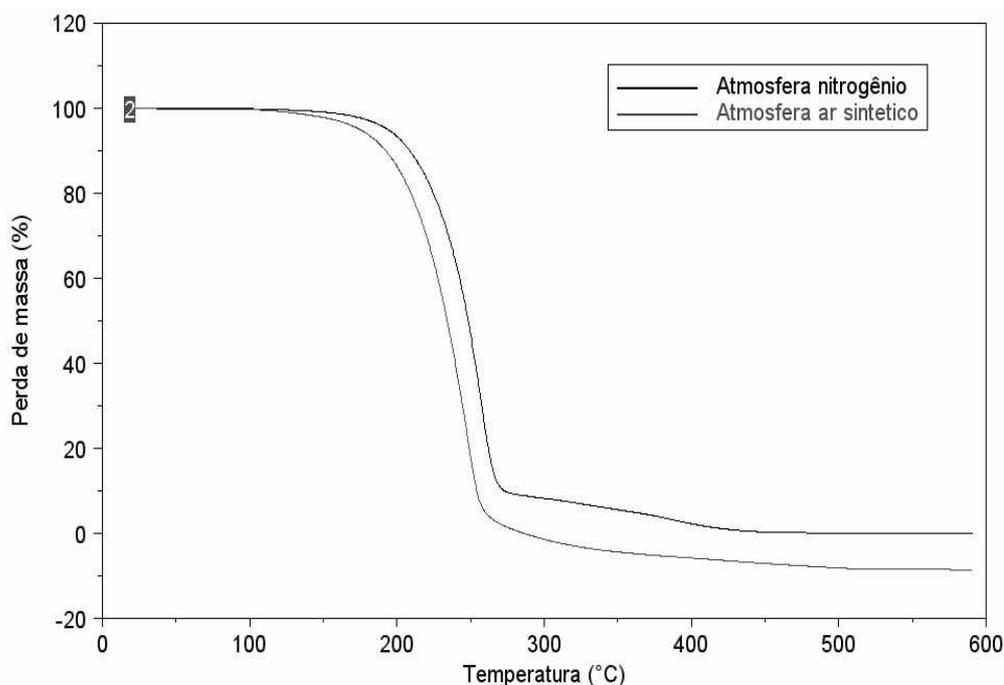


Figura 4.9 Curvas TG do biodiesel metílico do algodão sob diferentes atmosferas

4.5.1.2 INFLUÊNCIA DA RAZÃO DE AQUECIMENTO

A análise da dependência do perfil termogravimétrico do biodiesel em função da razão de aquecimento foi realizado em atmosfera de ar e nitrogênio, variando-se a razão de aquecimento de 10, 15 e 20 °C min⁻¹, conforme ilustrado na figura 4.22. Pode-se observar que quanto maior a razão de aquecimento, a distribuição de calor na amostra será menos uniforme, deslocando a curva TG para maiores temperaturas.

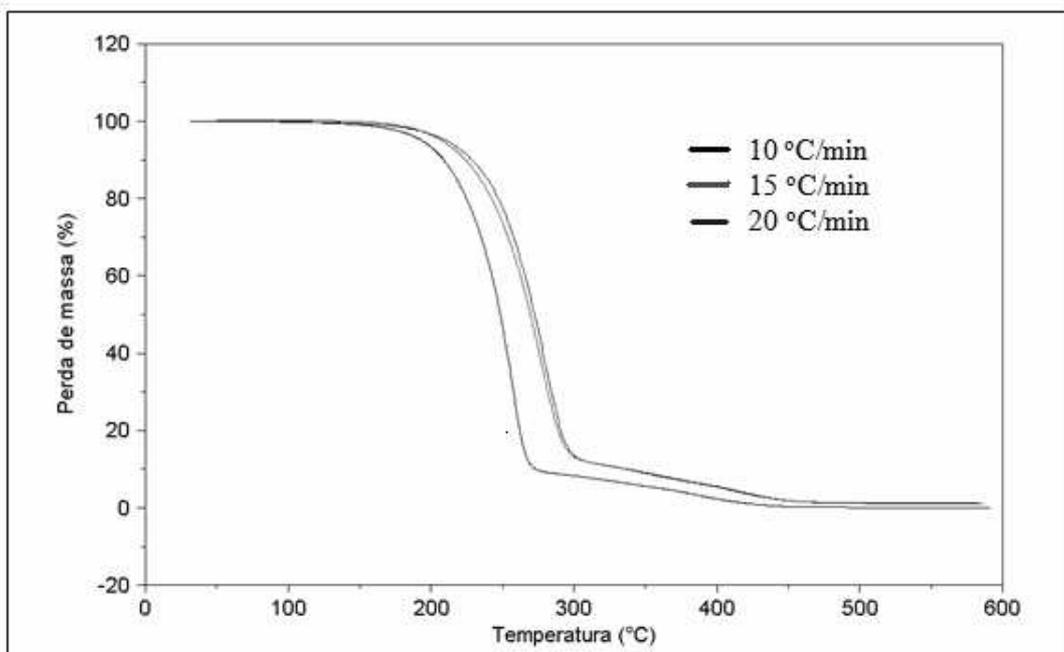


Figura 4.10 Curvas TG do Biodiesel metílico de algodão em atmosfera de nitrogênio

4.5.1.3 PERFIL TERMOGRAVIMÉTRICO

As curvas TG/DTG apresentadas nas Figuras 4.11 e 4.12 representam o comportamento térmico do óleo de algodão. O óleo apresentou três etapas de decomposição térmica, entre 180 e 600 °C, atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos. Durante o aquecimento dos triglicerídeos, o

qual constituem de 96 – 98 % dos óleos vegetais são produzidos compostos voláteis que são removidos durante o aquecimento.

A primeira etapa ocorreu entre 188 a 371°C, com perda de massa 36%. Na segunda etapa de decomposição térmica entre 370 e 470 °C, pode ser observado uma perda de massa de 52%. Na terceira etapa de decomposição térmica, entre 470 a 600 °C, verificou-se uma perda de massa correspondente a 12%.

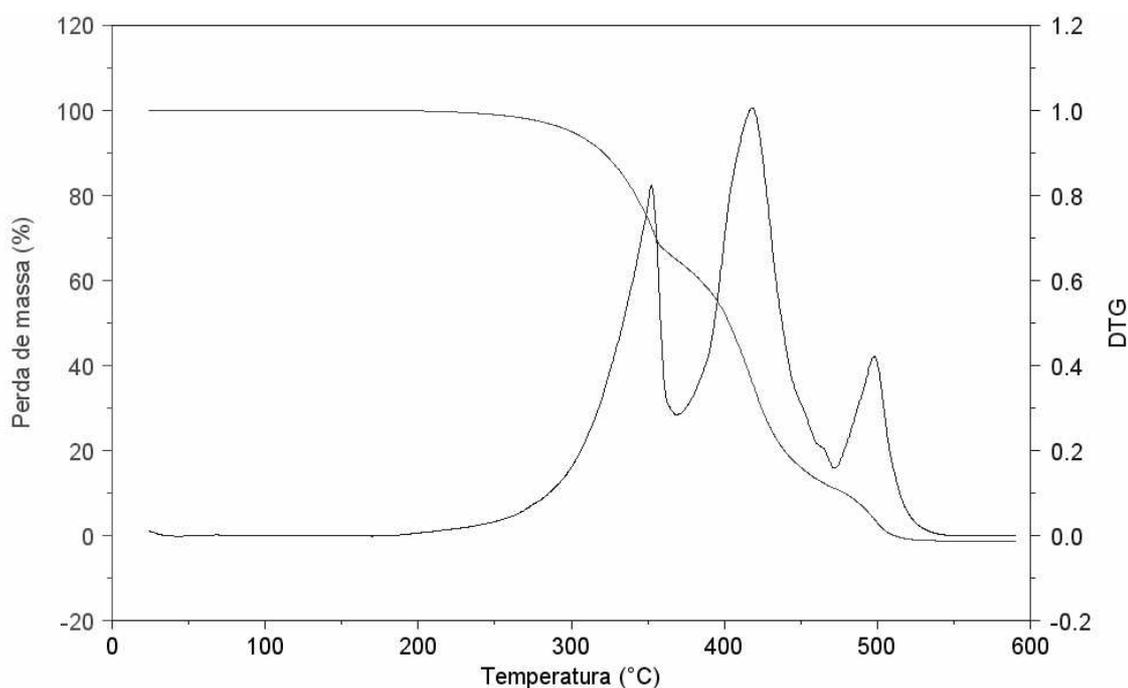


Figura 4.11 Curvas TG/DTG do óleo de algodão sob atmosfera de ar

As curvas TG/DTG do óleo de algodão sob atmosfera de ar na Figura 4.12, apresentou uma única etapa de perda de massa entre 310 e 483 °C, que se refere à volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos.

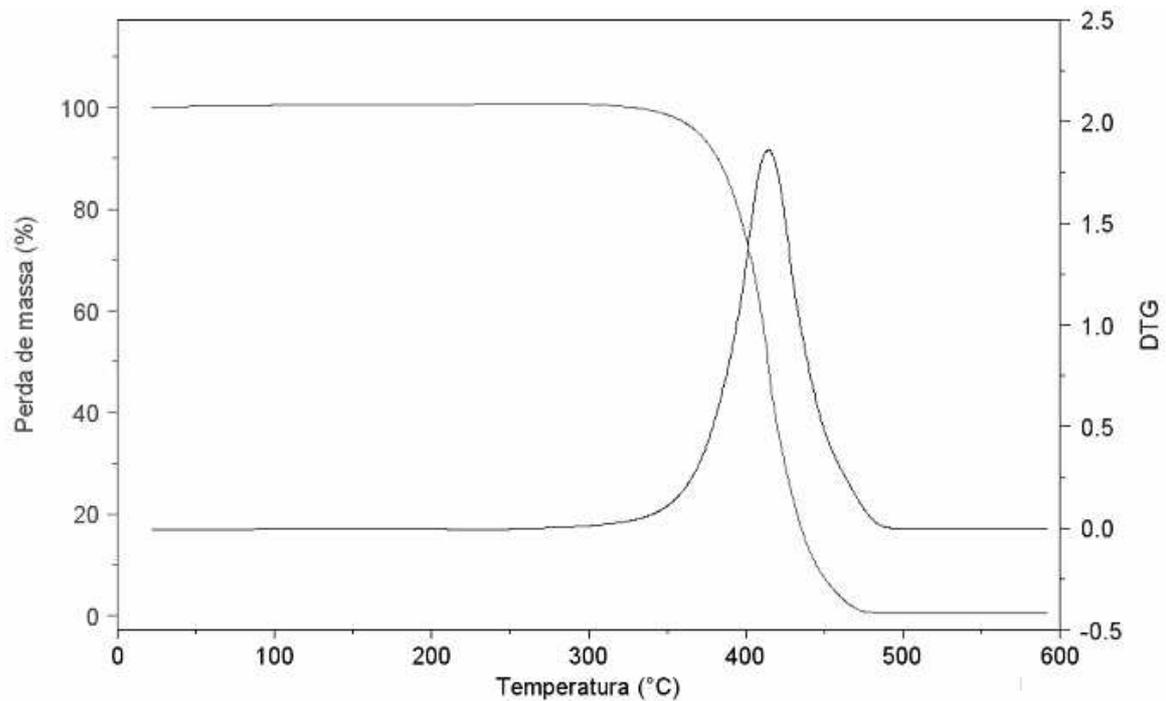


Figura 4.12 Curvas TG/DTG do óleo de algodão em atmosfera de nitrogênio

As curvas TG/DTG apresentadas nas Figuras 4.13 a 4.14 representam o comportamento térmico do biodiesel de algodão obtido pela rota metílica em atmosfera de ar e nitrogênio.

As curvas TG/DTG do biodiesel de algodão rota metílica, Figura 4.13 apresentou duas etapas de perda de massa, entre 122 e 416 °C, referente à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos.

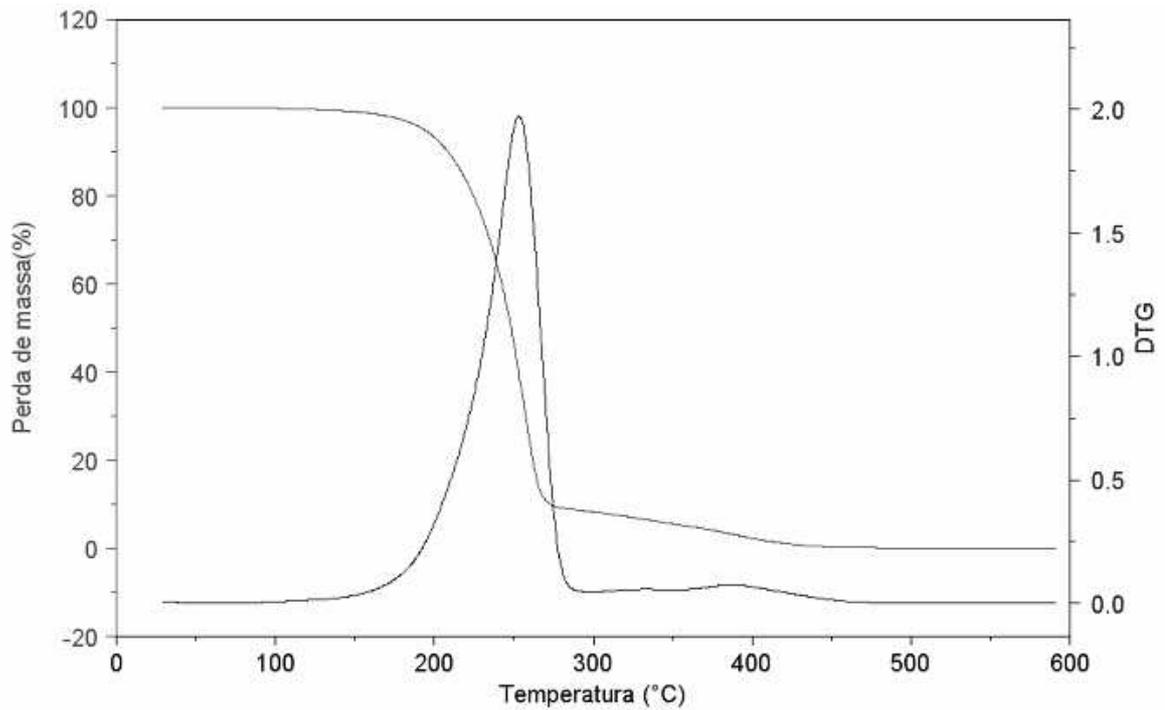


Figura 4.13 Curvas TG/DTG do biodiesel metílico de algodão sob atmosfera de ar

As curvas TG/DTG (Figura 4.14) indicaram uma etapa de perda de massa, referente à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos.

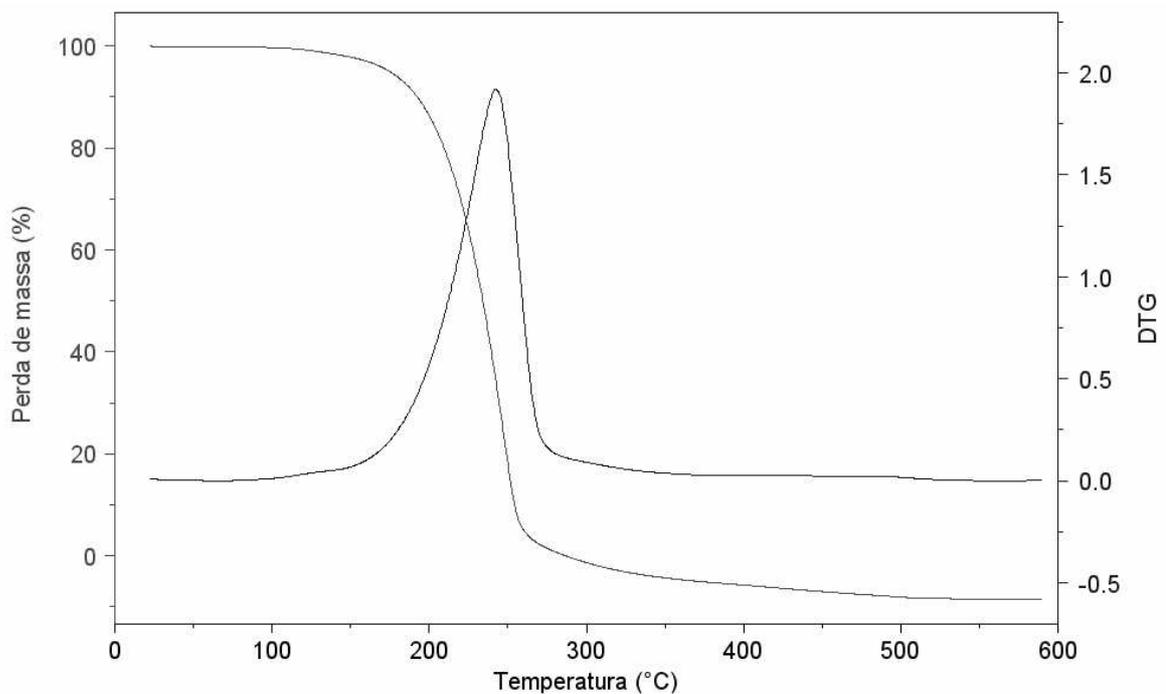


Figura 4.14 Curvas TG/DTG do biodiesel metílico de algodão sob atmosfera de nitrogênio

Conforme a Figura 4.15 o biodiesel de algodão obtido pela rota etílica apresentou duas etapas de perda de massa sob atmosfera de ar, compreendendo intervalo de temperatura de 120 a 320 °C, associada à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos. Na Figura 4.16, sob fluxo de nitrogênio, constatou-se apenas uma etapa de perda de massa, entre 152 a 309 °C.

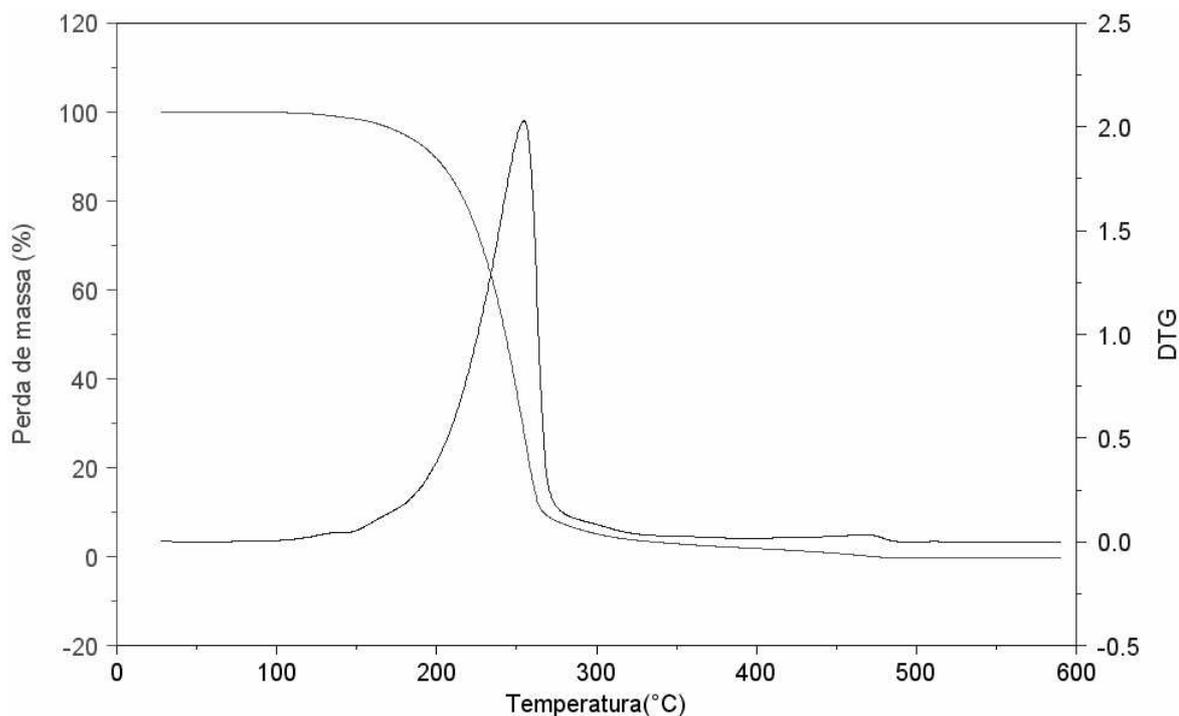


Figura 4.15 Curvas TG/DTG do biodiesel etílico de algodão sob atmosfera de ar

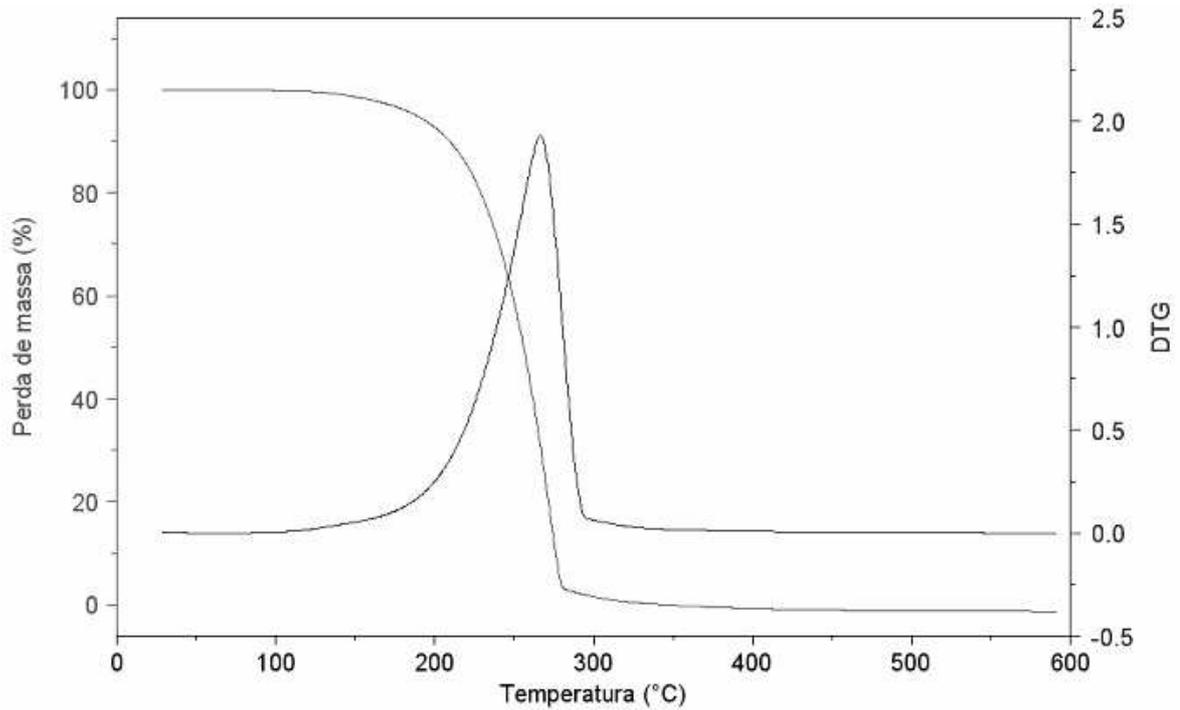


Figura 4.16 Curvas TG/DTG do biodiesel etílico de algodão sob atmosfera de nitrogênio

De acordo com a Tabela 4.7, observa-se que o biodiesel apresenta temperatura inicial de decomposição menor que o óleo, demonstrando ser mais volátil, aproximando-se do diesel e se caracterizando como combustível.

Tabela 4.7 Dados termogravimétricos das amostras em diferentes atmosferas

Amostra	Etapa	T_{INICIAL} (°C)	T_{FINAL} (°C)	Δ massa (%)
Óleo (ar)	1	188	370	36,0
	2	370	470	52,0
	3	470	538	12,0
Óleo (N₂)	1	314	488	99,8
Biodiesel metílico (ar)	1	127	295	91,8
	2	295	414	8,2
Biodiesel metílico (N₂)	1	114	305	100,0
Biodiesel etílico (ar)	1	121	329	96,2
	2	329	495	3,7
Biodiesel etílico (N₂)	1	122	342	99,9

4.5.1.4 AMOSTRAS DEGRADADAS

A Figura 4.17, representa as curvas TG/DTG do biodiesel de algodão metílico degradado a 150 °C durante um tempo de 1 hora, sendo que a mesma apresentou três etapas de perda de massa.

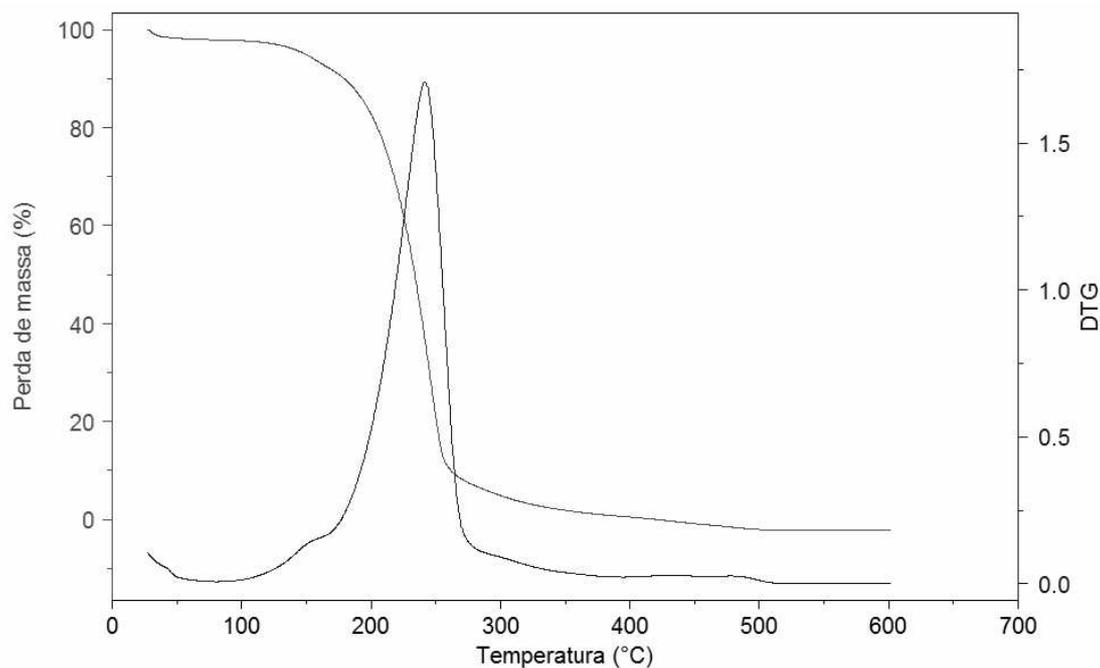


Figura 4.17 Curvas TG/DTG do biodiesel degradado a 150 °C durante 1h

A Figura 4.18, representa as curvas TG/DTG do biodiesel de algodão metílico degradado a 150 °C durante o tempo de 48 h, onde foi observado quatro etapas de perda de massa.

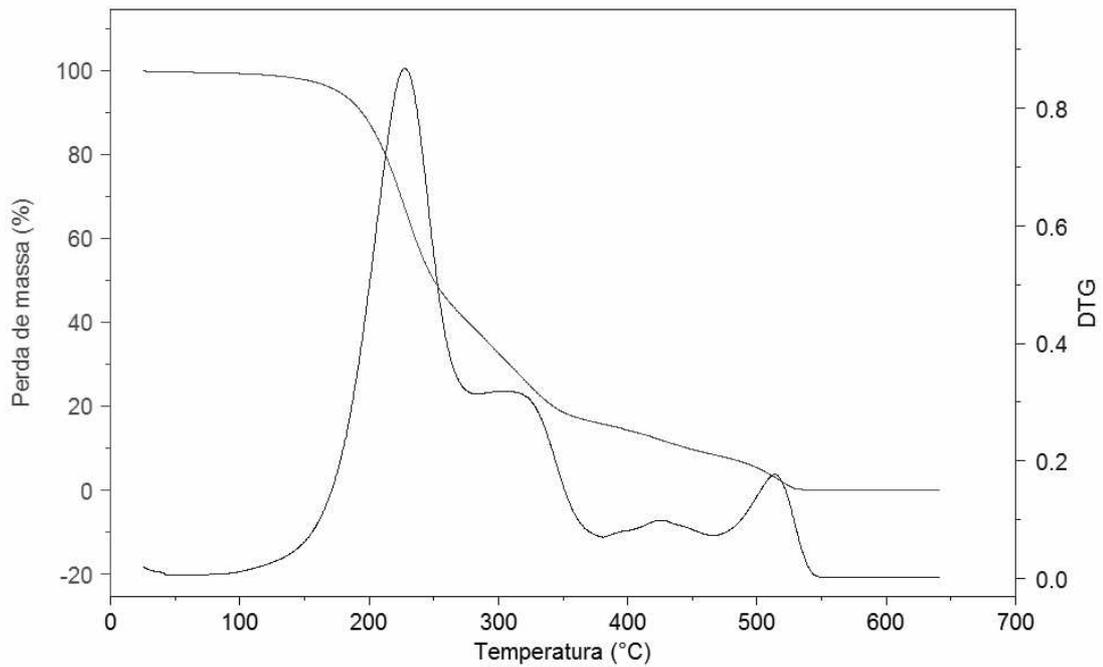


Figura 4.18 Curvas TG/DTG da biodiesel degradada a 150 °C durante 48h

A Figura 4.19, representa as curvas TG/DTG do biodiesel de algodão metílico degradado a 170 °C no tempo de 1 h, apresentou três etapas de perda de massa.

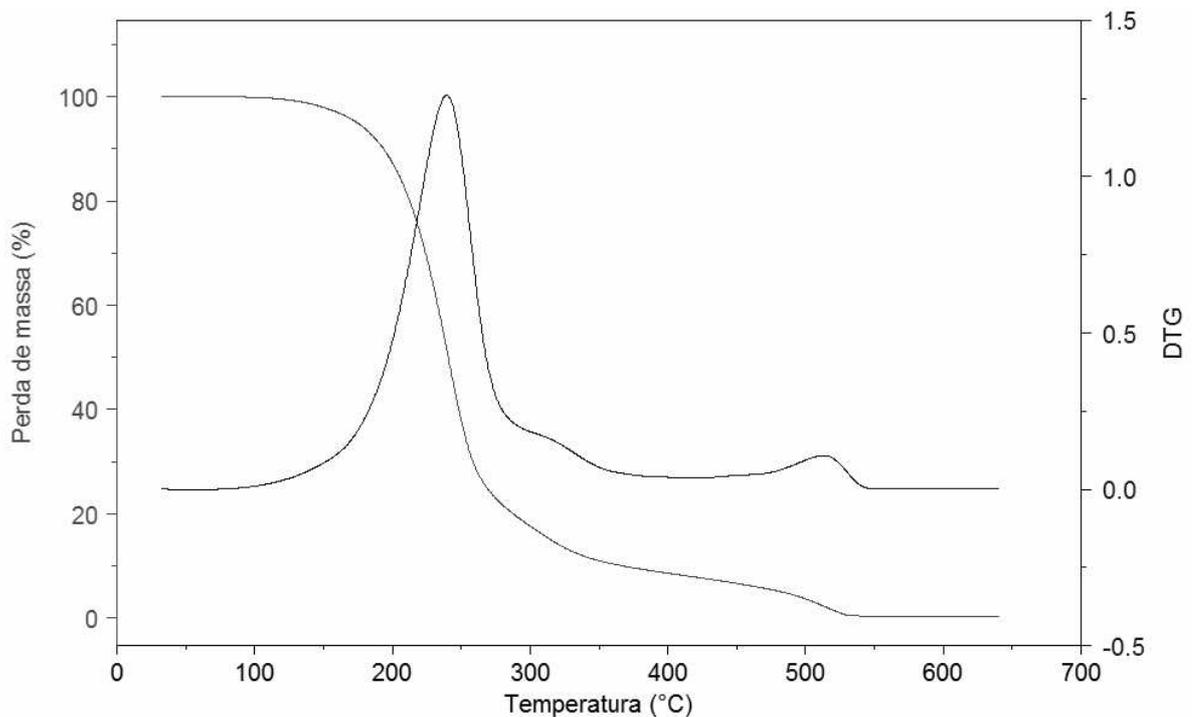


Figura 4.19 As curvas TG/DTG da biodiesel degradado a 170 °C durante 1 h

A Figura 4.20, representa as curvas TG/DTG do biodiesel de algodão metílico degradado a 170 °C durante o tempo de 48h, e conforme pode ser observado ocorreu quatro etapas de perda de massa.

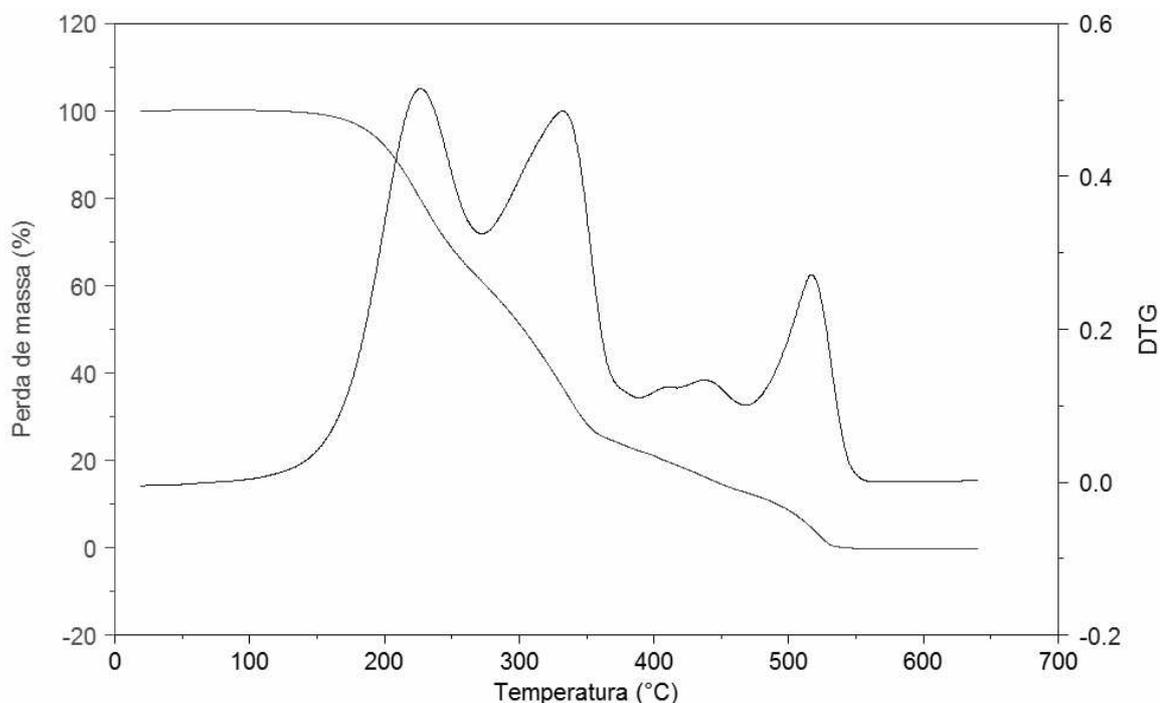


Figura 4.20 Curvas TG/DTG do biodiesel degradado a 170 °C durante 48h

A Figura 4.21, representa as curvas TG/DTG do biodiesel de algodão metílico degradado a 190 °C, durante o tempo de 1h , onde foi observado duas etapas de perda de massa.

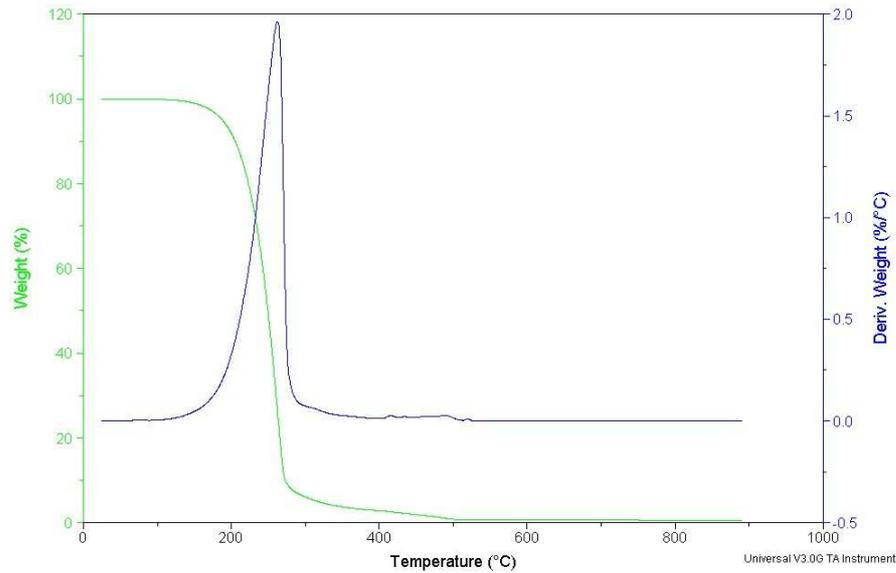


Figura 4.21 Curvas TG/DTG do biodiesel degradado a 190 °C durante 1h.

A Figura 4.22, representa as curvas TG/DTG do biodiesel de algodão metílico degradado a 190 °C, durante o tempo de 48h , onde foi observado cinco etapas de perda de massa.

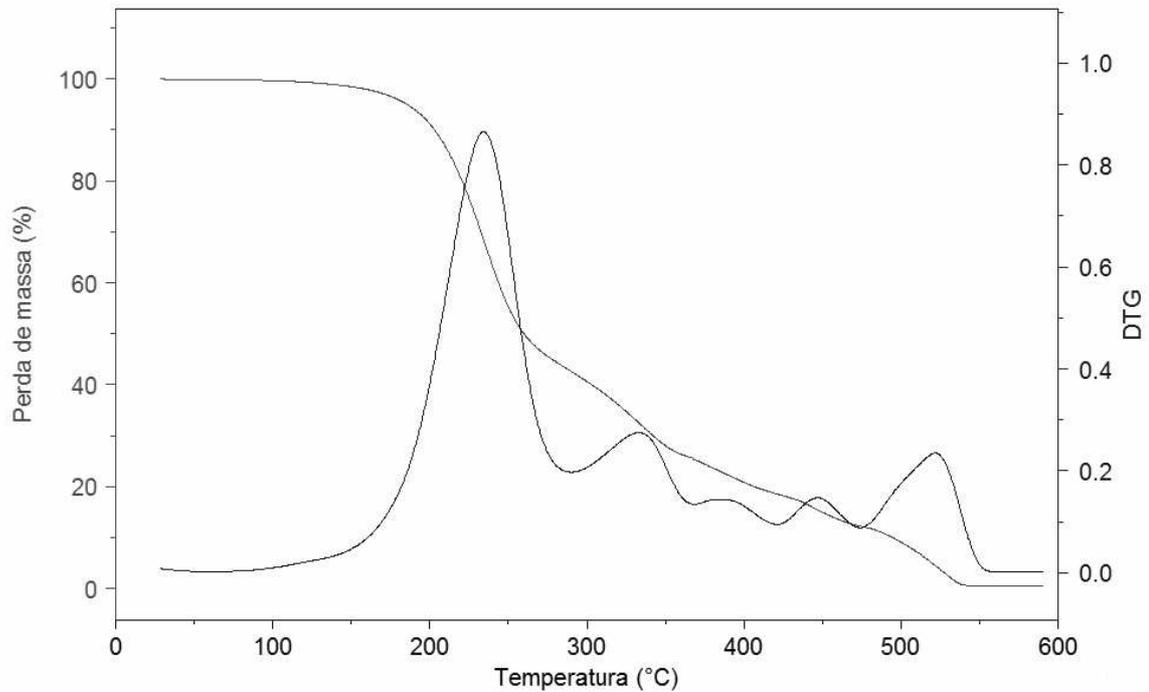


Figura 4.22 Curvas TG/DTG do biodiesel degradado a 190 °C durante 48h

A Figura 4.23, representa as curvas TG/DTG do biodiesel de algodão metílico degradado a 210 °C, durante o tempo de 1h , onde foi observado duas etapas de perda de massa.

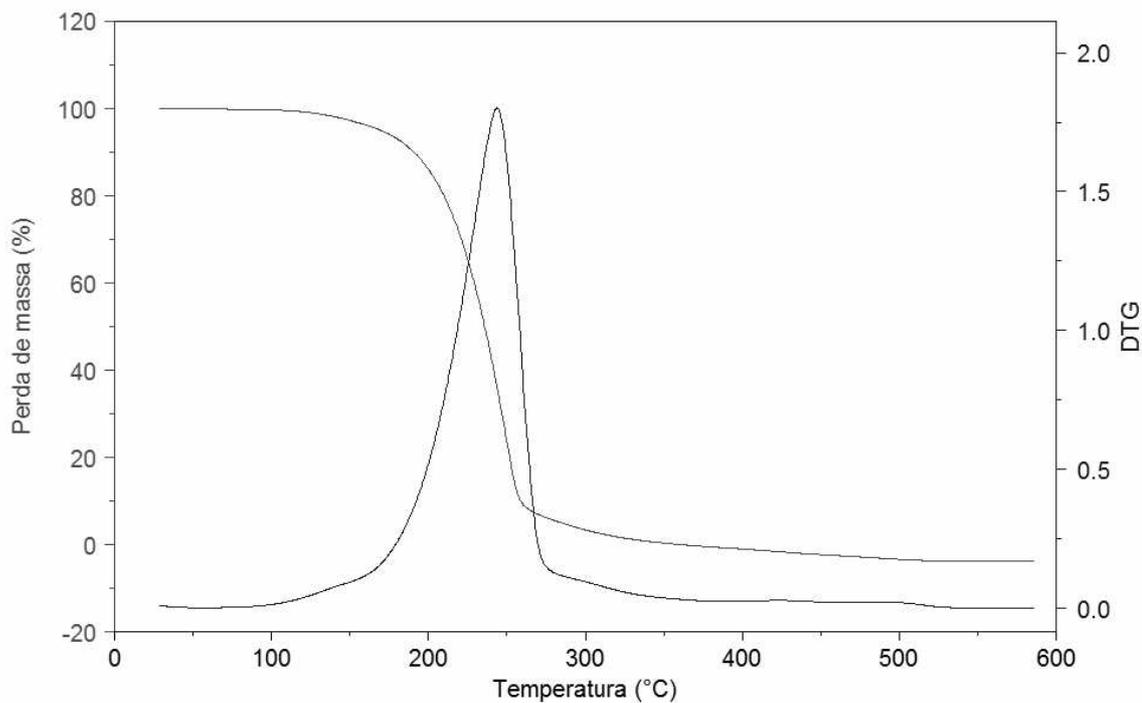


Figura 4.23 Curvas TG/DTG do biodiesel degradado a 210 °C durante 1h

A Figura 4.24, representa as curvas TG/DTG do biodiesel de algodão metílico degradado a 210 °C, durante o tempo de 48h, onde foi observado três etapas de perda de massa.

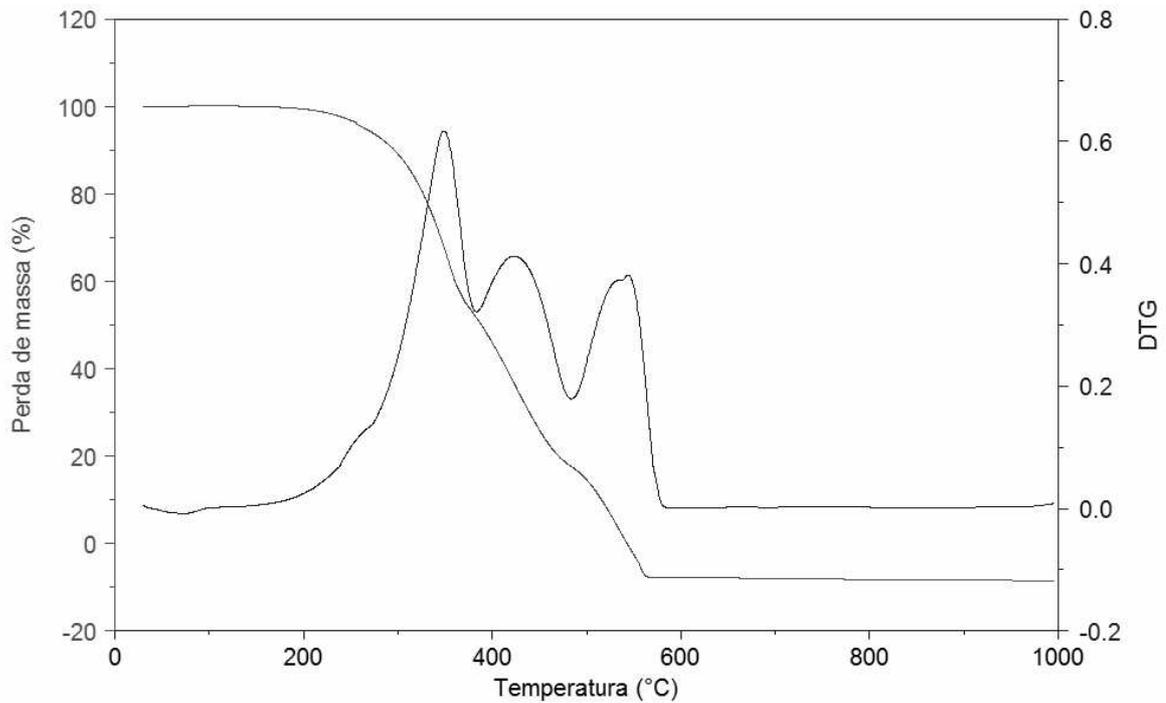


Figura 4.24 As curvas TG/DTG do biodiesel degradado a 210 °C durante 48h

De um modo geral, observou-se um aumento no número de etapas à medida que aumenta-se o tempo de degradação, como também a perda de massa da primeira etapa diminui e da segunda etapa aumenta, o que sugere a formação de compostos intermediários atribuídos à polimerização (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 Dados termogravimétricos das amostras degradadas em atmosfera de ar

Condições	Etapas	T inicial (°C)	T final (°C)	Δm (%)*
150 °C / 1h	1	93	264	88,6
	2	264	505	11,3
150 °C / 48h	1	78	277	59,2
	2	277	378	24,3
	3	378	463	7,21
	4	463	546	8,57
170 °C / 1h	1	94	285	79,4
	2	285	360	10,18
	3	360	547	9,99
170 °C / 48h	1	102	268	37,8
	2	268	385	39,7
	3	385	467	9,86
	4	467	549	12,7
190 °C / 1h	1	100	289	92,90
	2	289	518	6,10
190 °C / 48h	1	113	286	56,1
	2	286	367	17,7
	3	367	418	6,91
	4	418	473	6,45
	5	473	553	11,75
210 °C / 1h	1	105	277	93,7
	2	277	370	6,11
210 °C / 48h	1	172	385	48,8
	2	385	485	33,3
	3	485	570	19,0

* Δm = variação de massa

4.5.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Para verificar a dependência do perfil calorimétrico do óleo de algodão, biodiesel metílico e etílico em função da atmosfera, as amostras foram aquecidas até 600 °C, enquanto variou-se a atmosfera, usando-se ar e nitrogênio, cujos os resultados estão listados na Tabela 4.9. Em atmosfera de ar, as amostras apresentaram transições exotérmicas e em atmosfera de nitrogênio houve inversão das transições, sendo endotérmicas.

Tabela 4.9 Dados calorimétricos das amostras em diferentes atmosferas

Substância	Transição	T_{pico} (°C)	Entalpia J/g
Óleo (ar)	1	350,74	1263(exo)*
	2	416,43	633,7(exo)
	3	496,72	2520 (exo)
Óleo (N₂)	1	47,94	21,25(endo)**
	2	423,18	239,7(endo)
Biodiesel metílico (ar)	1	200,71	30,76(exo)
	2	262,86	121,4(exo)
	3	365,21	57,03(exo)
Biodiesel metílico (N₂)	1	59,63	2,23(endo)
	2	262,0	232,2(endo)
Biodiesel etílico (ar)	1	35,78	56,09(exo)
	2	167,43	35,82(exo)
	3	271,26	425,5(exo)
	4	476,51	141,0(exo)
Biodiesel etílico (N₂)	1	61,25	4,31(endo)
	2	277,34	171,5(endo)

** endo – endotérmico * exo - exotérmico

Comparando o perfil calorimétrico do biodiesel metílico não degradado com o degradado em todas as temperaturas a 1h, observa-se um maior número de transições sugerindo a formação de compostos intermediários. No tempo de 48h o número de transições diminui sugerindo que os compostos formados se decompõem em maiores tempos de degradação (Tabela 4.10).

Tabela 4.10 Dados calorimétricos do biodiesel degradado em atmosfera de ar

Condições das Amostras	Transição	T pico (°C)	Entalpia (J/g)
150 °C / 1h	1	37	252(exo)*
	2	202	23 (exo)
	3	260	94 (exo)
	4	490	207(exo)
150 °C / 48h	1	32	70 (exo)
	2	331	848 (exo)
	3	520	1584 (exo)
170 °C / 1h	1	41	102(exo)
	2	145	80 (exo)
	3	316	655(exo)
	4	475	922 (exo)
170 °C / 48h	1	343	834 (exo)
	2	523	2360 (exo)
190 °C / 1h	1	200	17(exo)
	2	264	77(exo)
	3	331	190(exo)
	4	467	354(exo)
190 °C / 48h	1	38	38,85(exo)
	2	340	380 (exo)
	3	397	48,5 (exo)
	4	458	50 (exo)
	5	529	2192 (exo)
210 °C / 1h	1	41	255(exo)
	2	211	8,9 (exo)
	3	266	458 (exo)
	4	432	37 (exo)
	5	505	63 (exo)
210 °C / 48h	1	353	1010 (exo)
	2	557	4546 (exo)

* exo - exotérmico

4.5.3 ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético do processo de decomposição térmica do óleo de algodão, do biodiesel metílico e etílico compreende a determinação do mecanismo cinético e do mecanismo de reação, através do método dinâmico, na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando intervalo de fração decomposta de: $0,10 < \alpha < 0,90$.

4.5.3.1 DETERMINAÇÃO DO MECANISMO DE REAÇÃO

As equações $g(\alpha)$, listadas na Tabela 2.2, foram testadas utilizando-se o Programa de Mecanismo de Decomposição Térmica pelo Método Dinâmico de Coats-Redfern (COATS e REDFERN, 1964). A Tabela 4.11 apresenta o mecanismo da primeira etapa de decomposição térmica das amostras.

Tabela 4.11 Mecanismo da primeira etapa de decomposição térmica

Composto	Atmosfera	Modelo
Óleo	ar	R1
	N ₂	F1
Biodiesel Metílico	ar	R1
	N ₂	R1
Biodiesel Etílico	ar	R1
	N ₂	R1

Todas as amostras apresentaram mecanismo de reação baseado nas reações na fase limítrofe com crescimento nuclear unidimensional correspondente ao modelo R1, exceto o óleo em atmosfera de nitrogênio que apresentou mecanismo F1 baseado na ordem de reação, também mostrado no trabalho de SANTOS et al., 2004c (1^a ordem).

4.5.3.2 Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Os parâmetros cinéticos calculados através dos diferentes métodos (Coats-Redfern- CR; Madhusudanan – MD; Van Krevelen – VK; Horowitz-Metzger,),

como também o coeficiente linear (r), para a primeira etapa de decomposição térmica estão apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Parâmetros cinéticos das sob diferentes atmosferas

Atmosfera	Métodos	Parâmetros Cinéticos	Óleo de algodão	Biodiesel metílico	Biodiesel etílico
Ar	CR	n	0,00	0,25	0,16
		E _a (kJmol ⁻¹)	87,28	71,75	68,04
		A(s ⁻¹)	6,48 x10 ⁹	7,35x10 ⁴	2,09x10 ⁴
		R	1,0000	1,0000	0,9998
		sd	0,0000	0,0000	0,0046
	MD	n	0,00	0,31	0,14
		E _a (kJmol ⁻¹)	87,61	73,33	67,87
		A(s ⁻¹)	7,60 x10 ¹¹	1,23x10 ⁵	2,19x10 ⁴
		R	1,0000	1,0000	0,9999
		sd	0,0000	0,0000	0,0059
	VK	n	0,02	0,34	0,24
		E _a (kJmol ⁻¹)	96,18	81,75	76,34
		A(s ⁻¹)	1,55 x 10 ¹¹	2,41x10 ¹¹	4,46x10 ¹⁰
		R	1,0000	1,0000	0,9967
		sd	0,0000	0,0000	0,0250
HM	n	0,09	0,44	0,43	
	E _a (kJmol ⁻¹)	106,89	91,06	89,04	
	A(s ⁻¹)	5,66 x 10 ⁶	1,16x10 ⁶	5,12x10 ⁶	
	R	0,9998	0,9999	0,9999	
	sd	0,0052	0,0030	0,0032	
N ₂	CR	n	1,43	0,04	0,09
		E _a (kJmol ⁻¹)	219,76	76,59	67,52
		A(s ⁻¹)	3,7 x10 ¹⁴	1,46x10 ⁵	1,14x10 ⁴
		R	0,9990	1,0000	1,0000
		sd	0,0410	0,0000	0,0000
	MD	n	11,58	0,05	0,14
		E _a (kJmol ⁻¹)	231,87	77,05	68,81
		A(s ⁻¹)	3,7 x10 ¹⁵	1,79x10 ⁵	1,76x10 ⁴
		R	0,9989	1,0000	1,0000
		Sd	0,0491	0,0000	0,0000
	VK	n	1,64	0,15	0,12
		E _a (kJmol ⁻¹)	250,21	87,57	77,80
		A(s ⁻¹)	4,55 x10 ²²	6,03x10 ¹¹	3,93x10 ¹⁰
		R	1,0000	1,0000	1,0000
		sd	0,0000	0,0000	0,0000
MD	n	1,71	0,23	0,24	
	E _a (kJmol ⁻¹)	255,6	96,21	86,74	
	A(s ⁻¹)	2,88x10 ¹⁷	2,46x10 ⁷	1,51x10 ⁶	
	R	0,9991	0,9998	0,9999	
	sd	0,0214	0,0051	0,0030	

De acordo com a energia de ativação obtida pelo método de Coats-Redfern, temos a seguinte ordem de energia de ativação: óleo de algodão > biodiesel metílico > biodiesel etílico, o qual corroboram com os dados da termogravimetria.

4.6 ESTUDO CINÉTICO DAS AMOSTRAS DEGRADADAS

A Tabela 4.13, apresenta o mecanismo da primeira etapa de decomposição térmica das amostras degradadas.

Tabela 4.13 Mecanismo da primeira etapa de decomposição térmica

Biodiesel Metílico Degradado em 1h	Atmosfera	Modelo
150 °C	ar	R1
170 °C	ar	F2
190 °C	ar	R1
210 °C	ar	R1

As amostras apresentaram mecanismo de reação baseado nas reações na fase limítrofe com crescimento nuclear unidimensional correspondente ao modelo R1, exceto 170°C que apresentou mecanismo F2 baseado na ordem de reação (2ª ordem).

A determinação dos parâmetros cinéticos – ordem de reação (n), energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) – da etapa de decomposição do biodiesel de algodão degradado foi realizada usando métodos integrais e de aproximação (Tabela 4.14).

Dentre os mesmos métodos, ocorreu aumento da energia de ativação na temperatura de 150 a 170 °C, possivelmente devido à formação de compostos intermediários, nas temperaturas maiores (190 e 210 °C) a energia de ativação foi menor com relação a 170 °C, provavelmente esses compostos se decompõem.

Tabela 4.14 Parâmetros cinéticos da decomposição térmica do biodiesel de algodão sob atmosfera de ar

Métodos	Parâmetros Cinéticos	Biodiesel de Algodão Degradados em 1h			
		150 °C	170 °C	190 °C	210 °C
CR	n	0,26	2,65	0,01	0,33
	E_A (kJ/mol)	62,12	110,47	60,89	68,39
	A (s ⁻¹)	$6,46 \times 10^3$	$2,42 \times 10^9$	$5,7 \times 10^{13}$	$3,05 \times 10^{13}$
	r	0,9992	0,9943	0,9997	1,0000
	sd	0,0109	0,0746	0,0057	0,0000
MD	n	0,18	2,72	0,01	0,16
	E_A (kJ/mol)	60,74	113,39	61,15	65,03
	A (s ⁻¹)	$4,88 \times 10^3$	$5,52 \times 10^9$	$6,76 \times 10^{13}$	$1,35 \times 10^{12}$
	r	0,9993	0,9945	0,9998	1,0000
	sd	0,0239	0,1700	0,0110	0,0000
VK	n	0,36	2,96	0,05	0,30
	E_A (kJ/mol)	72,39	126,08	70,05	75,20
	A (s ⁻¹)	$2,36 \times 10^{10}$	$3,2 \times 10^{16}$	$1,53 \times 10^{10}$	$4,32 \times 10^{10}$
	r	1,0089	0,9963	0,9977	1,0028
	sd	0,0000	0,0713	0,0189	0,0000
HM	n	0,47	3,52	0,04	0,38
	E_A (kJ/mol)	80,84	150,95	79,83	84,09
	A (s ⁻¹)	$9,88 \times 10^5$	$2,81 \times 10^{15}$	$6,30 \times 10^8$	$1,98 \times 10^8$
	r	0,9994	0,9942	0,9999	0,9998
	sd	0,0113	0,1053	0,0028	0,0054

CR: Coats-Redfern; MD: Madhusudanan; HM: Horowitz-Metzger; VK: Van Krevelen.

4.7 ANÁLISE REOLÓGICA

O comportamento reológico do óleo de algodão, do biodiesel rota metanol e etanol e das amostras degradadas em relação à taxa de cisalhamento foi avaliado pela seguinte relação contida na Equação 4.1.

$$\sigma = k \gamma^m \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Aplicando-se o logaritmo, tem-se:

$$\log \sigma = \log k + m \log \gamma \quad (\text{XHIAN-QUAN, 1996})$$

em que σ é a tensão de cisalhamento, γ a taxa de cisalhamento, k a viscosidade e m é o índice de escoamento, adimensional e caracteriza o desvio em relação ao escoamento ao comportamento Newtoniano (XHIAN-QUAN, 1996).

Os sistemas podem ser classificados quanto ao tipo de escoamento em pseudoplásticos ($m < 1$), newtonianos ($m = 1$) e dilatantes ($m > 1$)

Construindo-se o gráfico de $\log \sigma$ versus $\log \gamma$, determina-se o valor de m através do coeficiente angular da reta (SANTOS et al., 2004b).

O comportamento reológico do óleo de algodão pode ser observado na Figura 4.25, em que apresenta a relação entre taxa de cisalhamento por tensão de cisalhamento, onde o valor do índice de escoamento encontrado foi igual a 1, o que implica que o óleo de algodão apresenta um comportamento Newtoniano.

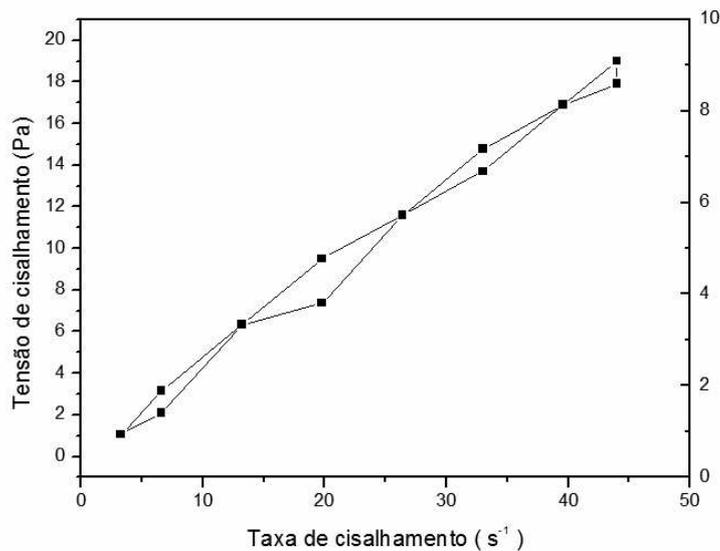


Figura 4.25 Comportamento reológico do óleo de algodão

De acordo com a Figura 4.26, referente ao comportamento do biodiesel de algodão rota metanol e rota etanol o biodiesel apresentou um comportamento pseudoplástico.

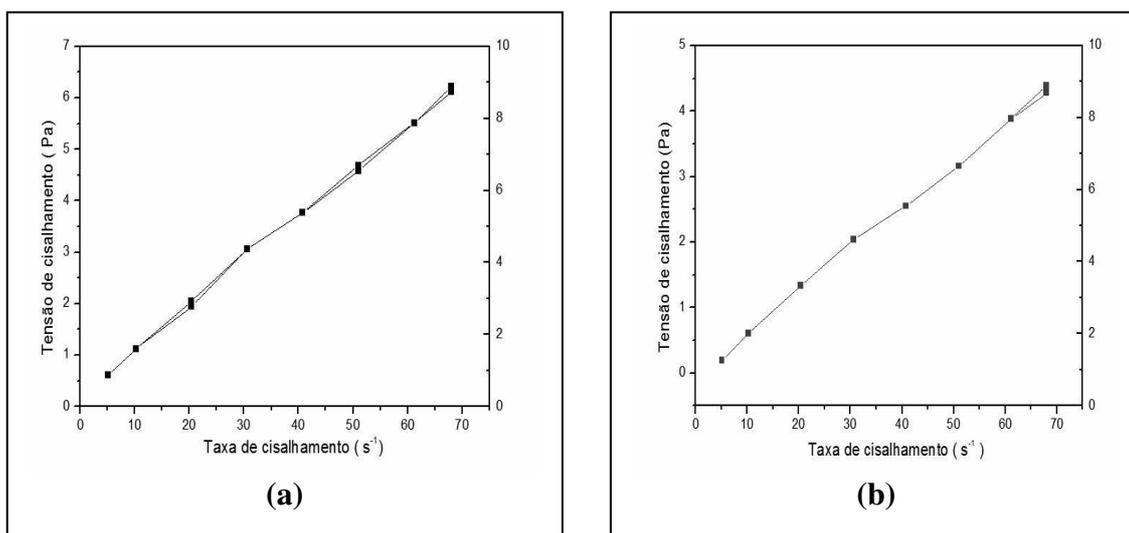


Figura 4.26 Comportamento reológico do: (a) biodiesel metílico, (b) biodiesel etílico

De acordo com a Figura 4.27, o valor determinado para o índice de escoamento do diesel tipo D foi menor que 1, sendo assim o mesmo apresentou um comportamento pseudoplástico.

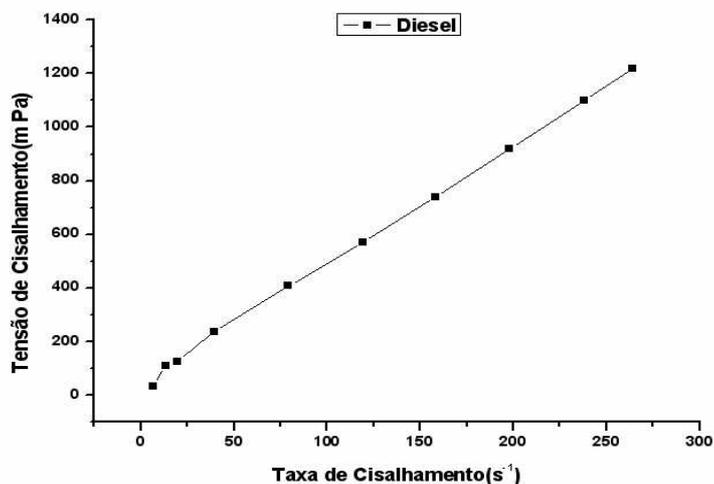


Figura 4.27 Comportamento reológico do diesel tipo D

A Tabela 4.14, ilustra os valores referentes aos índices de escoamento do biodiesel de algodão degradado. De acordo com os valores encontrados, as amostras apresentaram comportamento entre newtoniano e pseudoplástico.

Tabela 4.14 Valores de **m** das amostras degradadas do biodiesel metílico

Tempo de degradação (h)	Temperatura de degradação (°C)			
	150	170	190	210
1	1,01	1,01	1,07	1,09
2	1,02	1,02	1,06	1,10
4	1,13	0,98	1,11	1,01
6	1,07	1,02	1,00	1,00
8	1,12	1,00	1,05	1,00
10	1,14	1,00	1,00	1,03
12	1,03	1,02	1,02	1,04
24	1,01	1,02	1,02	1,02
36	1,03	1,00	1,00	-
48	1,01	0,96	1,01	-

A Figura 4.28, ilustra a variação da viscosidade do biodiesel de algodão degradado em função do tempo e temperatura de degradação. De acordo com a Figura 4.28, pode-se verificar que conforme aumentou o tempo de degradação houve um aumento da viscosidade. A maior degradação foi observada a 210 °C e acima de 24 horas de aquecimento. Na amostra de biodiesel degradado a 170 °C observou-se uma maior viscosidade que a 190°C, fato esse atribuído a formação de compostos intermediários, que provavelmente se decompõe em temperaturas maiores.

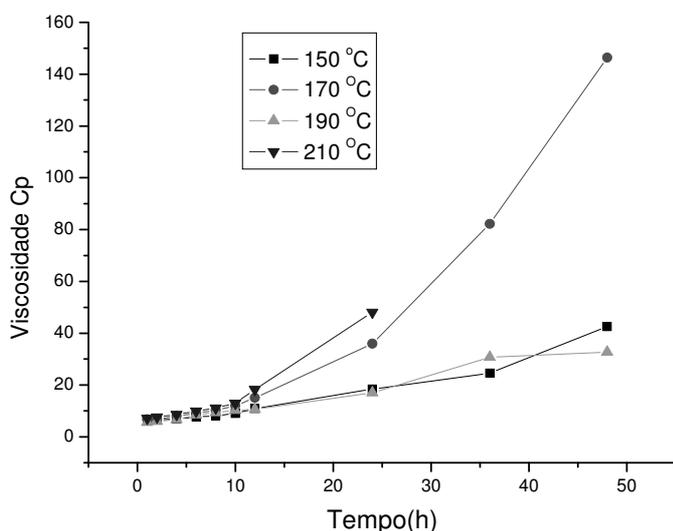


Fig. 4.28 Viscosidade dos biodiesel degradado em função da temperatura de degradação

A Figura 4.29, apresenta o comportamento reológico do biodiesel de algodão em função das diferentes condições de degradação.

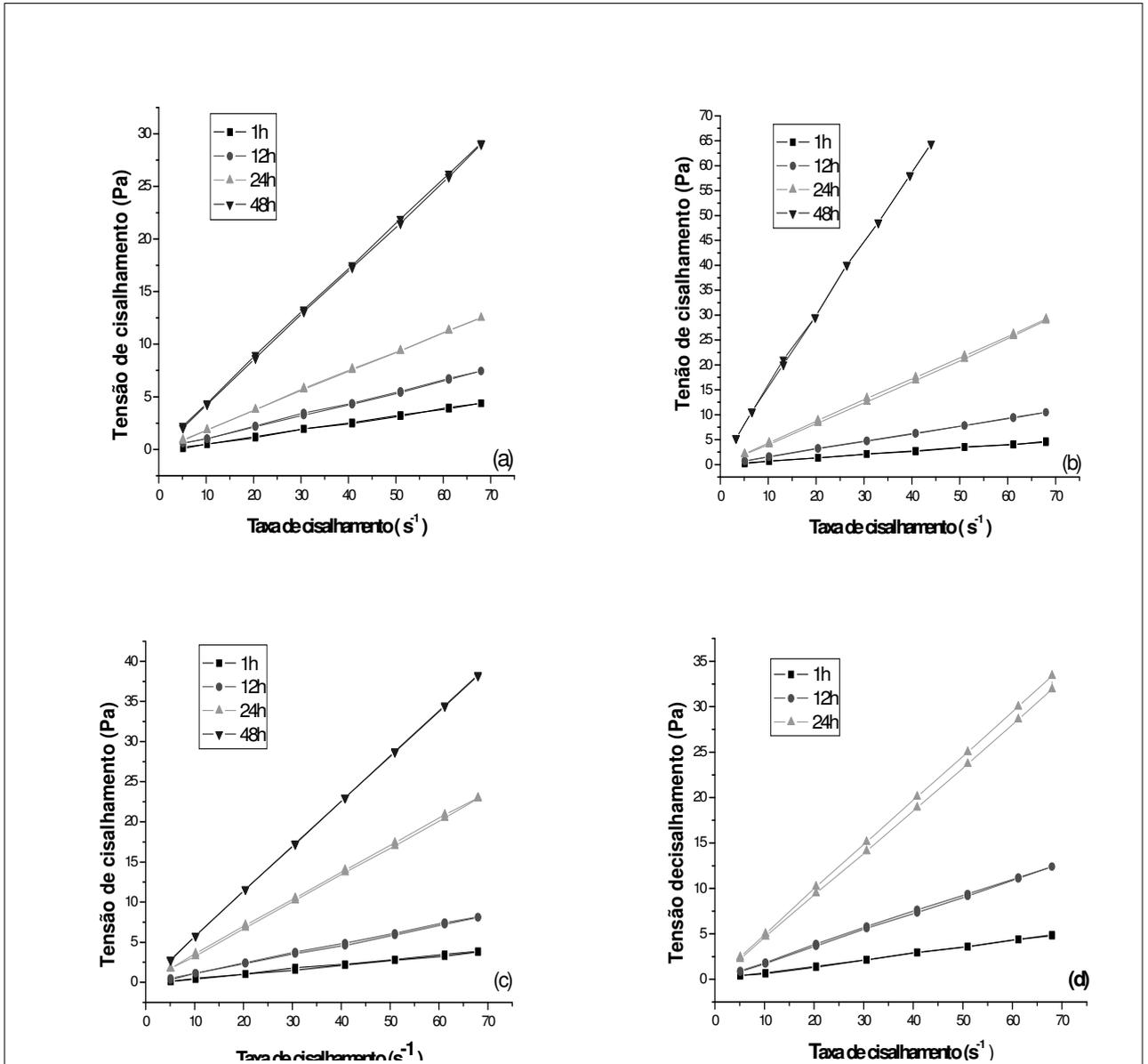


Figura 4.29 Comportamento reológico do biodiesel metílico de algodão após tratamento térmico a: (a) 150 °C; (b) 170 °C; (c) 190 °C; (d) 210 °C

Com base nos resultados, verificou-se que após tratamento térmico a 150 °C, o biodiesel degradado apresentou o mesmo comportamento reológico, confirmando os resultados da viscosidade. As amostras a 150 °C apresentaram um comportamento reopético, em que ocorreu um aumento da viscosidade em função do tempo de deformação. Já as amostras a 170 °C apresentaram o mesmo comportamento reológico das amostras a 150 °C. As amostras de biodiesel tiveram comportamento diferenciado, sendo que a 1h a mesma apresentou uma diminuição da viscosidade em função tempo, e as amostras a 12h e 24h o comportamento foi reopético.

5.1 CONCLUSÕES

A transesterificação do óleo de algodão nas rotas metílica e etílica, em temperatura ambiente notou-se ser um processo viável. A rota metílica apresentou um rendimento maior que a rota etílica.

A cromatografia gasosa indicou a conversão de 96,8% do óleo a biodiesel na rota metílica e para a rota etílica de 97,4%.

Através dos espectros no infravermelho, pode-se verificar bandas de deformação axial C=O fortes características dos ésteres metílicos e etílicos, como também a ausência da banda larga 2500-3300 cm^{-1} indicando uma baixa umidade. Os espectros de RMN ^1H mostraram que a conversão ocorreu de forma bastante eficiente, fato justificado através da ausência completa dos picos característicos dos triglicerídeos e da presença dos picos relativos aos ésteres metílico e etílico.

O biodiesel nas rotas metílica e etílica apresentou características combustíveis compatíveis com a Resolução 42 da Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP). As misturas de biodiesel apresentaram uma diminuição no teor de enxofre e do aumento do índice de cetano, conforme o aumento na porcentagem de biodiesel na mistura.

O óleo de algodão foi estável até 314 °C, o biodiesel metílico até 127 °C e o biodiesel etílico até 122 °C. A temperatura inicial de decomposição do biodiesel foi menor em relação ao óleo, se aproximando do diesel. De acordo com o método de Coats-Redfern tem-se a seguinte ordem de energia de ativação: óleo de algodão > biodiesel metílico > biodiesel etílico.

As curvas TG das amostras degradadas de biodiesel metílico apresentaram maior número de etapas a medida que aumenta-se o tempo de degradação, o que sugere a formação de compostos intermediários atribuídos a polimerização, também sugerido pelo estudo reológico.

O óleo de algodão apresentou um comportamento reológico Newtoniano, o biodiesel metílico e etílico foram pseudoplásticos, mesmo comportamento do diesel.

Sugestão de trabalhos futuros

Realizar estudo de armazenamento do biodiesel de algodão e misturas B5, B10, B15, B20 e B25 biodiesel/diesel mineral.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.O.C.S; AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY; Official and Tentative, 3^a edição, Chicago, 1985.

BELTRÃO, N. E. M.; O Agronegócio do Algodão no Brasil, 1^a edição, EMBRAPA, Campina Grande –PB, 1999, V. 1.

BLAYO, A.; GANDINI, A.; NEST, J.L.; *Industrial Crops and Products* 14: 155, 2001.

BOCCARDO, R.C.; Panorama atual do biodiesel, Curitiba, CEFET-PR, 2004 Monografia de especialização.

BRADLEY, W. S.; WENDLANT, W.W.; *Analytical Chemistry*, 43: 223, 1973.

BROWN, M. E.; *Introduction to thermal analysis – Techniques and applications*, 1^a edition, London, Chapman and Hall, 1998.

CARRASCO, F.; *Thermochimica Acta*, 287: 115, 1996.

CARROL, B.; MANCHE, E. P.; *Analytical Chemistry*, 42(11): 1296, 1970.

CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O.; *Química Nova*, 18(3): 305, 1995.

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

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

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

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

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G.; *Energy & Fuel*, 2185(19), 2005.

CONCEIÇÃO, M. M.; Jr, V. J.; SINFRÔNIO, F. S. M.; SANTOS, J. C. O.; SILVA, M. C. D.; FONSECA, V. M.; SOUZA, A. G.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 461 (79), 2005.

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

DEMIRBAS, A.; *Energy Conversion and Management*, 44: 2093, 2003

DOLLIMORE, D., GAMLEN, G. A.; TAYLOR, T. J.; *Thermochimica Acta*, 75: 59, 1984.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A.; *Bioresource Technology* 70: 1, 1999.

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

FERRARI, A. R., OLIVEIRA, V. S., SEABIO, A., *Química Nova*, 28 (1): 19, 2005.

FERRILO, R. G.; GRANZOW, A.; *Thermochimica Acta*, 38: 27, 1980.

- FERRILO, R. G.; GRANZOW, A.; *Journal of Thermal Analysis*, 29: 1237, 1984.
- FEVRE, A.; MURATI, M. J.; *Journal of Thermal Analysis*, 7: 429, 1974.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L.; *Journal American Oil Chemists Society*, 61 (10): 1638, 1984.
- FLYNN, J. H.; WALL, L. A.; *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 70A (6) 487, 1966.
- HATEKEAMA, T.; QUINN, F. X.; Thermal analysis, John Willey & Sons, Japan, 1994.
- HARTMAN, L.; LAGO, R. C.; Rapid preparation of fatty acid methyl ester from lipids, Lab Pract, London, 1973, P. 475-476.
- HOROWITZ, H. H.; METZGER, R.; *Analytical Chemistry*, 35 (10): 1964, 1963.
- IONASHIRO, M.; GIOLITO, I.; *Cerâmica*, 26 (121): 17, 1980.
- KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D.; An Introduction to Thermogravimetry, 2 edition, Heyden & Sons Ltd, London, 1975.
- KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R.; *Fuel* 84: 1059, 2005.
- MA, F.; HANNA, M. A.; *Bioresource Technology* 70: 1, 1999.
- MACKENZIE, R. C.; *Thermochimica Acta*, 92: 3, 1984.
- MATTOS, J. R.; BARRAK, E. R.; IONASHIRO, M.; Análise Térmica (TG, DSC e DTA); USP, São Paulo, 1995.

NATIONAL BIODIESEL BOARD: Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretária de Estado da Ciências, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, Brasil: 19 a 22 de julho, 1998, p.2.

NORRIS, A. C.; POPPE, M. I.; SELWOOD, M.; *Thermochimica Acta*, 41: 357, 1980.

NYE, M. J.; WILLIAMSON T.W.; DESHPANES, E.; SCHRADER J. H.; SNIVELY, W. H.; YURKEWICH T. P.; FRENCH C. L; *Journal of the American Oil Chemists Society* 60 (8): 1598, 1983.

PARENTE, E. J. S.; *Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado*, 1^a, Tecbio, Fortaleza, 2003.

RAMOS, L. P.; *Química Nova*, 23 (4): 120, (2000).

RABELO, I. D.; Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a Biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura, Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, CEFET-PR, 2001, Dissertação de Mestrado.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G.; PRASAD, S.; SANTOS, A.V.; *Journal of Food Science*, 63(4), 1369, 2002.

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

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; SOBRINHO, V. E.; FERNANDES, V. J., SILVA, A. J. N.; *Fuel* 83: 2393, 2004.

SANTOS, J.C.O; SANTOS I.M.G; CONCEIÇÃO, M.M.; PORTO, S.L.; TRINDADE, M.F.S.; SOUZA A.G.; PRASAD, S.; FERNANDES, V.J.; ARAÚJO, A.S.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75(2), 419, 2004.

SESTAK, J.; *Journal of Thermal Analysis*, 16 (2): 503, 1979.

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

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

SZABADVARY, F. & BUZAGH-GERE, E.; *Journal of Thermal Analysis*, 15: 389, 1979.

SZEKELY, G., NEBULONI, M.; ZERILLI, L. F.; *Thermochimica Acta*, 196: 511, 1992.

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

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

WENDLANDT, W. W.; SESTÁK, J.; SATAVA, V.; *Thermochimica Acta*, 7: 333, 1973.

WENDLANDT, W. W.; *Thermal Analysis*, 3^a Edição, Jonh Wiley & Sons, New York, 1986.

XHIAN-QUAN, S.; *Journal of Food Engineering*, 30: 147, 1996.

YOSHIDA, M. I.; Cinética e mecanismo de reações de decomposição térmica no estado sólido, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1993, Tese de Doutorado.

ZANIER, A.; JACKIE, H. W.; *Thermochimica Acta*, 287: 203, 1993.

ZSAKÓ, J.; *Journal Physical Chemistry*, 72 (7): 2406, 1968.

[http: //www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br) ; acesso: 20 de Janeiro de 2006.

ANEXO

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO

PORTARIA Nº 310, DE 27 DE DEZEMBRO DE 2001

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Art. 4º A documentação fiscal referente às operações de comercialização de óleo diesel automotivo realizadas pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado de Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar indicado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.(NR)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- I - identificação do Distribuidor;
- II - mês de referência dos dados certificados;
- III - volume total comercializado no mês;
- IV - identificação das unidades industriais produtoras do óleo diesel automotivo adquirido e, V - tabela de resultados nos termos do seguinte modelo:

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

onde:

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

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

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

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

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

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

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

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

SEBASTIÃO DO REGO BARROS

Publicada no DOU de 28/12/2001

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

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 6/2001

1. Objetivo.

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

2. Normas aplicáveis

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

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

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

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

2.1 APARÊNCIA

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

2.2 COMPOSIÇÃO

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

2.3 VOLATILIDADE (NR)

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

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

2.4 FLUIDEZ

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

2.5 COMBUSTÃO

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

2.6 CORROSÃO

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

2.7 CONTAMINANTES

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

Tabela I – Especificação (NR)

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

- (1) O Óleo Diesel Metropolitano (D) deverá ser obrigatoriamente comercializado nos municípios relacionados no Anexo I, conforme determinação do Ministério do Meio Ambiente.
- (2) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.
- (3) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho, segundo especificação constante da Tabela III deste Regulamento Técnico, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores (NR)
- (4) As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores de óleo diesel automotivo deverão atender às exigências referentes à adição do corante a partir de 01/01/2003.(NR)
- (5) Limites conforme Tabela II.
- (6) Alternativamente ao ensaio de Número de Cetano fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo método ASTM D 4737, com valor mínimo de 45. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do Número de Cetano.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO

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

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

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

Considerando a Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, que define o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Parágrafo único. Somente os Distribuidores de combustíveis líquidos e as Refinarias, autorizados pela ANP poderão proceder a mistura óleo diesel/biodiesel - B2, contendo 98% em

volume de óleo diesel, conforme a especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, respectivamente, para efetivar sua comercialização.

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

§ 1º O Certificado da Qualidade referente à batelada do produto deverá ser emitido antes da liberação do produto para comercialização, firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe e indicação das matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel. Após a emissão do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo 3 meses, deverá ser reanalisada a estabilidade à oxidação para comercialização.

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

§ 3º Os Produtores de biodiesel deverão enviar à ANP para o e-mail: cerbiodiesel@anp.gov.br até 15 dias após o final de cada trimestre civil os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas no formato de planilha eletrônica, devendo conter:

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

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

onde:

Característica - item da especificação do produto

Método de ensaio - referência do método de ensaio utilizado para determinação laboratorial 2.1. Métodos ABNT Resultado - valor encontrado na determinação laboratorial

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

Art. 6º. A documentação fiscal referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar indicado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

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

Parágrafo único. Para a mistura autorizada óleo diesel/biodiesel deverá ser atendida a Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003. Art. 8º. A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel à auditoria de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

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

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

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

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

ANEXO A

REGULAMENTO TÉCNICO Nº 4/2004

1. Objetivo

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

2. Normas Aplicáveis

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

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

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

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

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

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

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

2.2. Métodos ASTM

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

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

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

2.3. Métodos ISO/EN

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

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

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

Tabela I: Especificação do Biodiesel B100

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

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

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

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas.

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

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

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

(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

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

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

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

(9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicérides, 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 diglicérides, triglicérides.

