

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

OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO
TERMOANALÍTICO DE BIODIESEL DE MILHO
(Zea mays L.)

MANOEL BARBOSA DANTAS

JOÃO PESSOA/ PB

MAIO / 2006

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO
TERMOANALÍTICO DE BIODIESEL DE MILHO
(*Zea mays L.*)**

MANOEL BARBOSA DANTAS

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^a. DR.^a MARTA MARIA DA CONCEIÇÃO
PROF. DR. ANTONIO GOUVEIA DE SOUZA

JOÃO PESSOA/ PB

MAIO / 2006

D192e

Dantas, Manoel Barbosa.

Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays* L.) / Manoel Barbosa Dantas. – João Pessoa, 2006.

115p.

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

Dissertação (mestrado) UFPB/CCEN

1. Biodiesel (combustível). 2. Éster. 3. Transesterificação. 4. Cinética.

UFPB/BC.

CDU 662.756.3(043)

2.ed.

“Obtenção, Caracterização e Estudo Termooanalítico de Biodiesel de Milho”

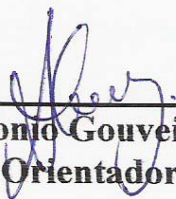
Manoel Barbosa Dantas

Aprovada em 12 de maio de 2006

BANCA EXAMINADORA:



Prof.ª Dr.ª Marta Maria da Conceição
Orientadora



Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
2.º Orientador



Prof.ª Dr.ª Aldalea Brandes Lopes Marques
Examinadora



Prof.ª Dr.ª Marta Célia Dantas Silva
Examinadora

DEDICATÓRIA

**Aos meus pais, Severino e Maria do Socorro.
Aos meus irmãos
que por mim fizeram o possível do impossível, quando tudo
parecia difícil.**

Agradecimentos

- Agradeço a Deus pai poderoso, criador do céu e da terra, fonte de vida e salvação e esperança para todos que nele tem fé;
- A Profa. Dra. Marta Maria da Conceição, pela sua orientação, amizade, incentivo, encorajamento e suas valiosas sugestões;
- Ao Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza, onde expresso o mais sincero reconhecimento pela sua orientação, amizade, pois sua contribuição foi fundamental para conclusão deste trabalho;
- A Dra. Marta Célia Dantas Silva, pelas sugestões e pelo companheirismo;
- Ao Laboratório de Tecnologia Farmacêutica da UFPB, pelas análises de IV;
- Ao Laboratório de Combustíveis da UFRN, pelas análises realizadas;
- Aos colegas, funcionários e professores do LTM e do LCLBio, pela convivência e pelo companheirismo;
- Aos amigos do LCLBIO e do apartamento pela ajuda concedida nos momentos difíceis;
- Aos amigos Padre Rainer, dona Graça e Edilson pela acolhida em sua residência;
- A UFMA pelas análises de cromatografia gasosa;
- Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química, a Marcos Pequeno e a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho;
- A Capes pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

Lista de tabelas.....	i
Lista de figuras.....	iii
Lista de Abreviaturas.....	vii
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
1.0 INTRODUÇÃO	1
1.1 Biodiesel no mundo	2
1.2 Biodiesel no Brasil.....	3
1.3 Objetivos.....	4
1.3.1 Objetivo Geral.....	4
1.3.2 Objetivos Específicos.....	4
2.0 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	6
2.1 Matéria-Prima.....	6
2.2 Biodiesel.....	8
2.3 Processo de produção do biodiesel	10
2.4 Reação de transesterificação	12
2.5 Análise Térmica.....	14
2.5.1 Definição e história.....	14
2.5.2 Técnicas termonoanalíticas.....	15
2.5.3 Termogravimetria (TG)	17
2.5.4 Termogravimetria Derivada (DTG).....	18
2.5.5 Métodos termogravimétricos.....	19
2.5.6 Análise Térmica Diferencial (DTA)	20
2.5.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	21
2.6 Fatores que podem influenciar as curvas termogravimétricas e calorimétricas	22
2.7 Equações cinéticas de decomposição térmica de sólidos	23
2.8 Estudo cinético da decomposição térmica de sólidos.....	28

2.8.1 Método isotérmico	29
2.8.2 Método dinâmico ou não isotérmico	31
2.9 Efeito da compensação cinética	33
2.10 Propriedades Reológicas	34
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.1 Processo de produção de biodiesel	37
3.1.1 Procedimento da reação de transesterificação	37
3.1.2 Preparação das misturas Biodiesel/Diesel mineral	38
3.2 Técnicas de caracterização	38
3.2.1 Análises físico-químicas	38
3.2.1.1 Análises físico-químicas do óleo de milho	38
3.2.1.1.1 Índice de acidez	38
3.2.1.1.2 Ácidos graxos livres	39
3.2.1.1.3 Índice de Saponificação	40
3.2.1.2 Análises físico-químicas referentes ao biodiesel/diesel	41
3.2.1.2.1 Densidade	41
3.2.1.2.2 Índice de cetano	41
3.2.1.2.3 Destilação	42
3.2.1.2.4 Teor de enxofre	42
3.2.1.2.5 Glicerina livre	43
3.2.1.2.6 Glicerina total	44
3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	44
3.4 Cromatografia Gasosa	44
3.5 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN- ¹H)	45
3.6 Estudo térmico	45
3.7 Degradação térmica	45
3.8 Estudo Reológico	45
3.9 Estudo cinético da decomposição térmica	46
3.9.1 Determinação do mecanismo de reação	47

3.9.2 Determinação dos parâmetros cinéticos	47
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Caracterização físico-química	49
4.1.1 Caracterização do óleo de milho	49
4.2 Obtenção do biodiesel derivado do óleo de milho	50
4.2.1 Biodiesel na rota metílica	50
4.2.2 Biodiesel de milho na rota etílica	53
4.2.3 Caracterização do biodiesel de milho, rota metílica/etílica	56
4.2.4 Caracterização das misturas Biodiesel/Diesel	57
4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	59
4.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do diesel e das misturas metílicas/etílicas.....	62
4.4 Cromatografia Gasosa	65
4.5 Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN- ¹ H)	66
4.6 Análise Térmica	69
4.6.1 Influência da razão de aquecimento	69
4.6.2 Influência da atmosfera	71
4.6.3 Perfil termogravimétrico	73
4.6.4 Perfil termogravimétrico das misturas, rota metílica e etílica	77
4.6.5 Perfil termogravimétrico das amostras degradadas.....	79
4.7 Perfil calorimétrico	85
4.8 Estudo cinético	90
4.8.1 Determinação do mecanismo de reação	90
4.8.2 Determinação dos parâmetros cinéticos	91
4.8.3 Efeito da compensação cinética	93
4.9 Estudo Reológico.....	95
4.9.1 Determinação do índice de escoamento.....	101
5.0 CONCLUSÕES.....	106
6.0 REFERÊNCIAS.....	109

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1: Composição em ácidos graxos do óleo de milho.....	07
Tabela 2.2: Produção de milho (1900 – 2001).....	08
Tabela 2.3: Principais Técnicas da Análise térmica.....	16
Tabela 2.4: Equações cinéticas para a decomposição térmica de sólidos....	27
Tabela 4.1: Propriedades físico-química do óleo de milho.....	50
Tabela 4.2: Caracterizações do biodiesel de milho na rota metílica/etílica.	56
Tabela 4.3: Caracterização das misturas metílicas e do diesel.....	57
Tabela 4.4: Caracterização das misturas etílicas e do diesel.....	58
Tabela 4.5: Composição de ácidos graxos do óleo de milho.....	65
Tabela 4.6: Composição de ésteres metílicos do biodiesel de milho.....	65
Tabela 4.7: Composição de ésteres etílicos do biodiesel de milho.....	66
Tabela 4.8: Dados termogravimétricos do óleo de milho, biodiesel metílico/etílico.....	77
Tabela 4.9: Dados termogravimétricos das amostras degradadas de biodiesel metílico em atmosfera de ar, na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$	84
Tabela 4.10: Dados calorimétricos das amostras em atmosfera de ar, na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	88
Tabela 4.11: Dados calorimétricos das amostras degradadas de biodiesel metílico em atmosfera de ar, na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	89
Tabela 4.12: Mecanismos da primeira etapa de decomposição térmica do óleo de milho.....	90
Tabela 4.13: Mecanismos da primeira etapa de decomposição térmica do biodiesel de milho rota metanol.....	90
Tabela 4.14: Mecanismos da primeira etapa de decomposição térmica do	

biodiesel de milho rota etanol.....	91
Tabela 4.15: Parâmetros Cinéticos para a primeira etapa de decomposição do óleo de milho em atmosfera ar.....	91
Tabela 4.16: Parâmetros Cinéticos para a primeira etapa de decomposição do biodiesel de milho/rota metanol em ar.....	92
Tabela 4.17: Parâmetros Cinéticos para a primeira etapa de decomposição do biodiesel de milho/rota etanol em ar.....	92
Tabela 4.18: Valores de m das diferentes amostras.....	103
Tabela 4.19: Valores de m em diferentes tempos e temperaturas de Degradação (metílico).....	103
Tabela 4.20: Valores de m em diferentes tempos e temperaturas de Degradação (etílico).....	104

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1: Fluxograma geral da produção de biodiesel.....	37
Figura 4.1: Óleo de milho utilizado na reação de transesterificação.....	50
Figura 4.2: Decantação da glicerina e do biodiesel na rota metílica.....	51
Figura 4.3: Biodiesel metílico após separação da glicerina.....	52
Figura 4.4: Processo de lavagem do biodiesel, rota metanol.....	53
Figura 4.5: Decantação da glicerina e do biodiesel na rota etílica.....	54
Figura 4.6: Biodiesel etílico após separação da glicerina.....	55
Figura 4.7: Processo de lavagem do Biodiesel na rota etílica.....	55
Figura 4.8: Espectro infravermelho do óleo de milho.....	60
Figura 4.9: Espectro infravermelho do biodiesel de milho na rota Metanol.....	60
Figura 4.10: Espectro infravermelho do biodiesel de milho, rota etílica.....	61
Figura 4.11: Espectro infravermelho do diesel.....	62
Figura 4.12: Espectro 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.....	63
Figura 4.13: Espectro 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.....	64
Figura 4.14: RMN- ¹ H do óleo de milho.....	67
Figura 4.15: RMN- ¹ H do Biodiesel de milho, rota metanol.....	68
Figura 4.16: RMN- ¹ H do Biodiesel de milho, rota etanol.....	68
Figura 4.17: Curvas TG do óleo de milho em diferentes razões de aquecimento.....	69

Figura 4.18: Curvas TG do biodiesel de milho, rota metílica, em diferentes razões de aquecimento.....	70
Figura 4.19: Curvas TG do biodiesel de milho, rota etílica, em diferentes razões de aquecimento.....	70
Figura 4.20: Curvas TG do óleo de milho sob diferentes atmosferas.....	71
Figura 4.21: Curvas TG do biodiesel, rota metílica, sob diferentes atmosferas.....	72
Figura 4.22: Curvas TG do biodiesel, rota etílica, sob diferentes atmosferas.....	72
Figura 4.23: Curvas TG/DTG do óleo de milho em atmosfera de ar na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	73
Figura 4.24: Curvas TG/DTG do óleo de milho em atmosfera de N_2 na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	73
Figura 4.25: Curvas TG/DTG do biodiesel de milho rota metanol, em atmosfera de ar na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	74
Figura 4.26: Curvas TG/DTG do biodiesel de milho rota metanol, em atmosfera de N_2 na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	75
Figura 4.27: Curvas TG/DTG do biodiesel de milho rota etanol, em atmosfera de ar na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	75
Figura 4.28: Curvas TG/DTG do biodiesel de milho rota etanol, em atmosfera de N_2 na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	76
Figura 4.29: Curvas TG das misturas, rota metílica, em atmosfera de N_2 na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	78
Figura 4.30: Curvas TG das misturas, rota etílica, em atmosfera de N_2 na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	78
Figura 4.31: Curvas TG/DTG do diesel em atmosfera de N_2 na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	79
Figura 4.32: Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a	

150°C (1 hora) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹	80
Figura 4.33: Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 150°C (48 horas) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹	80
Figura 4.34: Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 170°C (1 hora) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹	81
Figura 4.35: Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 170°C (48 horas) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹	81
Figura 4.36: Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 190°C (1 hora) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹	82
Figura 4.37: Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 190°C (48 horas) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹	82
Figura 4.38: Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 210°C (1 hora) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹	83
Figura 4.39: Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 210°C (48 horas) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹	83
Figura 4.40: Curva DSC do óleo de milho sob diferentes atmosferas.....	85
Figura 4.41: Curva DSC do biodiesel de milho, rota metílica, sob diferentes atmosferas.....	86
Figura 4.42: Curva DSC do biodiesel de milho, rota etílica sob diferentes atmosferas.....	87

Figura 4.43: Efeito da compensação cinética para o óleo de milho.....	93
Figura 4.44: Efeito da compensação cinética para biodiesel de milho, rota metanol.....	94
Figura 4.45: Efeito da compensação cinética para biodiesel de milho, rota etanol.....	94
Figura 4.46: Viscosidade do óleo de milho versus Taxa de Cisalhamento..	95
Figura 4.47: Viscosidade do biodiesel derivado do óleo de milho (rota metílica/etílica) versus Taxa de Cisalhamento.....	96
Figura 4.48: (a) Comportamento reológico do biodiesel de milho (rota metílica), misturas e diesel; (b) Comportamento reológico do biodiesel de milho (rota etílica), misturas e diesel.....	97
Figura 4.49: Viscosidade do biodiesel derivado do óleo de milho (a) Rota metílica; (b) Rota etílica.....	97
Figura 4.50: Viscosidade do biodiesel de milho (rota metílica) em função da temperatura de degradação.....	98
Figura 4.51: Comportamento reológico do biodiesel de milho (rota metílica) após tratamento térmico a (a) 150°C; (b) 170 °C ; (c)190 °C e (d) 210°C.....	99
Figura 4.52: Viscosidade do biodiesel de milho (rota etílica) em função da temperatura de degradação.....	100
Figura 4.53: Comportamento reológico do biodiesel de milho (rota etílica) após tratamento térmico a (a) 150°C; (b) 170 °C ; (c)190 °C e (d) 210°C.....	101
Figura 4.54: Comportamento reológico do biodiesel derivado do óleo de milho (rota metílica/etílica), óleo de milho e diesel	102

LISTA DE ABREVIATURAS

- TG – Termogravimetria;
- DTG – Termogravimetria Derivada;
- DTA – Análise Térmica Diferencial;
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial;
- CG – Cromatografia Gasosa;
- RMN H¹ – Ressonância Magnética Nuclear de Próton;
- TMA – Análise Termomecânica;
- ICTAC- Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria;
- IV- Infravermelho
- E – Energia de Ativação;
- A – Fator Pré-Exponencial;
- n - Ordem de reação;
- α – Fração decomposta;
- CR – Coats- Redfern
- MD – Madhusudanan;
- HM – Horowitz-Metzger;
- VK – Van Krevelen;
- B5 - 5% de biodiesel e 95 de diesel mineral;
- B10 -10% de biodiesel e 90 de diesel mineral;
- B15 - 15% de biodiesel e 85 de diesel mineral;
- B20 - 20% de biodiesel e 80 de diesel mineral;
- B25 - 25% de biodiesel e 75 de diesel mineral.

TÍTULO: Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays L.*)

AUTOR: Manoel Barbosa Dantas

ORIENTADORES: Profa. Dr.^a Marta Maria da Conceição

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

PALAVRAS CHAVES: Biodiesel, éster, transesterificação, cinética.

RESUMO

Este trabalho apresenta a caracterização do biodiesel de milho nas rotas metílico/etílica. As amostras foram caracterizadas mediante análises físico-químicas, espectroscopia na região do infravermelho, cromatografia gasosa, ressonância magnética nuclear e análise térmica (TG/DSC). As propriedades físico-químicas indicaram semelhanças ao óleo diesel. As análises de IV indicaram bandas fortes de deformação axial C=O do éster (1744 e 1739 cm^{-1}) metílico e etílico, RMN – ^1H indicou a presença do éster metílico (singlete 3,4ppm) e do éster etílico (quarteto 4,0ppm). A Cromatografia gasosa indicou a obtenção do biodiesel com teor de ésteres acima de 97%. As curvas TG/DSC indicaram três etapas para o biodiesel metílico e duas etapas para o biodiesel etílico referente à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos e etílicos respectivamente, e sua volatilidade próxima do diesel mineral. Tanto o biodiesel como as misturas metílicas e etílicas estão dentro das normas estabelecidas pela ANP. De acordo com o método de Coats-Redfern sugere-se a ordem de energia de ativação: biodiesel metílico > biodiesel etílico > óleo de milho. As curvas TG das amostras degradadas apresentaram maior número de etapas, surgindo compostos intermediários característicos de polimerização, também sugerido no estudo reológico pelo aumento brusco da viscosidade.

TITLE: Attainment, characterization and thermoanalytic study of the corn biodiesel (*Zea mays L.*)

AUTHOR: Manoel Barbosa Dantas

ADVISORS: Profa. Dr.^a Marta Maria da Conceição

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

KEY WORDS: Biodiesel, ester, transesterification, kinetic.

ABSTRACT

This work presents the characterization of the corn biodiesel produced by the methanol and ethanol routes. The samples were characterized by physical and chemical analyses, infrared spectroscopy, gas chromatograph, nuclear magnetic resonance and thermal analysis (TG/DSC). The physico-chemical properties pointed out to similarities with diesel oil. The infrared analyses indicated strong bands of C=O axial deformation of methyl and ethyl esters (1744 and 1739 cm^{-1}). $^1\text{H-NMR}$ indicated the presence of methyl ester (singlet 3.4 ppm) and ethyl ester (tetraplet 4.0 ppm). Gas chromatograph showed that biodiesel was produced with an ester content above 97%. The TG/DSC curves pointed out to three thermal decomposition steps for the methanol biodiesel and two steps for the ethanol. The biodiesel volatility was close to the one of mineral diesel oil. The TG/DSC steps were ascribed to the volatilization and/or decomposition of the methyl and ethyl esters. Both the biodiesel and its blends with diesel oil fulfill the standards established by ANP, the Brazilian National Agency of Petroleum, Gas and Biodiesel. According the Coats-Redfern method, the following order of activation energy is suggested: methanol biodiesel > ethanol biodiesel > corn oil. The TG curves of the degraded samples presented a greater number of thermal decomposition steps. This intimates the presence of intermediary compounds, which are characteristic of a polymerization process. Such presence was also suggested in the rheological study by the abrupt increase in the viscosity.

Capítulo 1

Introdução

1.0 – INTRODUÇÃO

Após a crise do petróleo iniciada no final de 1973, todos os países importadores de petróleo foram afetados, principalmente aqueles em desenvolvimento como o Brasil. Essa crise causou uma necessidade em se obter fontes alternativas de energia. Uma das alternativas colocadas em questão foi a utilização de óleo vegetal ao invés de óleo diesel, pois estes óleos poluem menos e têm poder calorífico bastante elevado. No Brasil a saída para essa crise foi o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), porém os veículos de cunho comercial, como caminhões, ainda utilizam o diesel como combustível.

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

No final da década de 90, principalmente nos USA com novos testes, implantação de plantas industriais e produção em escala comercial de biodiesel, começaram a impulsionar o seu uso como combustível competitivo com o diesel de petróleo.

Em setembro de 2004, o governo deu o primeiro passo para regularizar o biodiesel. O combustível já havia sido incluído na Medida Provisória (MP) 214, Lei do Petróleo, 1997. Segundo esta MP, biodiesel "é um combustível renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil". De acordo com a Lei 11.097 de 13/01/2005, o biodiesel pode ser definido como:

“Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou para geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

Existe uma tendência de expansão do consumo de biodiesel. Tratados internacionais de redução de emissão de poluentes (Tratados de Kyoto) e uma

maior conscientização dos países têm contribuído para que a produção de biodiesel e a demanda pela tecnologia cresçam rapidamente. A produção de biodiesel é uma oportunidade tecnológica e estratégica para o Brasil, tendo em vista que o País possui em abundância, as matérias primas necessárias para a produção deste combustível, que já tem na produção de álcool de cana-de-açúcar um excelente exemplo nesse sentido.

Nos dias atuais a procura por combustíveis renováveis tem aumentado muito, desta forma, o biodiesel surge como alternativa em relação aos derivados de petróleo, visando reduzir emissão de poluentes na atmosfera. Através do seu efeito multiplicador o biodiesel representará no mercado uma nova etapa para a agroindústria, por envolver a produção de óleos vegetais, álcool e mais os insumos e co-produtos da produção dos ésteres.

A implementação do biodiesel requer uma estrutura organizada de forma a atingir todos os mercados, ganhando assim competitividade. Para isso são necessários investimentos em todas as áreas da cadeia produtiva do biodiesel, para a obtenção de desenvolvimento tecnológico, para obtermos um produto de qualidade com alta rentabilidade.

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicéridicos, podem ser transformados em biodiesel. Desta forma, pode constituir matéria prima para produção de biodiesel o óleo de várias espécies vegetais.

1.1 – Biodiesel no mundo

Através de parcerias com a iniciativa privada e centros de pesquisas, países, como Argentina, Estados Unidos, Alemanha, França, entre outros, já vêm produzindo o biodiesel em escala comercial e testando a viabilidade desse novo combustível em veículos de passeio, transporte público e geração de eletricidade.

Em todo mundo, a Alemanha é o país de maior destaque na produção de biodiesel. Eles produzem cerca de 1 milhão de toneladas anuais de biodiesel a partir do óleo de colza, com isenção de tributos no final da produção, de forma que esse combustível seja mais acessível e economicamente viável.

1.2 – Biodiesel no Brasil

Devido a grande extensão territorial e a seu clima propício à plantação de sementes oleaginosas, o Brasil é um país com grande potencial para exploração da biomassa para fins alimentício, químico e energético.

Estudos divulgados pela National Biodiesel Board, dos Estados Unidos, afirmam que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição de 60% da demanda mundial de óleo diesel mineral.

No País, são cultivadas diversas espécies oleaginosas que possuem potencial para serem utilizadas como matéria-prima na produção de biodiesel, tais como a soja, a mamona, o girassol e o milho [PARENTE, 2003] e [FAESPSENAR, 2005].

1.3 – Objetivos

1.3.1 – Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo obter, caracterizar e estudar o comportamento térmico e cinético de biodiesel derivado do óleo de milho.

1.3.2 – Objetivos específicos

- Obter o biodiesel de milho pelas rotas metílica e etílica;
- Caracterizar o óleo e o biodiesel de milho através das técnicas: Infravermelho, RMN ^1H , Cromatografia Gasosa e Análise Térmica;
- Obter e caracterizar as misturas B5, B10, B15, B20 e B25 biodiesel/diesel mineral e determinar o potencial energético do biodiesel e misturas;
- Estudar o perfil da decomposição térmica do biodiesel e misturas através de curvas termogravimétricas e calorimétricas;
- Realizar o estudo reológico do biodiesel, misturas e amostras degradadas;
- Realizar o estudo cinético do processo de decomposição térmica do óleo de milho e do biodiesel.

Capítulo 2

Considerações Teóricas

2.0 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 – Matéria-Prima

O milho, (*Zea mays L.*), é uma planta pertencente à família das gramíneas, e é provavelmente o grão mais antigo cultivado nas Américas. Era a principal fonte de alimentos das civilizações desse continente, e se tornou um alimento básico e uma “commodity” da agricultura nos Estados Unidos. Originário provavelmente do México Central, onde há evidências arqueológicas de seu uso que datam de 5000 a.C com o descobrimento das Américas foi introduzido na Europa, África e Ásia. Tolerante a várias condições ambientais, o milho se adaptou a várias condições ambientais, a vários climas diferentes (de tropical a temperado), altitudes diferentes (desde o nível do mar até 3.500 m) e diferentes estações de crescimento para a planta [STRECKER et al, 1990] e [BERGER, 1984].

É importante saber qual é a composição de cada óleo em termos de ácidos graxos, quando ele for empregado na produção de biodiesel. No caso do óleo de milho, os principais ácidos graxos que o compõem são: linoléico (59,8%); oléico (25,8%); palmítico (11%); esteárico (1,7%) e linolênico (1,1%). As condições ambientais podem afetar a composição em ácidos graxos do óleo de milho, o qual é considerado uma excelente fonte de ácidos graxos essenciais. A Tabela 2.1 mostra a composição percentual dos ácidos graxos presentes no óleo de milho.

A alta estabilidade do óleo de milho, apesar do seu alto nível de insaturações, é parcialmente atribuída à distribuição não casual dos ácidos graxos nas moléculas dos triglicerídeos, onde 98% dos ácidos graxos esterificados na posição 2 dos triglicerídeos são oléico e linoléico, enquanto as posições 1 e 3 são ocupadas por todos saturados. Sendo as posições extremas

dos triglicerídeos mais reativas, os ácidos graxos polinsaturados presentes na posição 2 estão mais protegidos de reações tipo oxidação.

Tabela 2.1 – Composição em ácidos graxos do óleo de milho

Ácido Graxo	Composição (%)
C<14	< 0.3
C14: 0 mirístico	< 0.1
C16: 0 Palmítico	9.0 - 14.0
C16: 1 palmitoléico	< 0.5
C18: 0 esteárico	0.5 - 4.0
C18: 1 oléico	24.0 - 42.0
C18: 2 linoléico	34.0 - 62.0
C18: 3 linolênico	< 2.0
C20: 0 araquídico	< 1.0
C20: 1 eicosenóico	< 0.5
C22: 0 behênico	< 0.5
C24: 0 lignocérico	< 0.5

FONTE: Brasil (2001)

O milho possui de 8 à 10% de óleo no grão, com 61 – 78% referente ao conteúdo de amido e 6 – 12% referente ao conteúdo de proteína [STRECKER et al., 1990]. No Brasil, a produção do grão de milho em 2005 foi de aproximadamente 34.905962 toneladas [IBGE]. A Tabela 2.2 apresenta a produção de milho no Brasil, Nordeste e Paraíba.

Tabela 2.2 – Produção de milho (1990 – 2001)

Ano	Área Colhida (ha)			Produção (mil frutos)			Rendimento (frutos/ha)		
	Paraíba	Nordeste	Brasil	Paraíba	Nordeste	Brasil	Paraíba	Nordeste	Brasil
2001	18.361	2.017.578	12.335.175	7.723	1.812.397	41.962.475	420	898	3.401
2000	169.464	2.516.101	11.890.371	125.242	2.948.801	32.321.000	739	1.171	2.718
1999	44.748	1.977.644	11.611.483	14.217	2.013.915	32.239.879	317	1.018	2.776
1998	11.981	1.515.728	10.585.498	3.114	1.046.826	29.601.753	259	690	2.796
1997	225.872	2.474.612	12.562.130	136.250	2.136.871	32.948.044	604	863	2.622
1996	226.048	2.418.840	11.933.811	130.848	2.043.976	29.589.791	578	845	2.479
1995	242.906	3.053.294	13.946.320	154.053	2.437.783	36.266.951	634	798	2.600
1994	243.948	3.206.200	13.748.813	212.197	2.721.615	32.487.625	869	848	2.362
1993	34.769	1.447.970	11.869.663	6.407	949.099	30.055.633	184	655	2.532
1992	271.075	2.569.283	13.363.609	91.597	1.140.425	30.506.127	338	443	2.282
1991	260.971	2.865.033	13.063.701	130.148	1.884.914	23.624.340	495	657	1.808
1990	192.556	2.139.037	11.394.307	46.312	648.852	21.347.774	240	303	1.873

FONTE: IBGE

2.2 – Biodiesel

O óleo diesel é composto por longas cadeias, de hidrocarbonetos variando de C10-C22 carbonos. Alguns ésteres de óleos vegetais apresentam características muito próximas às do diesel quando submetidos a um processo de transesterificação [GOLDEMBERG, 2003]. O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral e constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtido da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol [PARENTE, 2003], na presença de um catalisador.

A substituição total ou parcial de combustíveis de origem fóssil (óleo diesel), sempre teve um claro apelo ambiental, pois é de domínio público que as emissões derivadas de seu uso geram um aumento na concentração atmosférica dos gases causadores do efeito estufa [VASCONCELLOS, 2002], chuva ácida e redução da camada de ozônio.

De um modo geral, o biodiesel é quimicamente definido como ésteres alquílicos de óleos vegetais e ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão interna [ROOSI, 1998], [TORRES, 2000] e [TAYLOR, 1971].

Enquanto produto, o biodiesel tem todas as características necessárias para substituir o óleo diesel, com a vantagem de ser virtualmente livre de enxofre e de compostos orgânicos nocivos ao ser humano. Além de ser uma fonte de energia renovável, é biodegradável e não tóxico [HAAS et al., 2001], [LUE et al., 2001] e [BAGLEY et al., 1998]. Seu caráter renovável está apoiado no fato de serem suas matérias primas oriundas de práticas agrícolas, ou seja, de fontes renováveis, ao contrário dos derivados de petróleo. Por outro lado, todo o gás carbônico emitido na queima do combustível é capturado pelas plantas. Sua produção é segura não causando riscos ao meio ambiente e sua utilização diminui a emissão de gases causadores do efeito estufa.

Através da produção de biodiesel pode-se gerar mais empregos no setor primário evitando assim o fluxo migratório para as cidades. É também considerado um excelente lubrificante, pois o mesmo pode aumentar a vida útil do motor de veículos.

O biodiesel é facilmente produzido e armazenado. Devido ao pequeno risco de explosão, é facilmente transportado. Além disso, no processo da transesterificação resulta como subproduto a glicerina [SHUCHRDT et al., 1998], [ENCINAR et al., 1999] e [ENCINAR et al., 2002], sendo seu aproveitamento outro aspecto importante na viabilização do processo da produção do biodiesel, fazendo com que ele se torne competitivo no mercado de combustíveis [FERRARI et al. 2005]. Por outro lado, a glicerina pode ser utilizada na indústria de cosméticos na forma de sabonetes, cremes, xampus, hidratantes e produtos de limpeza, dentre outros [ECOVIAGEM, 2005].

Depois de extrair o óleo das plantas oleaginosas, sobra a fração protéica, uma espécie de “bagaço” (detrito sólido). Este material não precisa ser

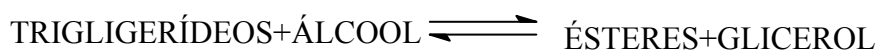
descartado, podendo ser utilizado como alimento, ração animal, adubo orgânico na agricultura ou como combustível para caldeiras em vários tipos de indústrias [ECOVIAGEM, 2005].

Outro detalhe importante deste circuito biodinâmico é que o gás carbônico produzido com a queima do biodiesel durante a sua utilização nos motores é recuperado pela fotossíntese da próxima safra das oleaginosas cultivadas, completando a reciclagem da natureza e de aproveitamento máximo dos recursos energéticos.

2.3 – Processo de Produção do biodiesel

Na preparação da matéria prima para sua transformação em biodiesel visa-se obter condições favoráveis para a reação de transesterificação, para assim alcançar a maior taxa de conversão possível. Primeiramente, as matérias primas devem ter o mínimo de umidade e acidez possíveis. Isso pode ser realizado através dos processos de desumidificação e de neutralização, respectivamente. A neutralização pode ser realizada com solução e a desumidificação através do processo de secagem. Esses processos variam com as características de cada produto.

A segunda etapa do processo é conhecida como etapa de conversão e ocorre através da reação de transesterificação, onde os triglicerídeos dos óleos são transformados em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. Conforme a reação:



Após a fase de transesterificação obtêm-se uma massa reacional final que é constituída por duas fases, que são separáveis por decantação ou ainda centrifugação. Ressalta-se que, sob o ponto de vista objetivo, as reações químicas são equivalentes, uma vez que os ésteres metílicos e os ésteres etílicos

têm propriedades equivalentes como combustível, sendo ambos, considerados biodiesel [PARENTE, 2003].

Os catalisadores de maior utilização são os hidróxidos de sódio e os de potássio. Apesar de no Brasil, o hidróxido de sódio ser mais viável economicamente que o hidróxido de potássio, geralmente o catalisador deve ser analisado caso a caso.

Sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via metanol é muito mais vantajosa que a reação via etanol [PARENTE, 2003].

Entretanto, no Brasil, por termos uma grande oferta de álcool etílico a viabilidade de optar pela rota etílica é mais vantajosa e ambientalmente suas vantagens também são consideráveis.

A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, contendo o excesso utilizado de álcool, água e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de outras impurezas [PARENTE, 2003].

Após a separação das fases, a glicerina bruta e a fase do éster (biodiesel) são submetidas a um processo de destilação que retira o excesso de álcool.

A purificação dos ésteres ocorre pelo processo de lavagem e desumidificação, resultando em um produto conhecido como biodiesel, que deve seguir as especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Um outro co-produto que constitui rentabilidade neste processo é a glicerina bruta. No entanto, a procura pela glicerina purificada é muito maior, devido ao seu valor econômico. A glicerina purificada pode ser obtida por destilação a vácuo.

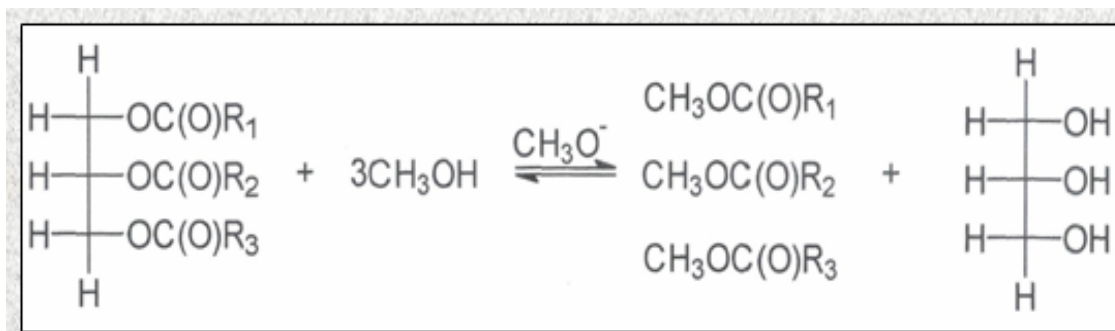
Foi constatado, porém, que a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos principalmente sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que

implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta [ENCINAR et al., 1999] e [AGARWAL et al., 2001]. Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol [FERRARI et al., 2005]. Entre essas alternativas a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção [NOUREDDINI et al., 1998].

2.4 – Reação de transesterificação

De um modo geral, a transesterificação é um processo químico que tem por objetivo modificar a estrutura molecular do óleo vegetal, tornando-a praticamente idêntica à do óleo diesel e por conseqüência com propriedades físico-químicas iguais [BAGLEY et al., 1998]. Por outro lado, pode-se perceber que a grande vantagem do óleo vegetal transesterificado é a possibilidade de substituir o óleo diesel sem nenhuma alteração nas estruturas do motor.

De um modo geral chama-se transesterificação a reação de um lipídeo com um álcool para produzir um éster e um co-produto, o glicerol. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicérides e os diglicérides são os intermediários. Nesta reação são necessários 3 moles de álcool por cada mole de triglicérido [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. Na maioria dos casos, é utilizado um catalisador (NaOH, ou KOH) de forma a acelerar a reação [FERRARI et al., 2005]. Conforme a reação:



Esta reação mostra o processo de transesterificação aplicado na obtenção do biodiesel via rota metílica.

A reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação. Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido, quanto em meio básico, porém, ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos [ZANIER et al., 1996]. Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são KOH e NaOH. É importante referir que, apenas os álcoois simples tais como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, podem ser utilizados na transesterificação [NYE et al., 1983] e [FREEDMAN et al., 1984]. Dentre estes, o metanol e o etanol são os mais utilizados, assim a utilização de metanol na transesterificação é geralmente preferida por razões econômicas e por razões relacionadas com o processo de produção. 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. Entretanto, a utilização de etanol implica que este esteja isento de água, assim como o óleo, pois caso contrário a separação da glicerina será difícil [HATEKEAMA et al., 1994] e [CAMMENGA, 1995].

A vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool, de forma disseminada em todo o território nacional, assim, como os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol. 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 de biomassa, quando essa suposta vantagem ecológica, pode desaparecer.

Dentre as matérias primas mais utilizadas para a produção de biodiesel figuram os óleos de soja, de girassol e óleos de frituras, provenientes do processamento industrial de alimentos para refeições industriais. Outros tipos de óleos vegetais também representam alternativas importantes, como o óleo de babaçu, mamona, algodão e o milho como já foi mencionado anteriormente.

2.5 – Análise Térmica

2.5.1 – Definição e história

A Análise Térmica foi definida por Mackenzie [MACKENZIE, 1974] 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] e [ABADVARY et al., 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.

2.5.2 – 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 [WENDLANDT, 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 2.3 indica a classificação geral das principais técnicas termoanalíticas de acordo com a propriedade medida.

Tabela 2.3 – 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

A habilidade das técnicas de caracterizar os materiais é bastante aperfeiçoada quando combinada com outra técnica analítica, principalmente para caracterização dos produtos gasosos, 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] e [SZEKELY et al., 1992].

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

Segundo Wendlandt [1986], as técnicas termoanalíticas mais usadas são TG e DTA, seguidas por DSC e TMA. Algumas dessas técnicas serão apresentadas, com suas respectivas aplicações.

2.5.3 – 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 que a amostra é aquecida ou resfriada [WENDLANDT, 1986].

A maioria das balanças baseia-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 termoeletrico e o sensor deve estar localizado próximo da amostra (\cong 1 a 2 mm).

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), oxidantes (oxigênio) ou corrosivos [BRADLEY, et al., 1971] e [WENDLANT, 1972].

Os resultados de experimentos termogravimétricos são curvas nas quais se observam variações de massa, de modo que se originem produtos voláteis [IONASHIRO et al., 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] e [CONCEIÇÃO, 2000].

2.5.4 – Termogravimetria Derivada (DTG)

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.

2.5.5 – Métodos termogravimétricos

Os métodos termogravimétricos são classificados em: dinâmico, isotérmico e quase-isotérmico:

✓ DINÂMICO

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.

✓ ISOTÉRMICO

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;

✓ QUASE-ISOTÉRMICO

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].

2.5.6 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica na qual a temperatura da amostra, comparada com a temperatura de um material de referência, termicamente inerte, é registrada quando a amostra é aquecida ou resfriada a uma razão uniforme [WENDLANDT, 1986]. O DTA permite o reconhecimento de efeitos térmicos.

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

Ao se aquecer a amostra o seu calor específico varia muito, ao mudar de estado se altera bruscamente, também ocorrem processos físicos e químicos, como fusão e decomposição, nos quais há variações de entalpia, como por exemplo: calor latente de fusão, calor de reação, e outros. Se uma reação endotérmica acontece no interior da amostra, a temperatura da amostra, comparada com a temperatura da referência, produz uma diferença de temperatura e por analogia, uma diferença oposta de temperaturas aparece como efeitos exotérmicos [CONCEIÇÃO, 2004].

O DTA e o DSC são largamente utilizados nas identificações de compostos orgânicos e inorgânicos, metais, minerais, graxas, óleos, polímeros, madeiras, e outros. Na área farmacêutica essas técnicas são aplicadas na determinação da estabilidade térmica, oxidação e transição vítrea de fármacos. Além da determinação da pureza de materiais biológicos e do ponto de Curie de materiais ferromagnéticos e de solos. Nas indústrias, DTA e DSC estão sendo utilizadas na área de polímeros, metalurgia, geologia e cerâmicas, principalmente na identificação de materiais e estabilidade térmica e oxidativa.

2.5.7 – 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.

Quando um material sofre algum tipo de mudança de estado físico ou quando sofre reação química, ocorre liberação ou absorção de calor. 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.

2.6 – Fatores que podem influenciar as curvas termogravimétricas e calorimétricas

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 [WENDLANT, 1986] e [BROWN, 1988].

1 – Fatores Instrumentais, dentre os quais podemos 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 podemos 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 amostra e 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).

2.7 – Equações cinéticas de decomposição térmica de sólidos

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 pela equação 2.1.

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

A velocidade específica (k) é função da temperatura e é dada pela equação de Arrhenius (equação 2.2):

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

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 função 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 de sólidos podem ser classificadas em diferentes tipos de processos, denominados de processos controlados por nucleação, por mecanismos de difusão e por reações na fase limítrofe, os quais incluem aspectos geométricos e

físico-químicos, dependendo da etapa determinante da velocidade de reação [CONCEIÇÃO, 2000].

a) Processos controlados por Nucleação

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

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

b) Processos controlados por Mecanismos de Difusão

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 [KEATTCH et al., 1975] e [CAVALHEIRO et al., 1995]. Têm-se os seguintes mecanismos de difusão:

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

c) Processos controlados por reações na Fase Limítrofe

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

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

A expressão cinética apropriada para a decomposição térmica de um sólido é geralmente determinada analisando-se os dados experimentais e utilizando a equação que proporcione um melhor ajuste da curva experimental. As equações cinéticas mais utilizadas [TANAKA et al., 1982] e [CRIADO et al., 1984] para a decomposição térmica de sólidos estão apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Equações cinéticas para a decomposição térmica de sólidos.

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

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.

2.8 – Estudo cinético da decomposição térmica de sólidos

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

A velocidade da reação é geralmente definida em função da fração decomposta (α), que ao ser utilizada na termogravimetria é definida como a relação entre a perda de massa em um tempo (t) ou temperatura (T) e a perda de massa total para um dado estágio da reação [NORRIS et al., 1980] e [FREEMAN et al., 1958]:

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

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 de sólidos podem ser realizadas através de dois tratamentos teóricos denominados Isotérmico e Não-Isotérmico ou Dinâmico.

2.8.1 – Método isotérmico

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

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 iniciou-se o registro das perdas de massa em função do tempo [CARROLL et al., 1970] e [FERRILLO et al., 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 temos:

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

Fazendo $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$, teremos então

$$g(\alpha) = kt \quad (\text{Eq. 2.7})$$

A função $g(\alpha)$ é determinada tentando-se ajustar as equações mostradas na Tabela 2.4, 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 no estado sólido, os parâmetros cinéticos devem ser designados aparente. Deste modo, o fator de frequência (A) deve ser chamado de fator pré-exponencial e a energia de ativação (E) deve ser chamada de energia de ativação aparente.

O tratamento matemático de cada curva cinética consiste na determinação dos coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas. O melhor modelo é aquele que apresenta o menor desvio padrão e o maior coeficiente de correlação linear entre os valores experimentais e calculados de $g(\alpha)$, 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 aparente e o fator pré-exponencial através da Equação de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

2.8.2 – Método dinâmico ou não isotérmico

O primeiro conceito de cinética dinâmica foi apresentado em 1928 por Akahira [FERRILLO et al., 1984]. Entretanto, somente a partir da década de 60, em virtude dos trabalhos pioneiros publicados por Borchardt e Daniels [AKAHIRA, 1928], Freeman e Carroll [BORCHARDT et al., 1957], Doyle [DOYLE, 1961], Horowitz e Metzger [HOROWITZ et al., 1963], Coats e Redfern [COATS et al., 1964], Ozawa [OZAWA, 1965] e [CONCEIÇÃO, 2004] Reich [REICH, 1966] Zsakó [ZSAKÓ, 1968] e Sharp e Wentworth [SHARP et al., 1968], 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.

O método dinâmico, utilizando a termogravimetria, tem sido amplamente utilizado nos últimos anos em estudos cinéticos de decomposição térmica de sólidos. Embora, esta técnica esteja sujeita à várias críticas e tenha sido seriamente questionada por vários autores, um grande número de trabalhos sobre o tema continua a ser publicado, inclusive propondo-se novos métodos.

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

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

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

$$\phi = \frac{dT}{dt} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

obteremos a seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Escrevendo a equação 2.10 na forma integral temos:

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (\text{Eq. 2.11})$$

O primeiro termo da equação 2.11 é fácil de resolver e depende da função $f(\alpha)$, entretanto, a integral da exponencial não apresenta solução exata, mesmo assim, várias aproximações para o cálculo desta integral têm sido propostas, originando métodos diferentes para o cálculo dos parâmetros cinéticos, tais como Coats-Redfern, Madhusudanan, Horowitz-Metzger e Van Krevelen [WENDLANT et al., 1973], [HOROWITZ et al. 1963], [CONCEIÇÃO, 2004], [ZSAKÓ, 1968], [FLYNN et al., 1966] e [BLAZEJOWSKI et al., 1981].

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

A equação (2.12) é frequentemente escrita como:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{R\phi} p(x) \quad (\text{Eq. 2.12})$$

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

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \left(\frac{E}{R}\right) \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) p(x) \quad (\text{Eq. 2.13})$$

Em que: $x = E/RT$

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

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567 \frac{E}{RT} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

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

2.9 – Efeito da compensação cinética

Em estudo cinético tradicional envolvendo reações homogêneas, a avaliação dos parâmetros energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (A) assume enorme importância por serem considerados indicativos do mecanismo de reação. Entretanto, no caso de reações heterogêneas, tais como as reações no estado sólido, estes parâmetros são questionados em virtude dos conceitos de ordem de reação e concentração não serem aplicáveis [CONCEÇÃO, 2004]. Portanto, os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial não têm um significado bem definido, sendo tratados meramente como parâmetros derivados.

A literatura tem demonstrado a dependência da energia de ativação em relação a vários fatores experimentais, tais como: razão de aquecimento, tamanho e distribuição da amostra, presença de impurezas, atmosfera em torno da amostra, etc. Desta forma, torna-se importante o questionamento a respeito da aplicabilidade desses parâmetros na prática, isto é, se estes parâmetros têm algum significado para sua aplicação prática. A resposta parece ser verdadeira, pois se observa que para reações similares ou para uma dada reação sob várias

condições experimentais, tem sido verificada uma relação linear entre o logaritmo do fator pré-exponencial e a energia de ativação. Esta relação é conhecida como efeito da compensação cinética (KCE) ou efeito isocinético [AGRAWAL, 1986] o qual afirma que para qualquer variação na energia de ativação, originária de mudanças experimentais, uma correspondente variação no fator pré-exponencial também ocorre, o que pode ser expresso matematicamente através da seguinte relação [PYSIAK et al., 1979], [DOLLIMORE et al., 1978] e [PYSIAK et al., 1984]:

$$\ln A = a + bE, \quad (\text{Eq. 2.15})$$

Em que: a e b são constantes características do sistema.

Esta relação linear pode ser associada à equação de Arrhenius, da seguinte forma:

$$\ln A = \ln k_{\text{iso}} + \frac{E}{RT_{\text{iso}}} \quad (\text{Eq. 2.16})$$

Em que:

k_{iso} é a constante de velocidade isocinética;

T_{iso} é a temperatura isocinética.

2.10 – Propriedades Reológicas

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

A viscosidade de um sistema newtoniano é constante e independente da taxa de cisalhamento, caso contrário, o sistema é dito não-newtoniano. Um sistema pseudoplástico apresenta uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento [NIKUMBH et al, 1991]. O sistema também pode ser dilatante, ou seja, a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento.

A tixotropia e a reopexia são efeitos dependentes do tempo. Em um sistema tixotrópico, a viscosidade diminui se o sistema é mantido sob uma taxa de cisalhamento constante. Na reopexia, ocorre o efeito contrário, ou seja, a viscosidade aumenta se o sistema for mantido constante [NIKUMBH et al, 1991].

Capítulo 3

Procedimiento Experimental

3.0 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – Processo de produção do Biodiesel

3.1.1 – Procedimento da reação de transesterificação

A reação de transesterificação foi realizada na razão molar 1:6 (óleo: álcool), adicionando 1% de catalisador. O processo de produção do biodiesel pode ser representado através do fluxograma abaixo (Figura 3.1)

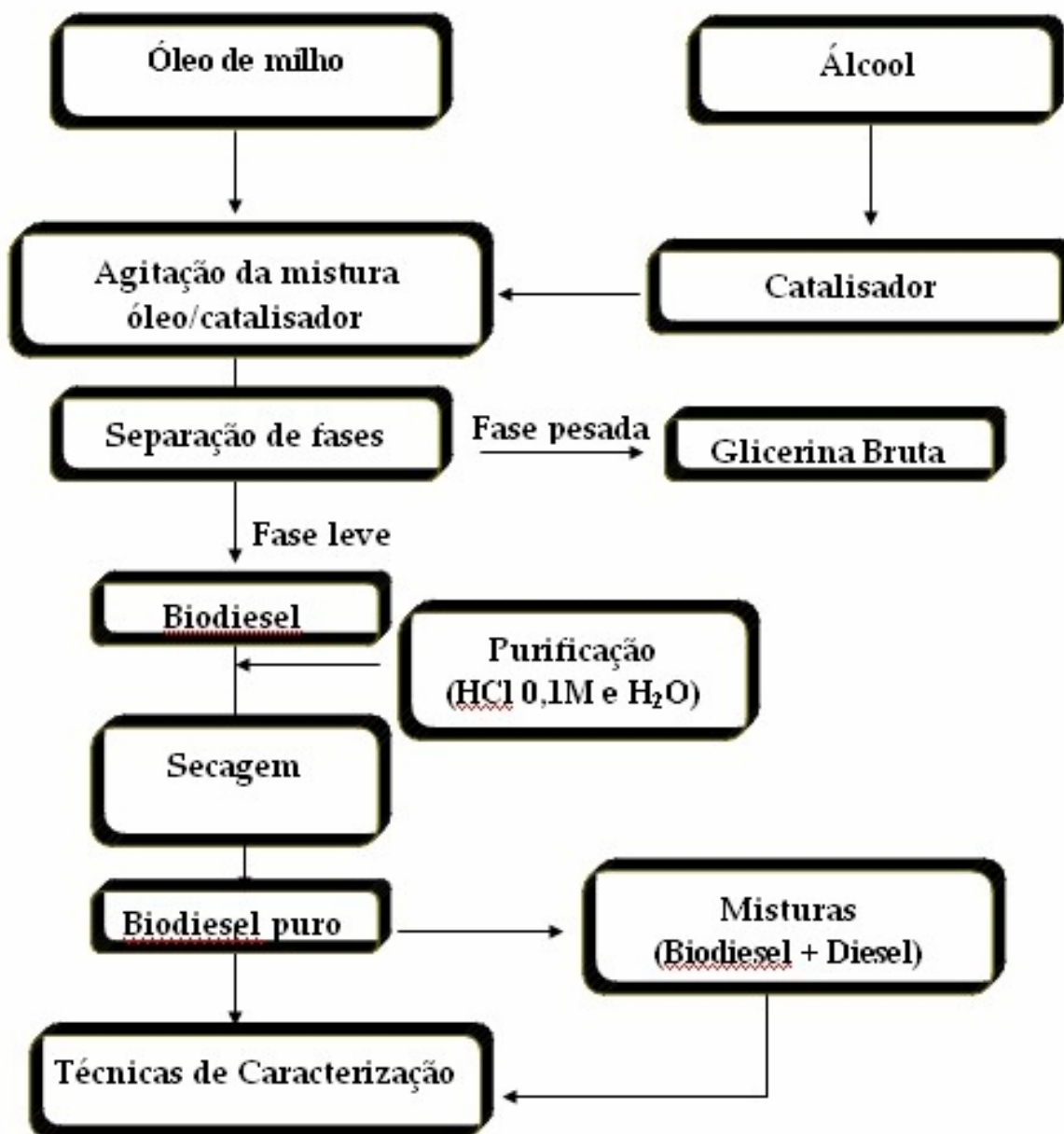


Figura 3.1 - Fluxograma geral da produção do biodiesel.

3.1.2 – Preparação das misturas Biodiesel/Diesel mineral

As misturas metílicas e etílicas biodiesel/diesel mineral foram preparadas em proporções volumétricas: B5, B10, B15, B20 e B25% de biodiesel.

3.2 – Técnicas de caracterização

3.2.1 – Análises físico-químicas

3.2.1.1 – Análises físico-químicas do óleo de milho

As análises do óleo foram realizadas de acordo com as normas da American Oil Chemysts Society [AOCS, 1985].

3.2.1.1.1 – Índice de acidez

O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo, definido como o nº 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.

❖ Procedimento

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, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea.

➤ Cálculos

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times f \times 5,61}{P}$$

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; P = número de gramas da amostra.

3.2.1.1.2 – 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.

❖ Procedimento

Pesou-se 5 g da amostra em um Erlenmeyer e adicionou-se 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.

➤ **Cálculos**

$$\text{Ácidos graxos livres} = \frac{V_x f_x 28,2}{P}$$

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; P = número de gramas da amostra.

3.2.1.1.3 – 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.

❖ **Procedimento**

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, o Erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se a quente com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rosa.

➤ **Cálculos**

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{V_x f_x 28}{P}$$

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; P = número de gramas da amostra.

3.2.1.2 – Análises físico-químicas referentes ao biodiesel/diesel

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.

3.2.1.2.1 – Densidade

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

❖ Procedimento

Após a calibração do equipamento com água destilada, mede-se 50mL de amostra e preenche-se a célula do densímetro para fazer-se a leitura realizada diretamente no visor do equipamento a 20°C em g/cm³.

3.2.1.2.2 – 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.

3.2.1.2.3 – 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, utilizando-se um destilador automático marca 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.

❖ Procedimento

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

3.2.1.2.4 – Teor de enxofre

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

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

❖ Procedimento

Inicialmente, preparou-se a cubeta de amostragem com o filme de polipropileno. Utilizou-se nitrogênio líquido para manter a temperatura do detector em torno de -166 °C.

Após a calibração com a placa de alumínio, a cubeta com amostra foi introduzida na cuba do equipamento para análise. O tempo típico de análise é 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.

3.2.1.2.5 – Glicerina livre

O método consiste em determinar o teor de glicerina. 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.

❖ Procedimento

Em um funil de separação de 500 mL, tomou-se uma amostra de 3g do biodiesel de milho. Adicionou-se em seguida, 20mL de água destilada e 0,5mL de ácido sulfúrico (1 : 4), agitou-se para homogenizar a solução e deixou-se em repouso até que as duas fases fossem definidas. 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 homogenizar. Essa solução foi titulada com arsenito de sódio 0,1N até a coloração torna-se um pouco mais clara, em seguida adicionou-se 3 gotas de solução de amido, continuou-se a titulação até viragem do analito, ou seja, até ocorrer mudança na coloração.

➤ Cálculos

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

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); m= massa da amostra do biodiesel.

3.2.1.2.6 – Glicerina total

O método consiste em determinar o conteúdo de glicerina total:

$$\%GT = \frac{20718(B - A)N}{P}$$

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); P = massa inicial da amostra (g).

3.3 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro marca BOMEM, modelo MB-102, usando pastilhas de brometo de potássio (KBr), na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹.

3.4 – 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].

As análises de cromatografia foram realizadas na (UFMA) no Cromatógrafo a Gás (CG-FID) VARIAN 3800 com injetor split/splitless (com divisão/sem divisão de fluxo).

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

Os espectros de RMN – ^1H foram obtidos em um equipamento GEMINI-300BB, em Clorofórmio Deuterado, do Laboratório de Tecnologia Farmacêutica da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

3.6 – Estudo térmico

As curvas termogravimétricas e calorimétricas foram obtidas em Analisador Térmico, TA INSTRUMENTS, SDT 2960 através do método não isotérmico de análise, na razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de ar e nitrogênio e intervalo de temperatura de 25 - 600°C , visando verificar o perfil da decomposição térmica [CARRASCO, 1996].

3.7 – Degradação térmica

A degradação térmica do biodiesel foi realizada em atmosfera de ar, com fluxo de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, nas temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C , durante 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 36 e 48 horas.

3.8 – Estudo Reológico

A viscosidade foi determinada medindo-se a resistência ao escoamento. A

tensão de cisalhamento (τ) é proporcional à taxa de cisalhamento ($d\gamma/dt$), ou seja:

$$\tau = \eta d\gamma/dt \quad (\text{Eq. 2.17})$$

A constante de proporcionalidade, η , é denominada de coeficiente de viscosidade. Um fluido é dito Newtoniano, se a viscosidade independe da taxa de cisalhamento, e considerado pseudoplástico ou dilatante, conforme a viscosidade decresce ou cresce com o aumento desta, respectivamente [LUCENA et al., 2003].

Tanto as amostras não degradadas como as degradadas a 150, 170, 190, e 210 °C, com fluxo de ar, cujas alíquotas foram retiradas após diferentes tempos de aquecimento (1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 36 e 48 horas), foram avaliadas por medidas de viscosidade, usando um viscosímetro, marca Brookfield, modelo LV-DVII, na temperatura de 25°C, usando um adaptador para amostras pequenas, acoplado a um controlador de temperatura.

As medidas foram avaliadas em diferentes taxas de cisalhamento, a fim de se determinar o comportamento reológico das amostras.

3.9 – Estudo cinético da decomposição térmica

O estudo cinético foi realizado para a primeira etapa de decomposição do óleo de milho, do biodiesel na rota metílica/etílica, utilizando o modo de aquecimento dinâmico, através da determinação do mecanismo de reação e dos parâmetros cinéticos ordem de reação (n), energia de ativação aparente (E_a) e fator pré - exponencial (A). Para isto obteve-se curvas TG dinâmicas nas razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C. min⁻¹, num intervalo de fração decomposta (α) de 0,10 a 0,90.

3.9.1 – Determinação do mecanismo de reação

Para determinar o mecanismo que melhor descreve as reações de decomposição das amostras através de curvas termogravimétricas dinâmicas, utilizou-se a função $g(\alpha)$, pelo método de Coats-Redfern, segundo a equação:

$$\ln [g(\alpha)/T^2] = \ln[AR/\phi E_a] - E_a/RT \quad (\text{Eq. 2.18})$$

As equações $g(\alpha)$ que foram testadas utilizam o Programa de Mecanismos de Decomposição Térmica pelo Método Dinâmico de Coats-Redfern. A função escolhida foi aquela que apresentou o coeficiente de correlação linear mais próximo de 1 e o menor desvio padrão.

3.9.2 – Determinação dos parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos, ordem de reação (n), energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A), foram obtidos a partir das equações de Coats-Redfern [COATS et al., 1964], Horowitz-Metzger [HOROWITZ et al., 1963], Madhusudanan [MADHUSUDANAN et al., 1963] e Van Krevelen [VAN KREVELEN et al., 1951], aplicados no Programa de Determinação de Parâmetros Cinéticos desenvolvido na linguagem Turbo Basic [CONCEIÇÃO, 2004], utilizando um intervalo de fração decomposta (α) de 0,10 a 0,90.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da síntese como também da caracterização físico-química do óleo e do biodiesel de milho, da espectroscopia na região do infravermelho (IV), da ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (RMN – ^1H), da cromatografia gasosa, do comportamento reológico e da análise térmica com base nas curvas termogravimétricas dinâmicas, além do estudo cinético.

4.1 – Caracterização físico-química

A caracterização físico-química do óleo de milho foi realizada, determinando-se alguns parâmetros tais como: índice de acidez, ácidos graxos livres, índice de saponificação e teor de umidade indicando que as mesmas estão dentro do limite permitido (Tabela 4.1).

4.1.1 – Caracterização do óleo de milho

A qualidade do óleo (Figura 4.1) influencia a reação de transesterificação. Assim, o ideal é o óleo apresentar um índice de acidez inferior a 2 mg KOH/g óleo e teor de umidade abaixo de 0,5%, pois a umidade interfere na produção de biodiesel.



Figura 4.1 – Óleo de milho utilizado na reação de transesterificação.

Tabela 4.1 – Propriedades físico-química do óleo de milho

Caracterizações	Óleo de milho
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,28
Ácidos graxos livres (%)	0,20
Índice saponificação (mg KOH/g)	201,9
Teor de umidade (%)	0,05

4.2 – Obtenção do biodiesel derivado do óleo de milho

4.2.1 – Biodiesel na rota metílica

Inicialmente, preparou-se o metóxido de potássio misturando-se 20 g de metanol com 1 g de KOH para cada 100g do óleo, na razão molar (1:6) em um béquer, sob agitação constante, até dissolução total do KOH.

Em seguida, adicionou-se o metóxido de potássio ao óleo de milho, colocando-se depois sobre uma placa de aquecimento com agitação magnética,

para efetuar a reação de transesterificação durante o tempo de 40 minutos, à temperatura ambiente. Após o 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, como mostrado na Figura 4.2.

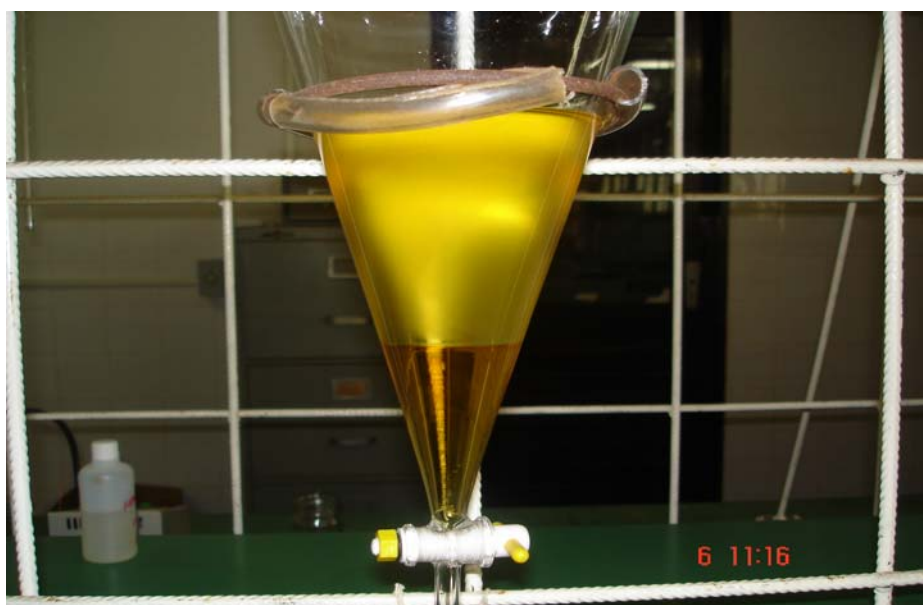


Figura 4.2 – Decantação da glicerina e do biodiesel na rota metílica

Após repouso de 24 horas, a glicerina foi recolhida para um béquer. Ao atingir esta etapa o biodiesel (Figura 4.3) está praticamente pronto, porém antes de ser utilizado é preciso remover qualquer traço restante de saponificação, sais de ácidos graxos, glicerina e hidróxido de potássio, pois caso contrário estas impurezas irão causar danos ao motor.

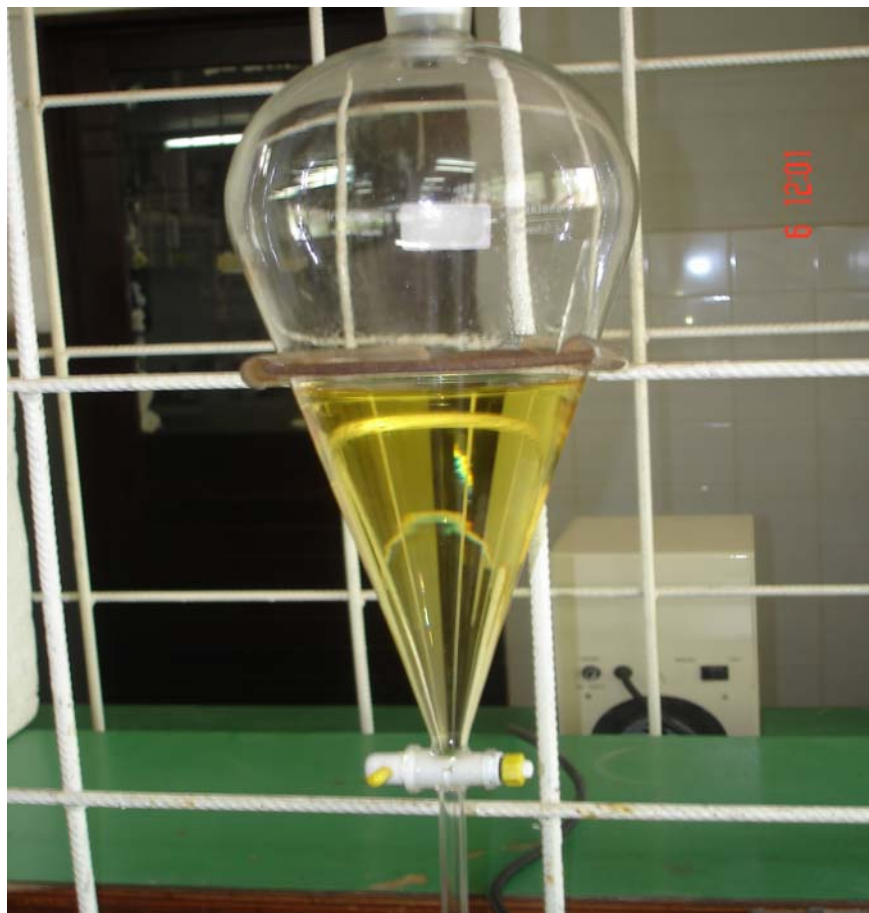


Figura 4.3 – Biodiesel metílico após separação da glicerina.

Depois de ocorrer a separação das fases determinou-se a massa e o volume da solução, submetendo-se ao processo de lavagem com uma solução HCl 0,1N . Em seguida, lavou-se os ésteres metílicos com água destilada (Figura 4.4).



Figura 4.4 – Processo de lavagem do biodiesel, rota metanol.

Então, a fase aquosa foi separada do éster por decantação, e os traços de umidade e de álcool foram eliminados a 100 °C, obtendo-se assim o biodiesel puro. O rendimento da reação foi de 93% para o biodiesel metílico.

4.2.2 – Biodiesel de milho na rota etílica

Inicialmente, foi obtido o etóxido de potássio misturando-se 30 g de etanol com 1 g de KOH para cada 100g do óleo, na razão molar (1:6) em um béquer, sob agitação constante, até dissolução total do KOH.

Em seguida adicionou-se o etóxido de potássio ao óleo de milho, colocando-se sobre uma placa com agitação magnética, para efetuar a reação de transesterificação durante o tempo de 80 minutos, à temperatura ambiente.

Após o término da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, com o intuito de separar as fases. Após o tempo de 20 minutos foi possível observar duas fases: uma fase rica em ésteres etílicos, menos densa e mais clara, e uma fase rica em glicerina, mais densa e mais escura (Figura 4.5).



Figura 4.5 – Decantação da glicerina e do biodiesel na rota etílica

No final da decantação, após repouso de 24 horas, a glicerina foi recolhida para um béquer, e posteriormente foi determinada a sua massa. Ao atingir esta etapa o biodiesel etílico é obtido, mas é de extrema importância seguir os mesmos passos de purificação (Figura 4.7), já citados anteriormente na rota metílica. Na figura 4.6, observa-se o biodiesel após a separação da glicerina. O rendimento da reação foi de 88% para o biodiesel etílico.

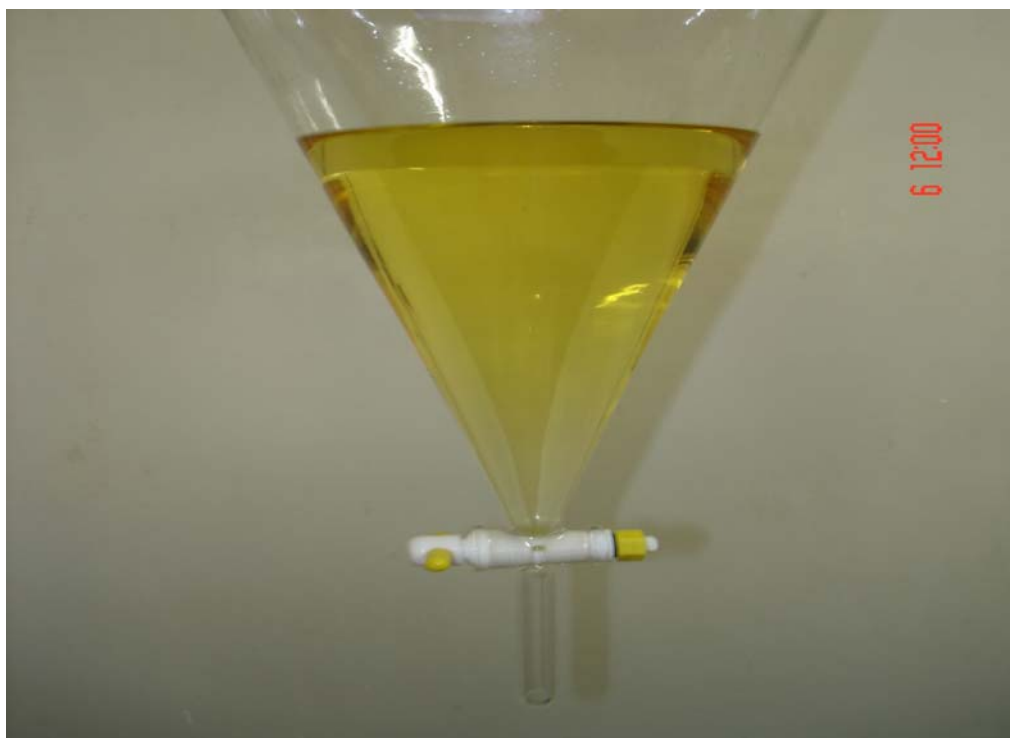


Figura 4.6 – Biodiesel etílico após separação da glicerina



Figura 4.7 – Processo de lavagem do biodiesel na rota etílica

4.2.3 – Caracterização do biodiesel de milho, rota metílica/etílica.

Tabela 4.2 – Caracterizações do biodiesel de milho na rota metílica/etílica

Caracterizações	Biodiesel	Biodiesel	Limite
	Rota Metanol	Rota Etanol	ANP (Res. 42)
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,28	0,80	0,80
Glicerina Livre (%)	0,007	0,015	0,02
Glicerina Total (%)	0,25	0,27	0,38
Teor de Umidade (%)	0,042	0,044	0,05
Teor de Enxofre (%)	0,000	0,0003	Anotar
Ponto de Fulgor (°C)	168	169	Mín. 100 °C
Densidade 20°C (g/cm ³)	0,8804	0,8761	Anotar
Corrosividade ao cobre	1	1	1

De acordo com as características analisadas na Tabela 4.2, observa-se que o biodiesel encontra-se de acordo com os parâmetros estabelecidos pela Resolução 42 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Pode-se observar que o teor de enxofre presente no biodiesel é praticamente igual a zero, o que confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois elimina a emissão de gases de enxofre, que ocorre no escape dos motores a diesel. Além disso, observa-se também a baixa presença de glicerol livre nos ésteres obtidos.

Observa-se que o ponto de fulgor do biodiesel tanto na rota metílica quanto na rota etílica, encontra-se dentro do limite estabelecido pela ANP. Sendo assim, verifica-se que há segurança no transporte, manuseio e armazenamento de biodiesel, devido o mesmo apresentar maior ponto de fulgor.

4.2.4 – Caracterização das misturas Biodiesel/Diesel

As misturas foram definidas nas proporções: B5, B10, B15, B20 e B25 de biodiesel puro com diesel. As análises de densidade, destilação, índice de cetano, teor de enxofre e ponto de fulgor das misturas metílicas e etílicas estão listadas nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 – Caracterização das misturas metílicas e do diesel

Caracterização	B5	B10	B15	B20	B25	Diesel	Limites
							Diesel tipo D
Teor de enxofre (%)	0,193	0,185	0,148	0,135	0,087	0,200	0,200
Densidade 20 °C (g/cm ³)	0,8464	0,8483	0,8501	0,8518	0,8537	0,8417	0,820-0,865
Ponto de fulgor (°C)	57,0	58,0	59,0	59,5	62,0	52,0	38
Índice de cetano (°C)	52,1	52,3	52,5	52,6	52,7	52,0	45
Destilação 85% (°C)	351,2	348,9	347,3	345,1	345,1	353,2	360

Tabela 4.4 – Caracterização das misturas etílicas e do diesel

Caracterização	B5	B10	B15	B20	B25	Diesel	Limites
							Diesel tipo D
Teor de enxofre (%)	0,198	0,191	0,140	0,121	0,105	0,200	0,200
Densidade 20 °C (g/cm³)	0,8459	0,8477	0,8495	0,8511	0,8528	0,8417	0,820- 0,865
Ponto de fulgor (°C)	54	55	56	58	60	52,0	38
Índice de cetano (°C)	52,0	52,1	52,4	52,7	52,8	52,0	45
Destilação 85%(°C)	352,2	351,3	350,1	350,0	349,6	353,2	360

Observa-se que com o aumento do teor de biodiesel na mistura a densidade aumenta devido a maior viscosidade do biodiesel em relação ao diesel, fato justificado através da análise reológica. Já o teor enxofre diminui com o aumento do teor de biodiesel, significando assim sua eficiência ambiental.

Quanto maior for o índice de cetano de um combustível melhor será a combustão desse combustível num motor diesel. O índice de cetano médio do biodiesel é 60, enquanto para o óleo diesel mineral a cetanagem situa-se entre 48 e 52, ou seja, menor, sendo esta razão pela qual o biodiesel queima melhor num motor que o próprio óleo diesel mineral. Então, o valor do índice de cetano nas misturas foi aumentando, tanto para os ésteres metílicos quanto para os ésteres etílicos, reiterando assim a adequação de suas características como combustível alternativo.

Observa-se, que com o aumento do teor de biodiesel na mistura há aumento no ponto de fulgor, isso se justifica pelo fato do biodiesel apresentar

um ponto de fulgor elevado, garantindo a segurança no transporte, armazenamento e manuseio do mesmo.

Assim, tanto as misturas de B5 a B25, como o diesel tipo D estão dentro das normas da Portaria 310/2001 da ANP.

4.3 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para investigar os compostos formados no processo da reação de transesterificação do óleo de milho, a partir de suas bandas características.

A Figura 4.8, ilustra o espectro infravermelho do óleo de milho antes do processo de transesterificação. Pode-se verificar que este espectro infravermelho está de acordo com [BLAYO et al., 2001] e [SILVERSTAIN et al., 2000] não caracterizando os grupos dos ácidos, mas as bandas de absorção, ao redor de 3000 cm^{-1} o grupo $\text{H} - \text{C} =$, entre 2924 cm^{-1} o grupo $-\text{CH}_2-$, ao redor de 1747 cm^{-1} o grupo carbonila, ao redor de 1165 cm^{-1} o grupo $\text{C} - \text{O} - \text{C}$ grupo funcional dos ésteres e entre $723\text{ cm}^{-1} - (\text{CH}_2)_n$ -seqüência de cadeias alifáticas de ácidos graxos.

O espectro (Figura 4.8), refere-se ao óleo de milho, com a ligação $\text{C}=\text{O}$ em 1747 cm^{-1} . Pode-se notar a baixa umidade das amostras através da ausência da banda larga $2500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$.

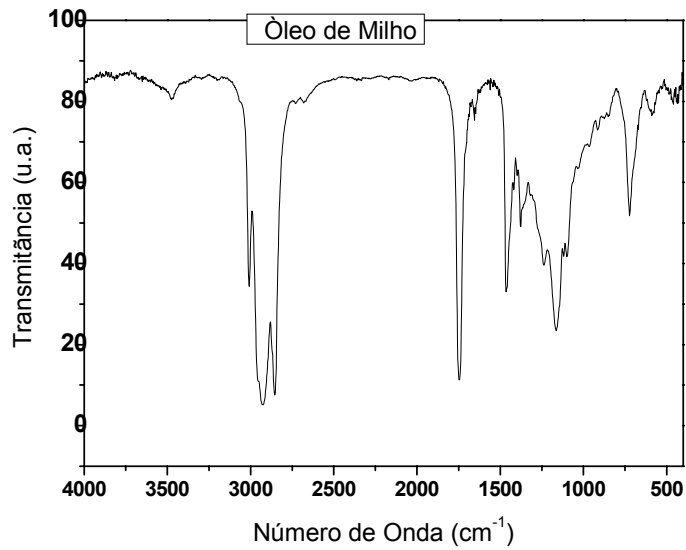


Figura 4.8 – Espectro infravermelho do óleo de milho.

A Figura 4.9 ilustra o espectro infravermelho do biodiesel de milho obtido pela rota metílica após processo da reação de transesterificação.

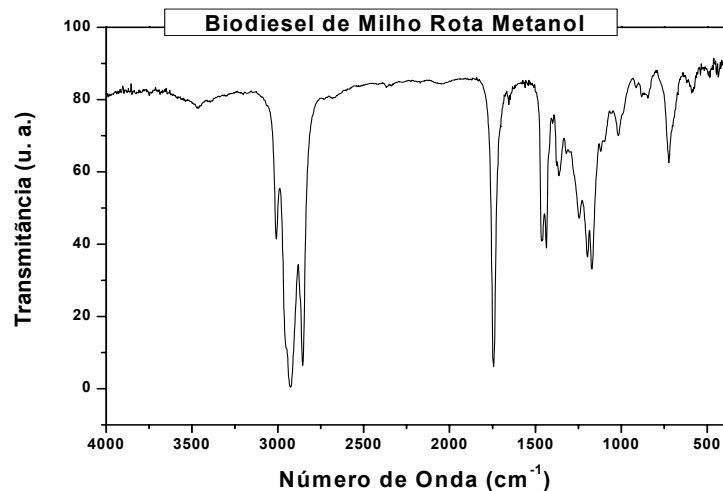


Figura 4.9 – Espectro infravermelho do biodiesel de milho na rota metanol.

Na Figura 4.9, verifica-se o espectro infravermelho do biodiesel de milho, rota metílica. O qual também apresenta banda forte referente ao grupo carbonila em 1744 cm^{-1} , bandas médias referentes à deformação axial C-O em 1171 e

1207 cm^{-1} referente ao éster e em 723,3 cm^{-1} a presença do grupo $(\text{CH}_2)_n$. Observa-se a ausência da banda larga 2500-3300 cm^{-1} devido a baixa umidade.

A Figura 4.10 ilustra o espectro infravermelho do biodiesel de milho, rota etílica, depois do processo da reação de transesterificação.

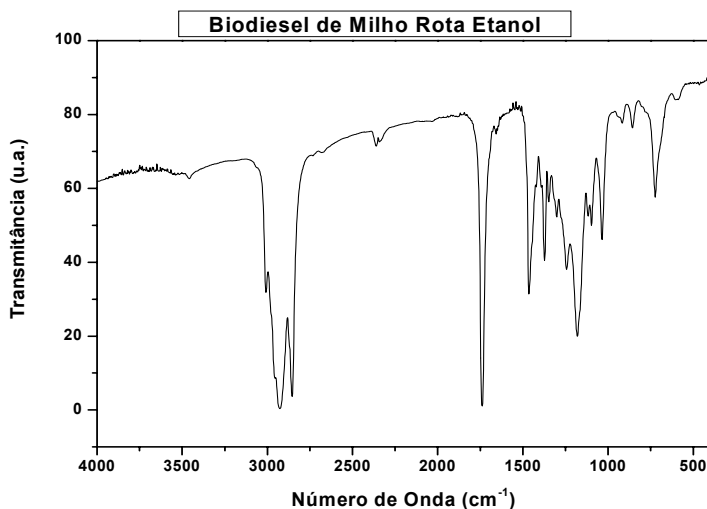


Figura 4.10 – Espectro infravermelho do biodiesel de milho, rota etílica

Observa-se a deformação axial C=O referente ao éster em 1740 cm^{-1} , como também duas bandas médias referentes à deformação axial C-O do éster em 1180 e 1200 cm^{-1} . Em 723,3 cm^{-1} a presença do grupo $(\text{CH}_2)_n$. Pode-se notar a baixa umidade através da ausência da banda larga 2500-3300 cm^{-1} .

4.3.1 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do diesel e das misturas metílicas /etílicas

Com base nos espectros na região do infravermelho das misturas, rota etílica e metílica pode-se verificar um aumento na intensidade da banda referente à deformação axial C=O do éster. Isso, devido ao aumento do teor de biodiesel na mistura, dessa maneira aproximando-se das características do biodiesel. Por outro lado, observa-se também a baixa umidade através da ausência da banda larga 2500-3300 cm^{-1} .

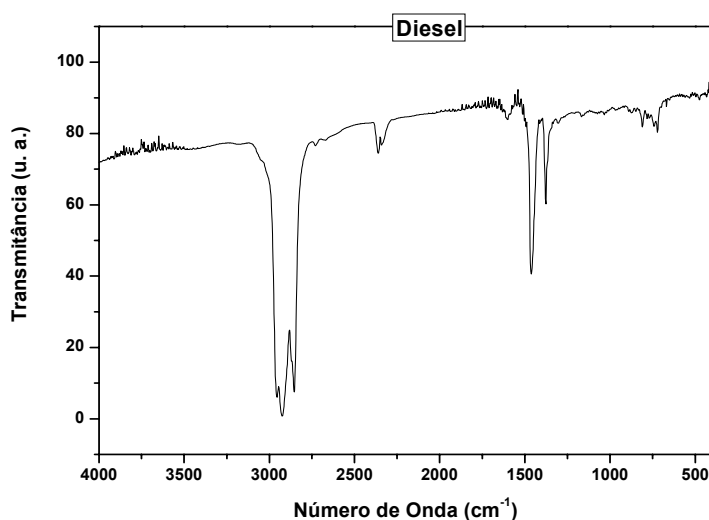


Figura 4.11 – Espectro infravermelho do diesel

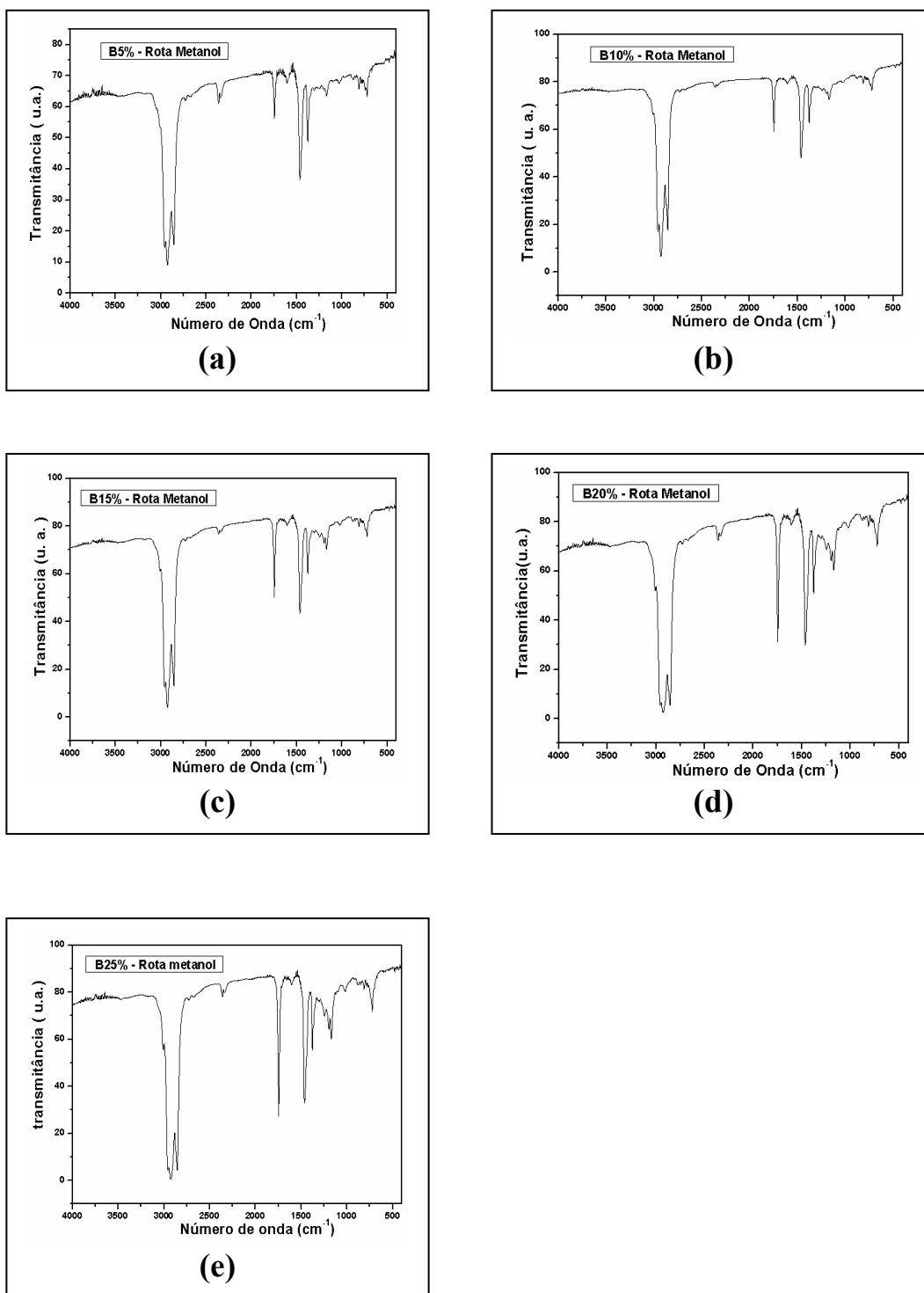


Figura 4.12 – Espectros infravermelho das misturas biodiesel/diesel contendo (a) 5% de biodiesel; (b) 10% de biodiesel; (c) 15% de biodiesel; (d) 20% de biodiesel; (e) 25% de biodiesel, obtidos pela rota metílica

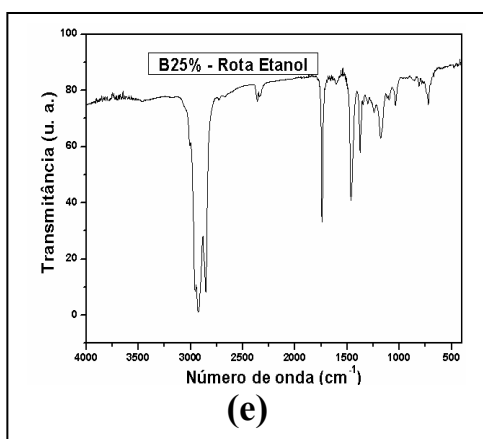
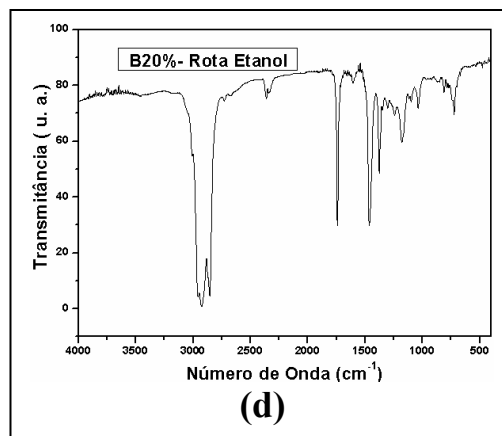
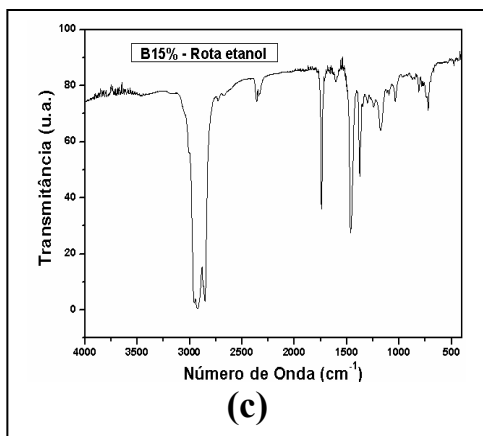
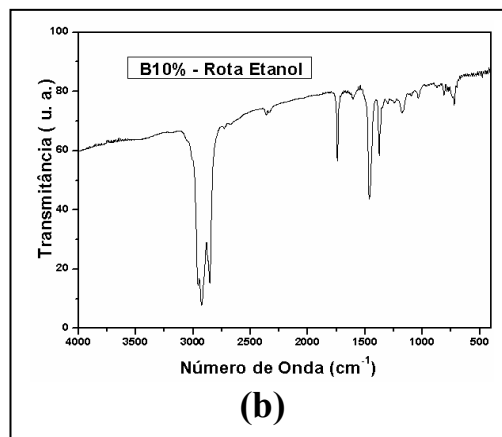
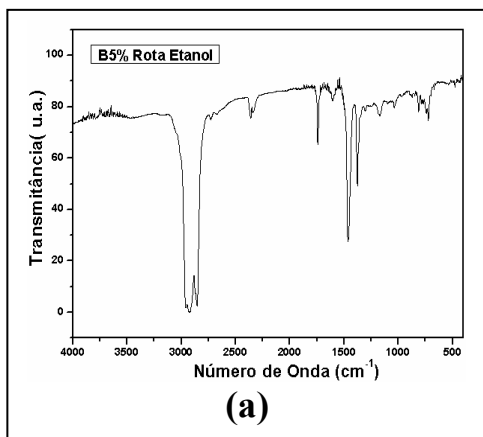


Figura 4.13 – Espectros infravermelho das misturas biodiesel/diesel contendo (a) 5% de biodiesel; (b) 10% de biodiesel; (c) 15% de biodiesel; (d) 20% de biodiesel; (e) 25% de biodiesel, obtidos pela rota etílica

4.4 – Cromatografia Gasosa

Na Tabela 4.5, verifica-se a composição média de ácidos graxos do óleo de milho, que apresenta como principal componente o ácido graxo insaturado linoléico.

Tabela 4.5 – Composição de ácidos graxos do óleo de milho

Nome trivial	PERCENTUAL (%)
Ácido Caprílico	0,1342
Ácido Cáprico	0,0634
Ácido Láurico	0,0034
Ácido Mirístico	0,1960
Ácido Esteárico + Oléico	19,1138
Ácido Linoléico	66,6337
Ácido Palmítico	6,9840
Ácido Linolênico	1,1939
Outros	5,7810

O biodiesel obtido foi analisado através de cromatografia gasosa, para assim verificar a conversão em ésteres metílicos e/ou etílicos, cujos resultados encontram-se nas Tabelas (4.6 e 4.7), que indicaram maior teor do linoleato de metila e etila respectivamente.

Tabela 4.6 – Composição de ésteres metílicos do biodiesel de milho

ÉSTERES	PERCENTUAL (%)
Caprilato	0,1290
Caprinato	0,0943
Laurato	0,0089
Miristato	0,0934
Estereato + Oleato	19,799
Linoleato	66,048
Palmitato	1,562
Linolenato	0,790
Outros	8,905
Total	97,4338

Tabela 4.7 – Composição de ésteres etílicos do biodiesel de milho

ÉSTERES	PERCENTUAL (%)
Caprilato	0,0550
Caprinato	0,0026
Laurato	0,0054
Miristato	0,0449
Estereato + Oleato	14,662
Linoleato	77,179
Palmitato	2,583
Linolenato	0,664
Outros	2,511
Total	97,7193

A conversão de 97,4% de éster metílico e de 97,7% de éster etílico de óleo de milho para o biodiesel obtido, confirma a eficiência da conversão dos ácidos graxos em ésteres pelo procedimento adotado. Considera-se que a cromatografia é uma técnica bastante eficiente para avaliar se a conversão em ésteres (metílicos/etílicos) foi completa e, conseqüentemente se houve a produção de biodiesel. Desta forma, o biodiesel está dentro da Norma Européia prEN 1403 que exige teor de ésteres acima de 96,5 %.

4.5 – Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN- ¹H)

As Figuras 4.14, 4.15 e 4.16, mostram os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹H) para o óleo de milho e biodiesel na rota metílica e etílica.

O espectro apresentado na Figura 4.14, mostra o resultado da análise de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons do óleo de milho. Pode-se observar a presença de triglicerídeos na faixa de 4 a 4,5 ppm representados por multipletes.

Através do espectro de RMN ¹H, Figura 4.15, observa-se o resultado da análise do biodiesel de milho, rota metílica. Pode-se observar a ausência

completa de triglicerídeos (4 a 4,5ppm), isso devido à formação do éster, sendo caracterizado no espectro na faixa de 3,4 ppm. Percebe-se na Figura 4.16 referente ao biodiesel, rota etílica, que também ocorre a formação do éster, encontrando-se no espectro na forma de um quarteto na faixa de 4,0 ppm. Estes espectros evidenciam a reação de transesterificação do biodiesel de milho indicando assim que foi completa.

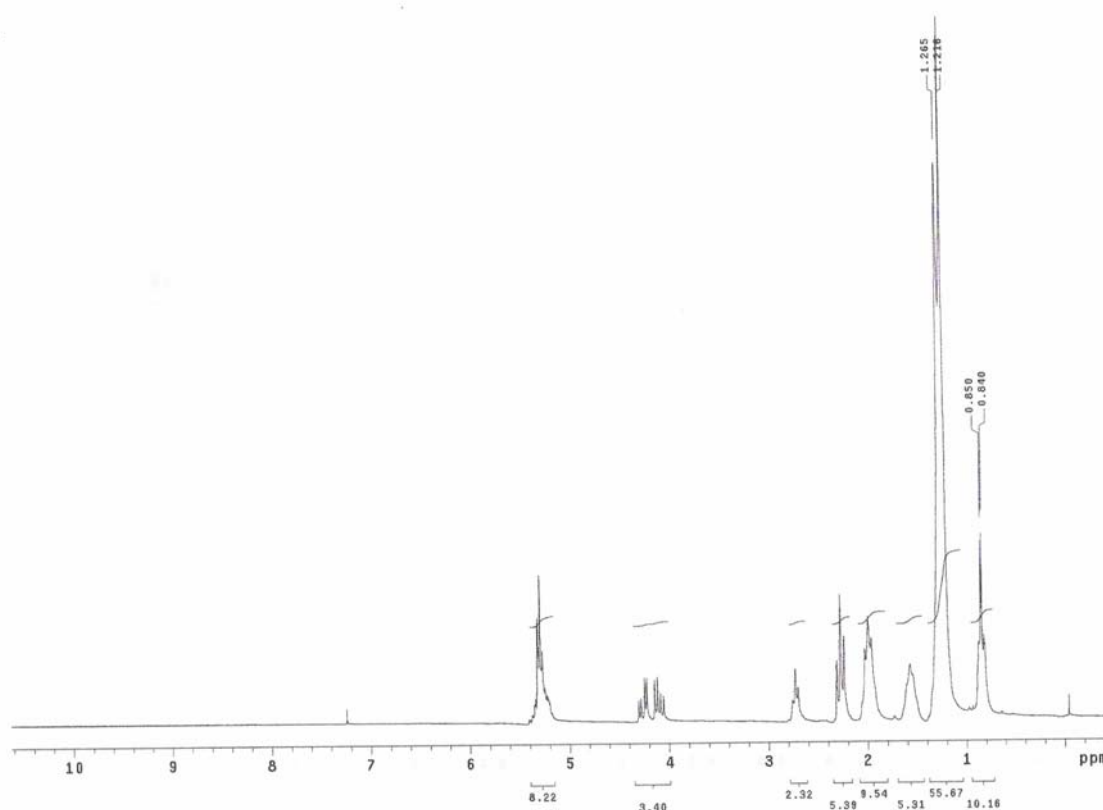


Figura 4.14 – RMN ¹H do óleo de milho

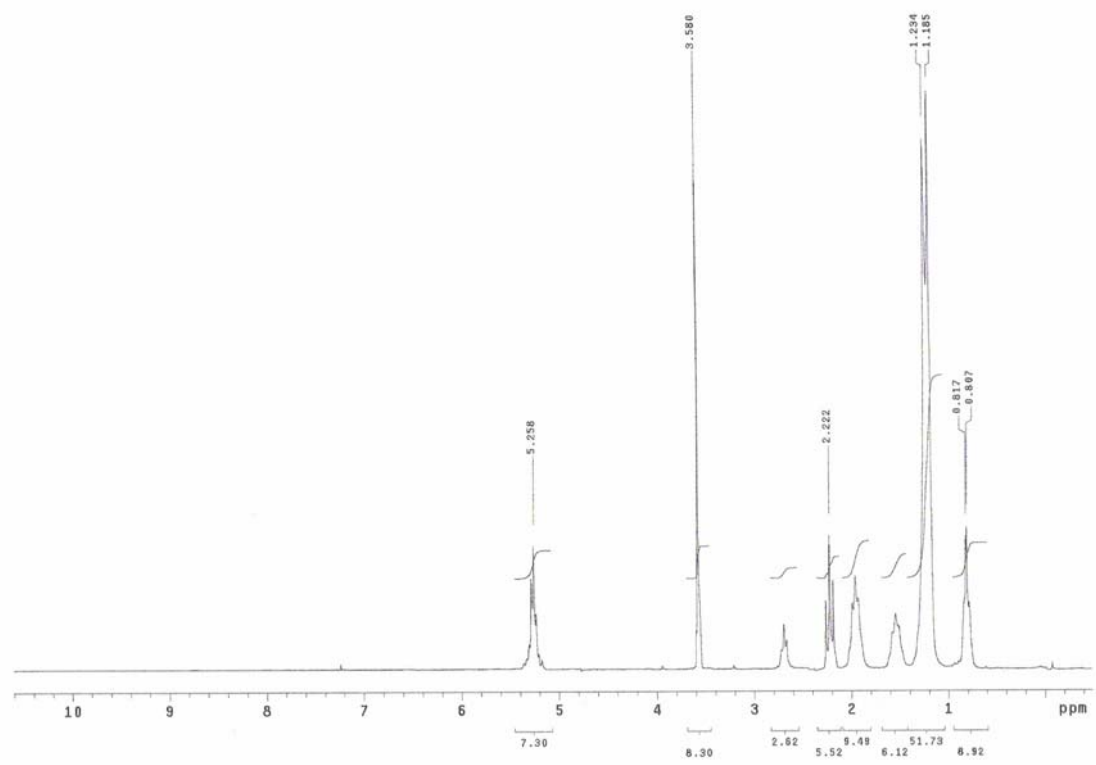


Figura 4.15 – RMN ¹H do Biodiesel de milho, rota metanol.

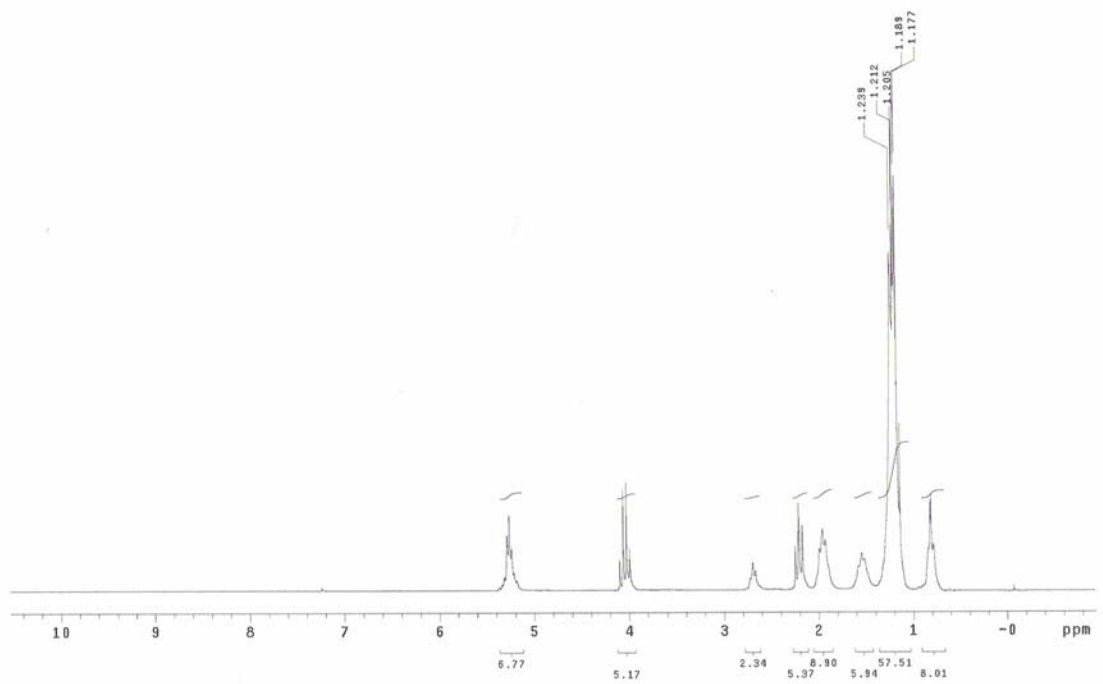


Figura 4.16 – RMN ¹H do Biodiesel de milho, rota etanol.

4.6 – Análise Térmica

4.6.1 – Influência da razão de aquecimento

A análise da dependência do perfil termogravimétrico do biodiesel, rota metanol/etanol, em função da razão de aquecimento, foi realizada em atmosfera de N₂, e para o óleo de milho em atmosfera de ar, variando a razão de aquecimento de 10, 15 e 20 °C.min⁻¹, conforme as Figuras 4.17, 4.18 e 4.19.

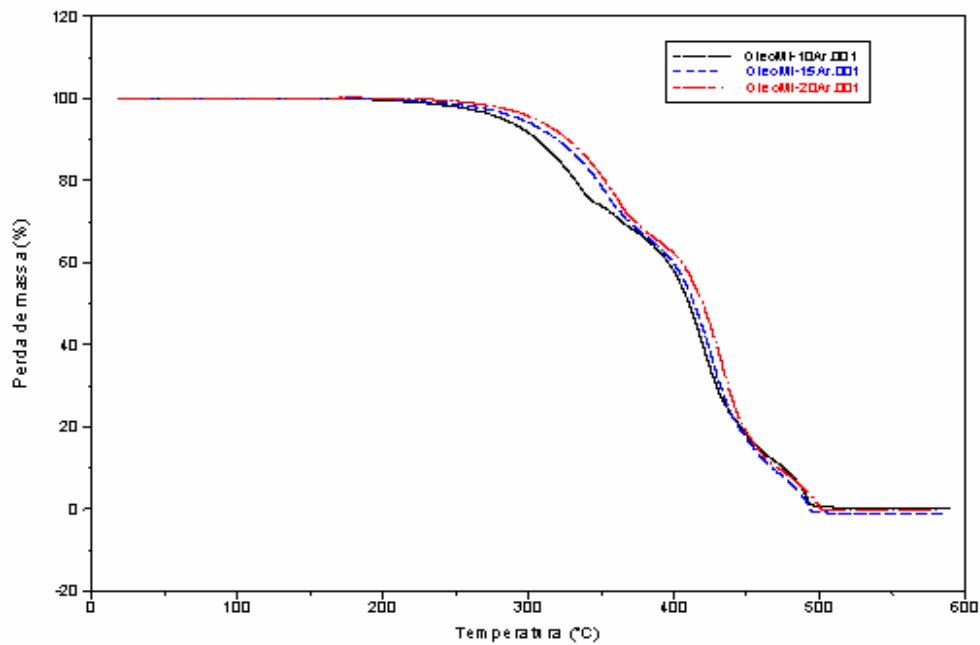


Figura 4.17 – Curvas TG do óleo de milho em diferentes razões de aquecimento

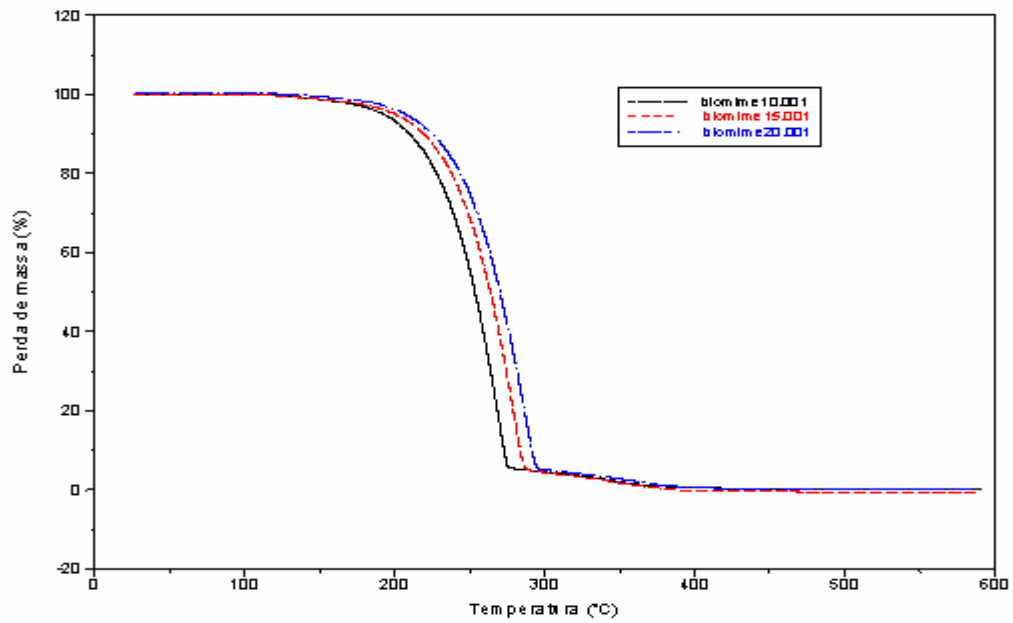


Figura 4.18 – Curvas TG do biodiesel de milho, rota metílica, em diferentes razões de aquecimento

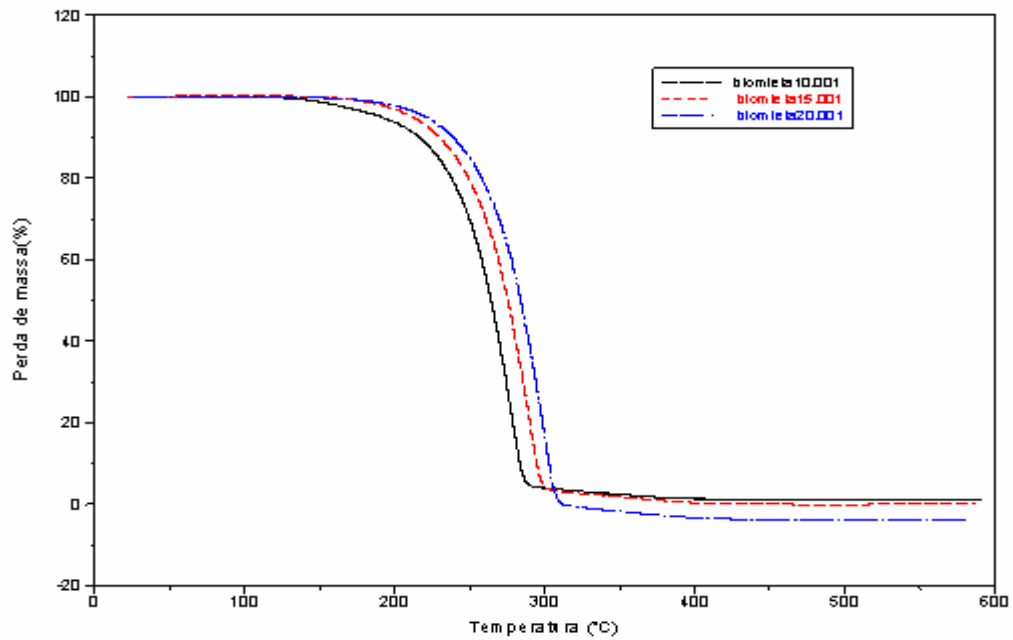


Figura 4.19 – Curvas TG do biodiesel de milho, rota etílica, em diferentes razões de aquecimento

O aumento da razão de aquecimento acarreta numa distribuição de calor menos uniforme, fazendo com que o gradiente de temperatura aumente deslocando o perfil das curvas termogravimétricas para maiores temperaturas.

4.6.2 – Influência da atmosfera

Para verificar a dependência do perfil termogravimétrico do óleo de milho e do biodiesel metílico/etílico em função da atmosfera, as amostras foram aquecidas na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, enquanto variou-se a atmosfera, usando ar sintético e nitrogênio, (Figuras 4.20 - 4.22).

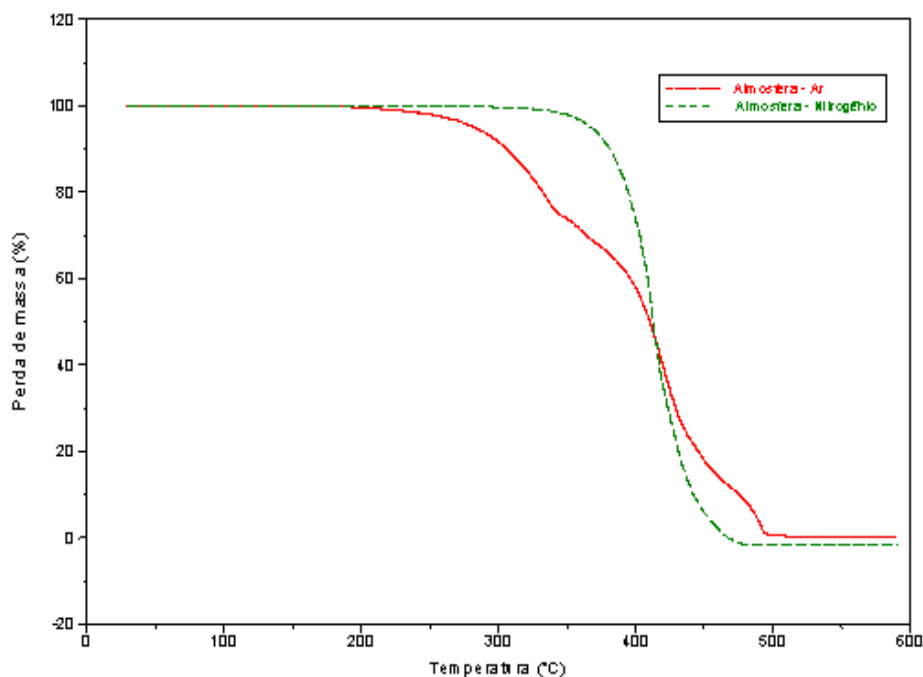


Figura 4.20 – Curvas TG do óleo de milho sob diferentes atmosferas

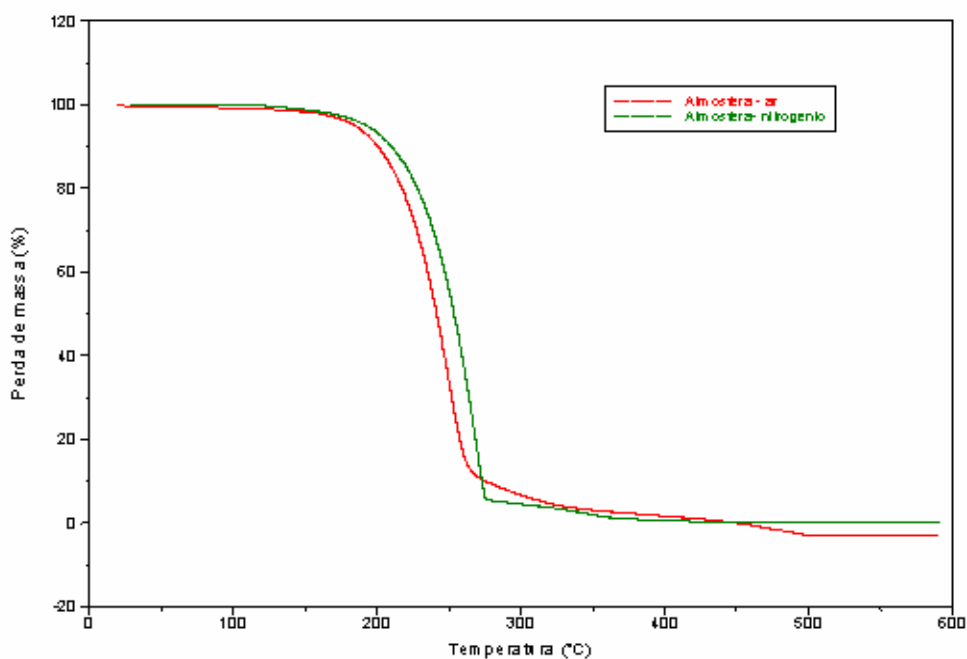


Figura 4.21 – Curvas TG do biodiesel, rota metálica, sob diferentes atmosferas

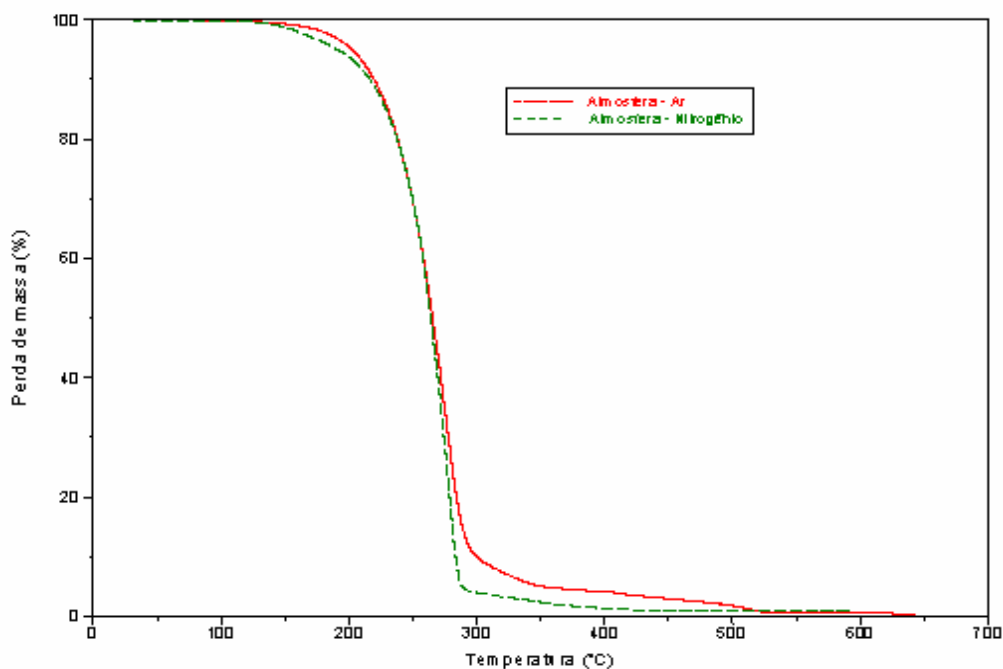


Figura 4.22 – Curvas TG do biodiesel, rota etílica, sob diferentes atmosferas

De acordo com as Figuras mencionadas, observa-se que na atmosfera oxidante (ar sintético) o perfil termogravimétrico desloca-se para menores temperaturas, devido o processo de decomposição ser favorecido.

4.6.3 – Perfil termogravimétrico

As curvas TG/DTG do óleo de milho em atmosfera de ar apresentaram quatro etapas de decomposição térmica (Figura 4.23).

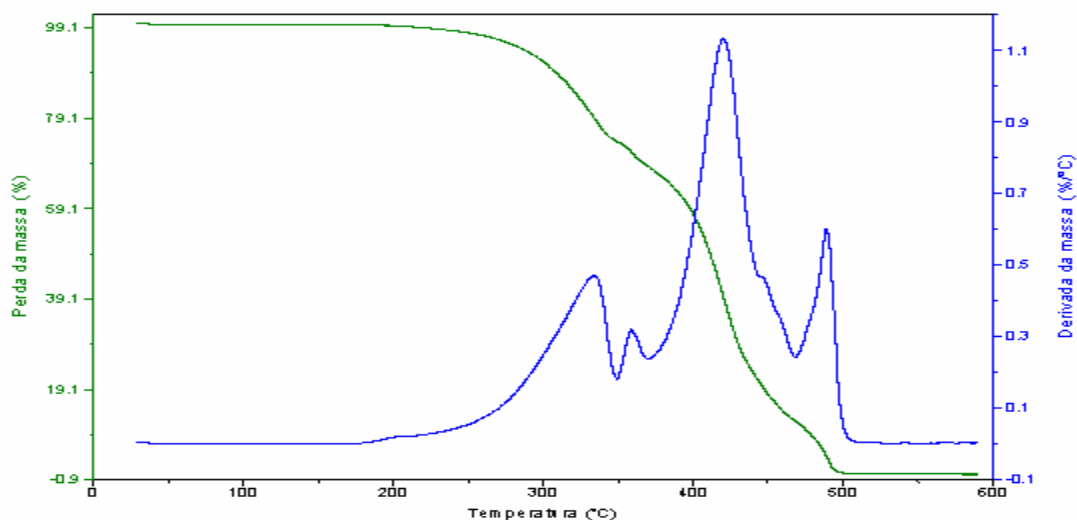


Figura 4.23 – Curvas TG/DTG do óleo de milho em atmosfera de ar na razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

A primeira etapa de $224,67\text{--}350,32\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de $25,57\%$, a segunda etapa de $350,32\text{--}369,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de $5,122\%$, a terceira etapa de $369,5\text{--}468,06\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de $56,21\%$ e a quarta etapa de $468,06\text{--}523,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de $11,60\%$, sendo as mesmas atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos.

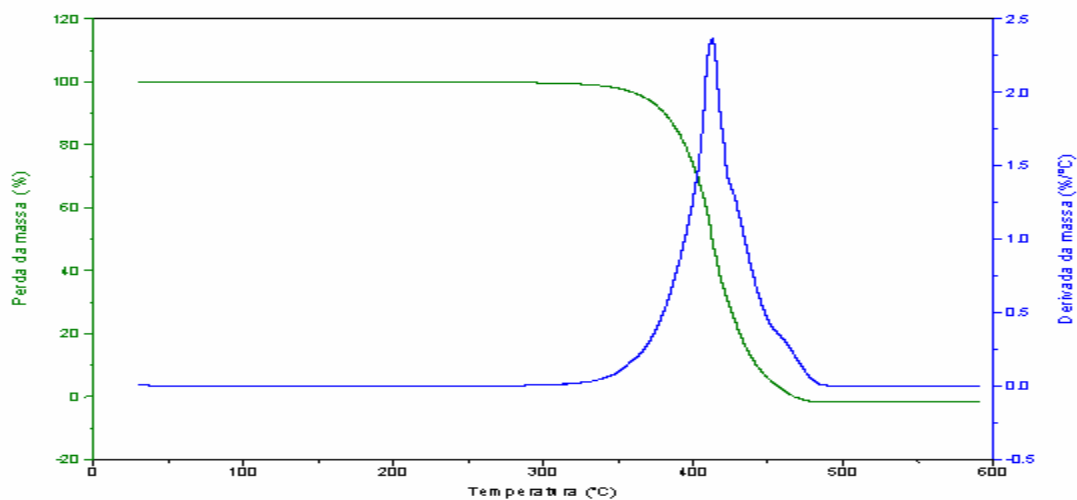


Figura 4.24 - Curvas TG/DTG do óleo de milho em atmosfera de N_2 na razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

A curva TG (Figura 4.24) do óleo de milho em atmosfera de nitrogênio apresentou uma única etapa de decomposição térmica atribuída à volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos. A etapa foi de 335,7-475,6 °C com perda de massa de 100%.

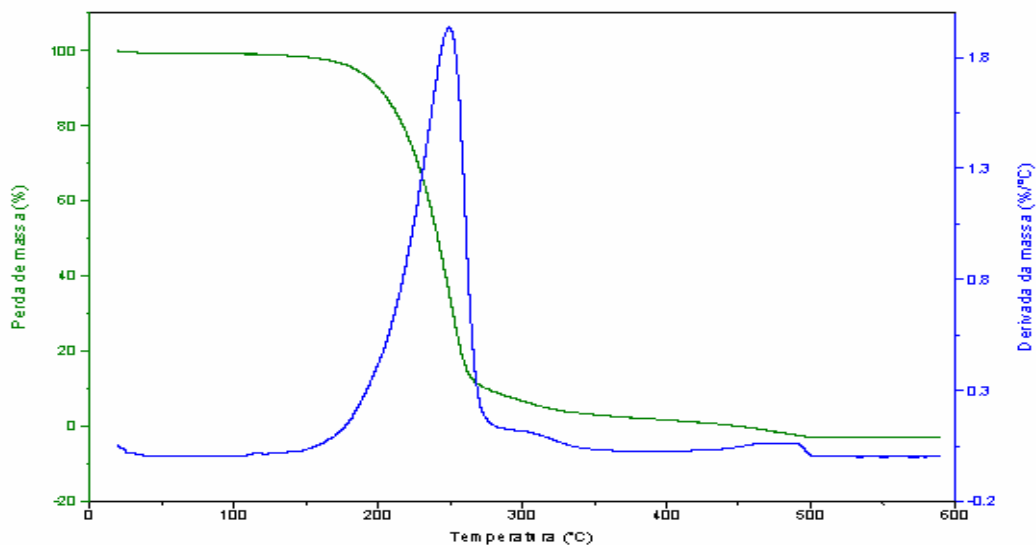


Figura 4.25 - Curvas TG/DTG do biodiesel de milho rota metanol em atmosfera de ar na razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

As curvas TG/DTG do biodiesel em atmosfera de ar (Figura 4.25) apresentaram três etapas de decomposição térmica, a primeira no intervalo de $139,23 - 286,22\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa 89,86%, a segunda etapa no intervalo de $286,22 - 360,81\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa 5,13% e a terceira etapa no intervalo de $416,45 - 493,70\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa 4,209%, sendo as mesmas atribuídas ao processo de volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos.

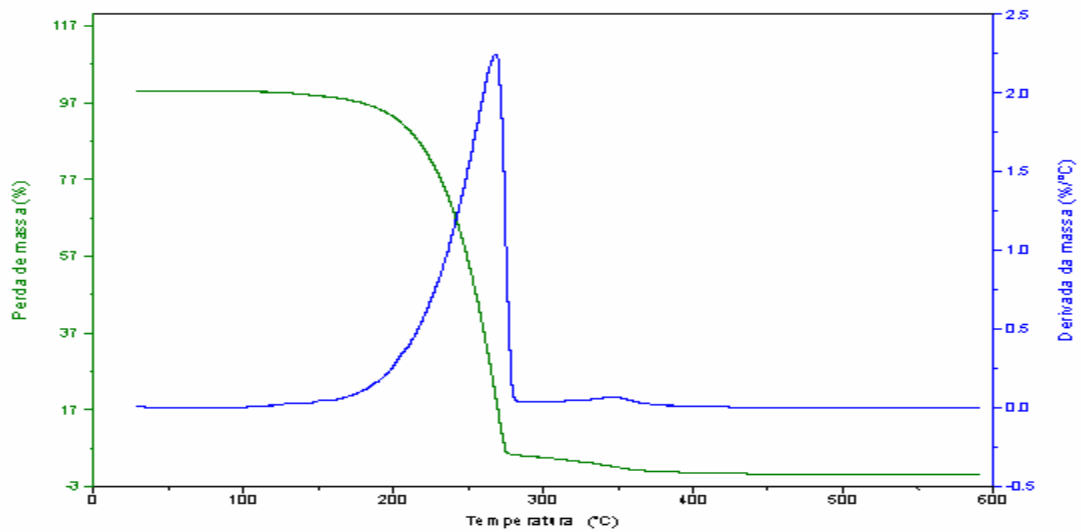


Figura 4.26 – Curvas TG/DTG do biodiesel de milho rota metanol em atmosfera de N2 na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

As curvas TG/DTG do biodiesel em atmosfera de nitrogênio (Figura 4.26) apresentaram duas etapas de decomposição térmica, a primeira no intervalo de $145,01\text{--}281,35^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de 94,08% e a segunda etapa no intervalo de $308,68\text{--}391,03^{\circ}\text{C}$, com perda de massa 4,13%, sendo as mesmas atribuídas ao processo de volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos.

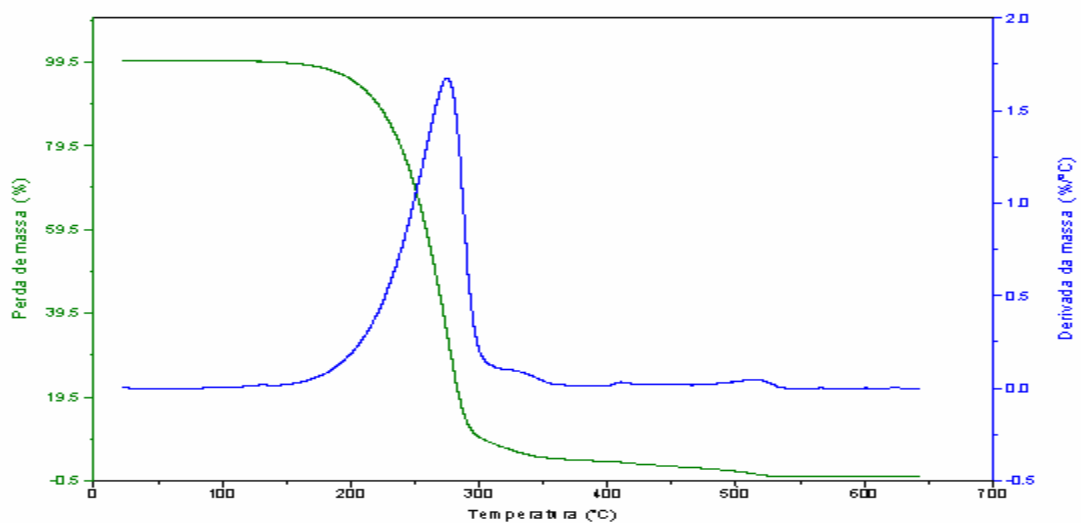


Figura 4.27 – Curvas TG/DTG do biodiesel de milho rota etanol em atmosfera de ar na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

As curvas TG/DTG do biodiesel em atmosfera de ar (Figura 4.27) apresentaram duas etapas de decomposição térmica, a primeira no intervalo de 125,36–375,82 °C, com perda de massa de 95,07%, a segunda etapa no intervalo de 411,20–518,61 °C, com perda de massa 3,50%, sendo as mesmas atribuídas ao processo de volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos.

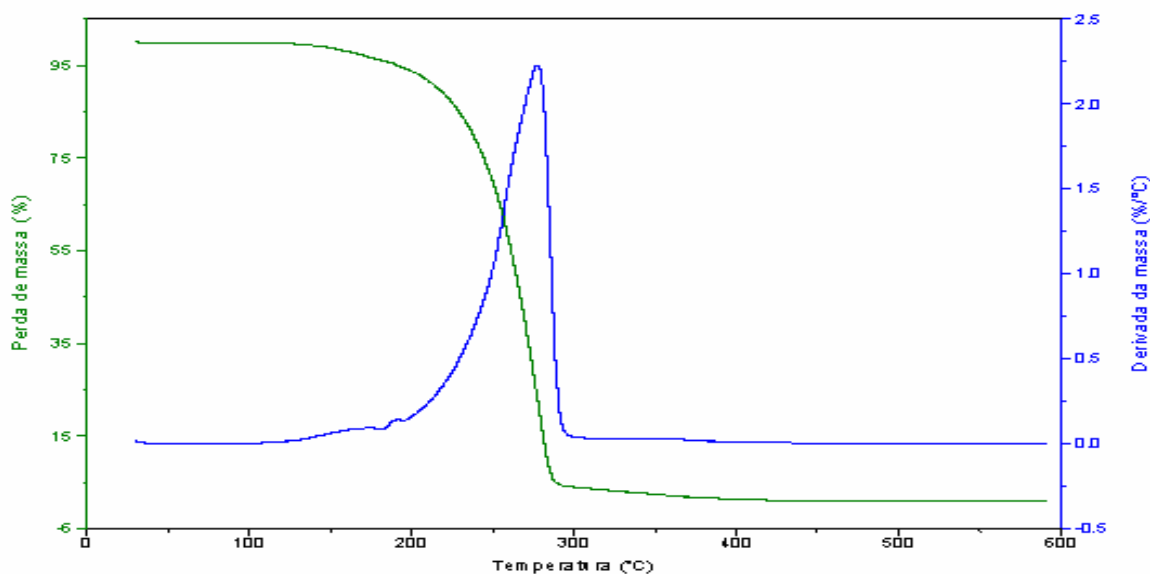


Figura 4.28 – Curvas TG/DTG do biodiesel de milho rota etanol em atmosfera de N₂ na razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹

As curvas TG/DTG do biodiesel em atmosfera de nitrogênio (Figura 4.28) apresentaram uma única etapa de perda de massa de 98,57% no intervalo de 129,07– 406,78 °C, que se refere à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos.

Os dados referentes ao perfil termogravimétrico das amostras estão resumidos na Tabela 4.8.

TABELA 4.8 – Dados termogravimétricos do óleo de milho, biodiesel metílico/etílico

Substância	Etapas	Intervalo de Temperatura (°C)	Δ_{Massa} (%)
Óleo de milho (ar)	1	224,67-350,32	25,57
	2	350,32-369,49	5,122
	3	369,49-468,06	56,21
	4	468,06-523,92	11,60
Óleo de milho (N₂)	1	335,71-475,63	100,5
Biodiesel metílico (ar)	1	139,23-286,22	89,86
	2	286,22-360,81	5,129
	3	416,45-493,70	4,209
Biodiesel metílico (N₂)	1	145,01-281,35	94,08
	2	308,68-391,03	4,129
Biodiesel etílico (ar)	1	125,36-375,82	95,07
	2	411,20-518,61	3,500
Biodiesel etílico (N₂)	1	129,07-406,78	98,57

A temperatura inicial de decomposição do biodiesel foi menor do que a do óleo, demonstrando sua maior volatilidade, aproximando-se da temperatura do diesel (em nitrogênio 62,3 °C e em ar 50,49 °C), o que o favorece seu uso como combustível.

4.6.4 – Perfil termogravimétrico das misturas, rota metílica e etílica

As curvas TG das misturas apresentaram deslocamento do perfil à medida que o teor de biodiesel aumenta na mistura, mantendo-se próxima a temperatura inicial de decomposição do diesel (62,3 °C) (Figuras 4.29-4.30).

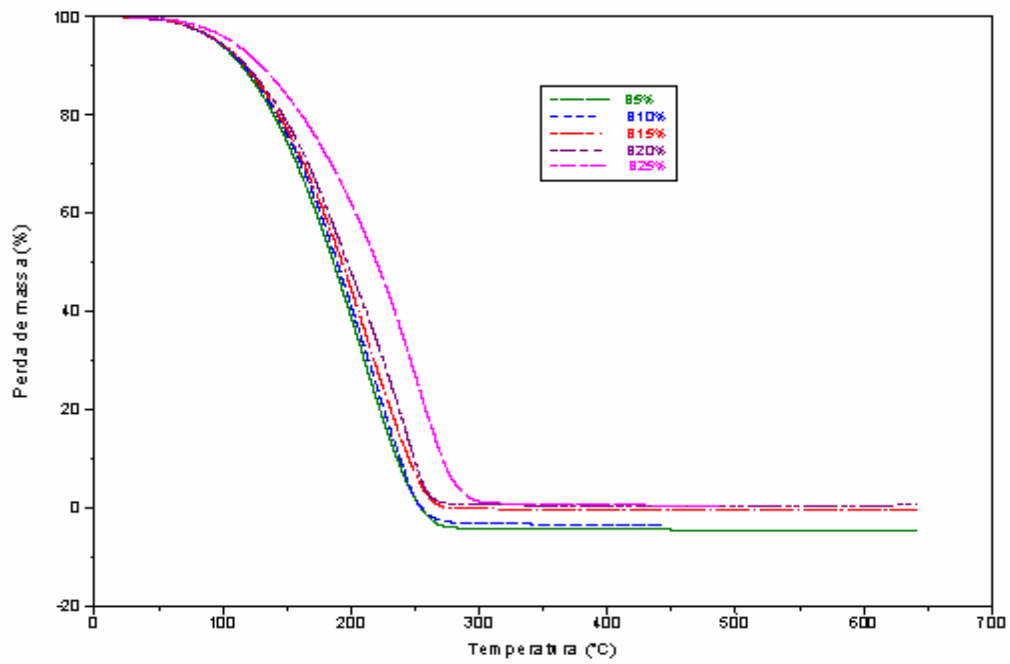


Figura 4.29 – Curvas TG das misturas, rota metálica, em atmosfera de N2 na razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

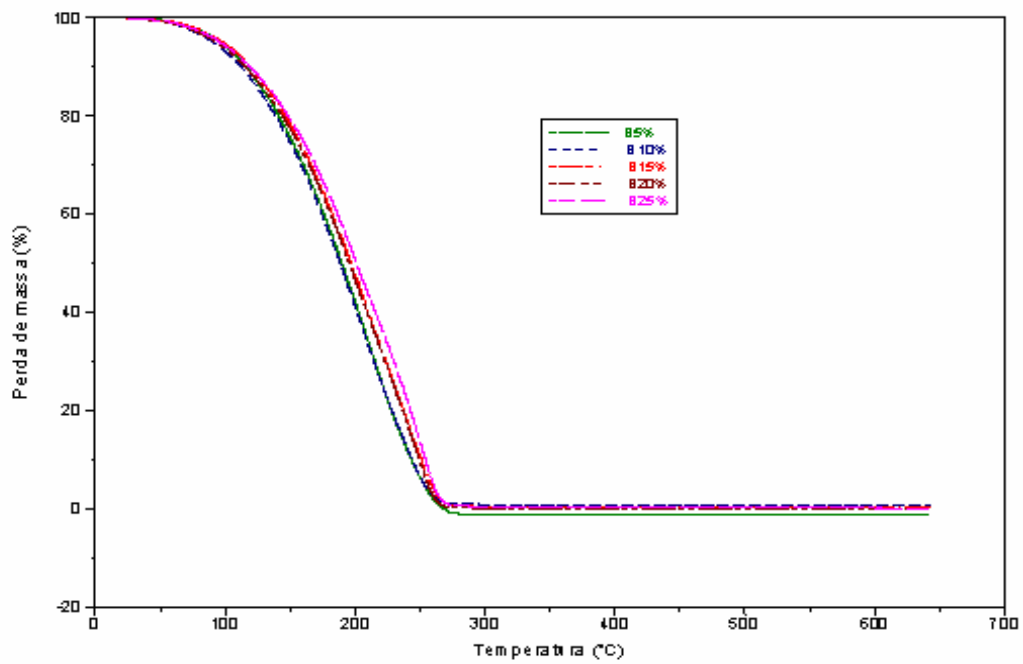


Figura 4.30 – Curvas TG das misturas, rota etílica, em atmosfera de N2 na razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

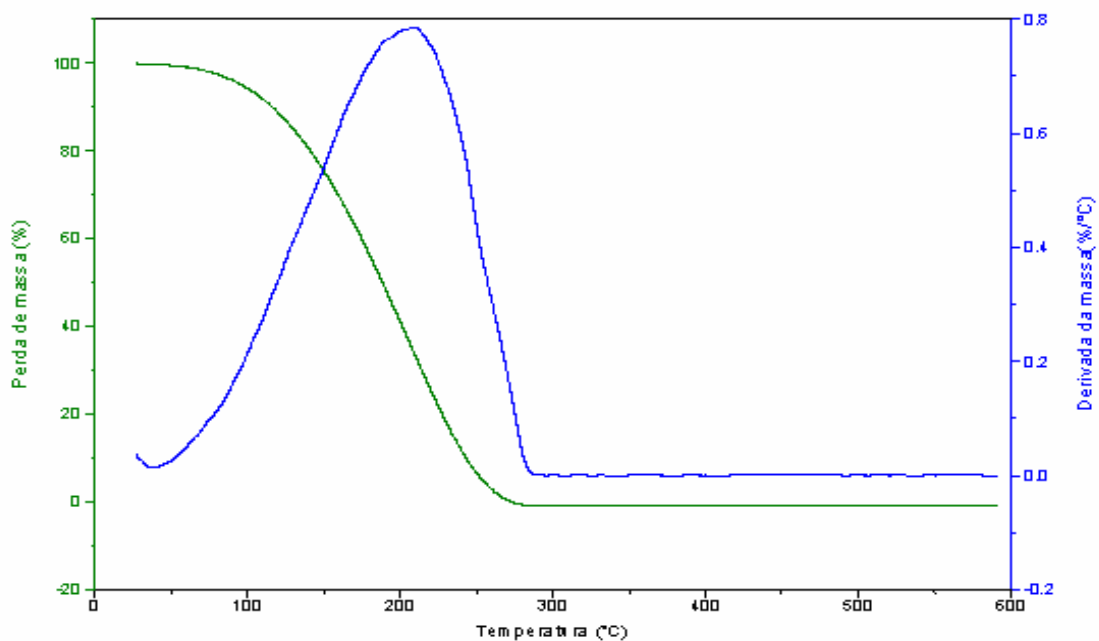


Figura 4.31 – Curvas TGDTG do diesel em atmosfera de N₂ na razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹

4.6.5 – Perfil termogravimétrico das amostras degradadas

Verificou-se o efeito do tempo e da temperatura de degradação no perfil termogravimétrico do biodiesel (Figuras 4.32-4.39). As curvas TG/DTG foram obtidas em atmosfera de ar à razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. O intervalo de temperatura e a variação de massa estão descritos na Tabela 4.9.

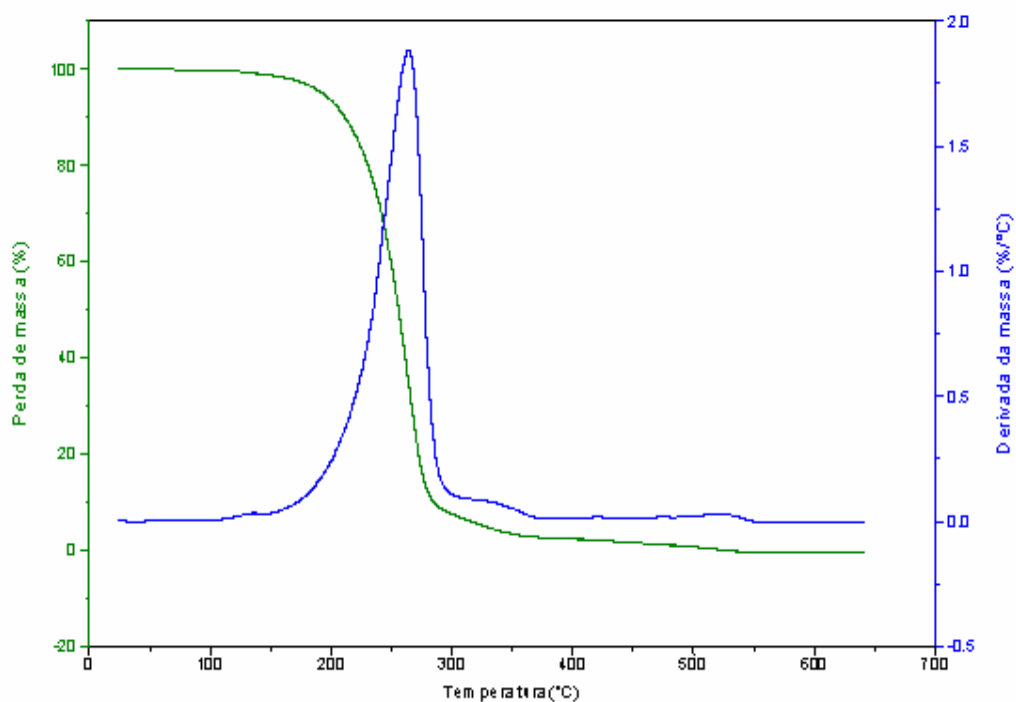


Figura 4.32 – Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 150 °C (1 hora) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹

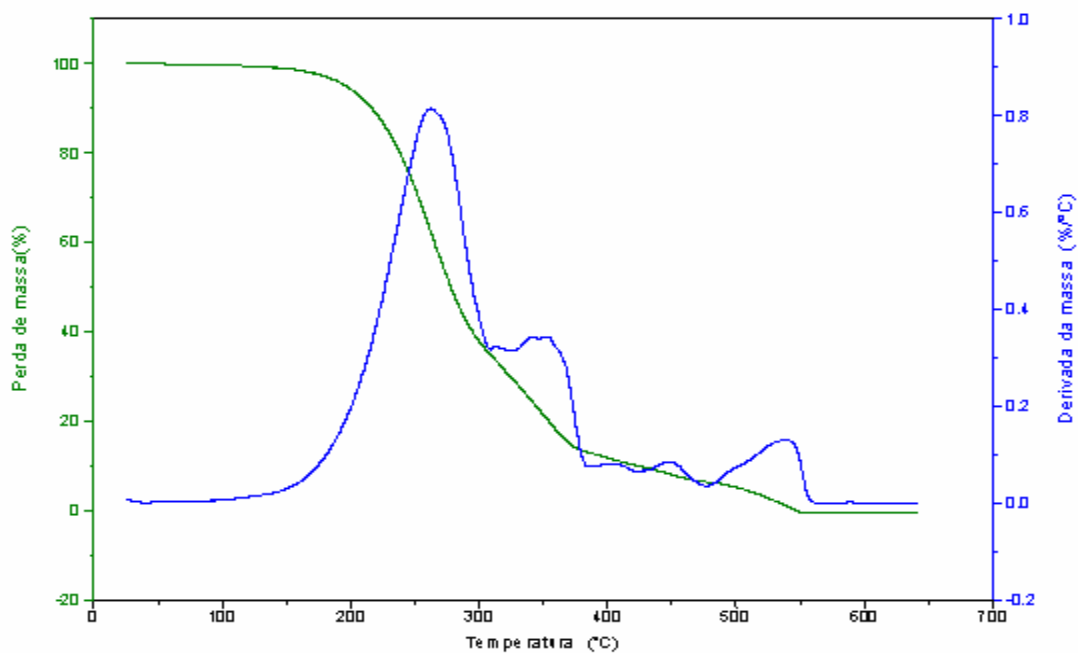


Figura 4.33 – Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 150 °C (48 horas) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹

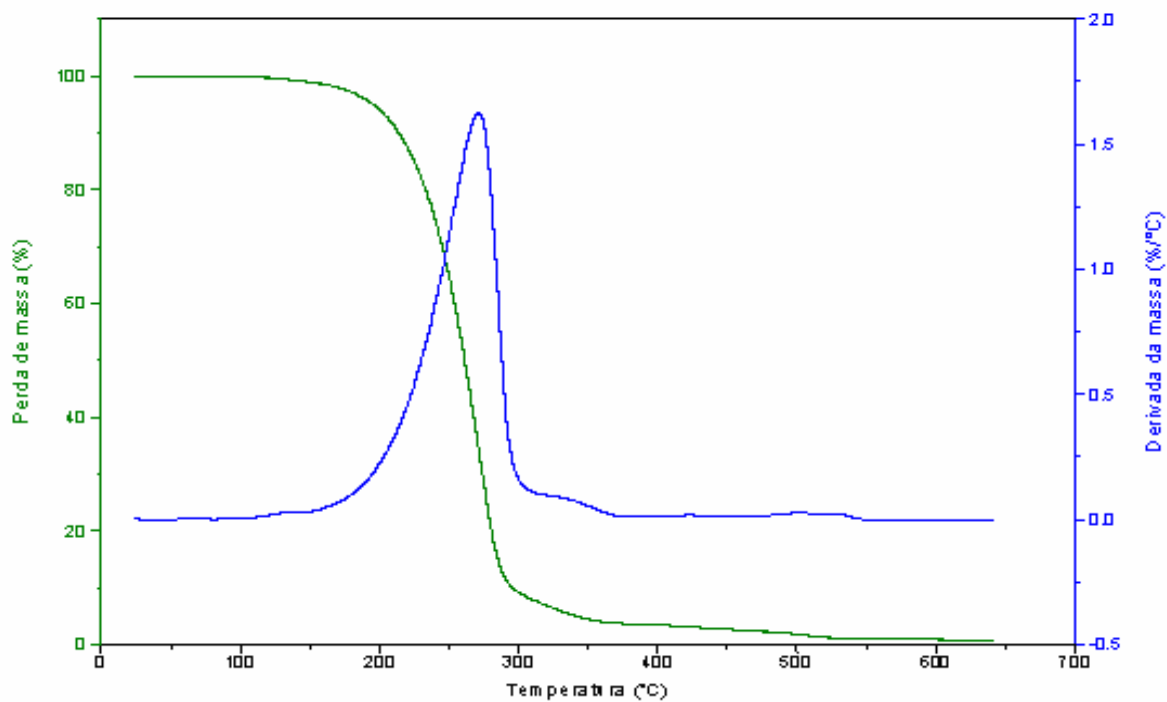


Figura 4.34 – Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 170°C (1 hora) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10°C.min⁻¹

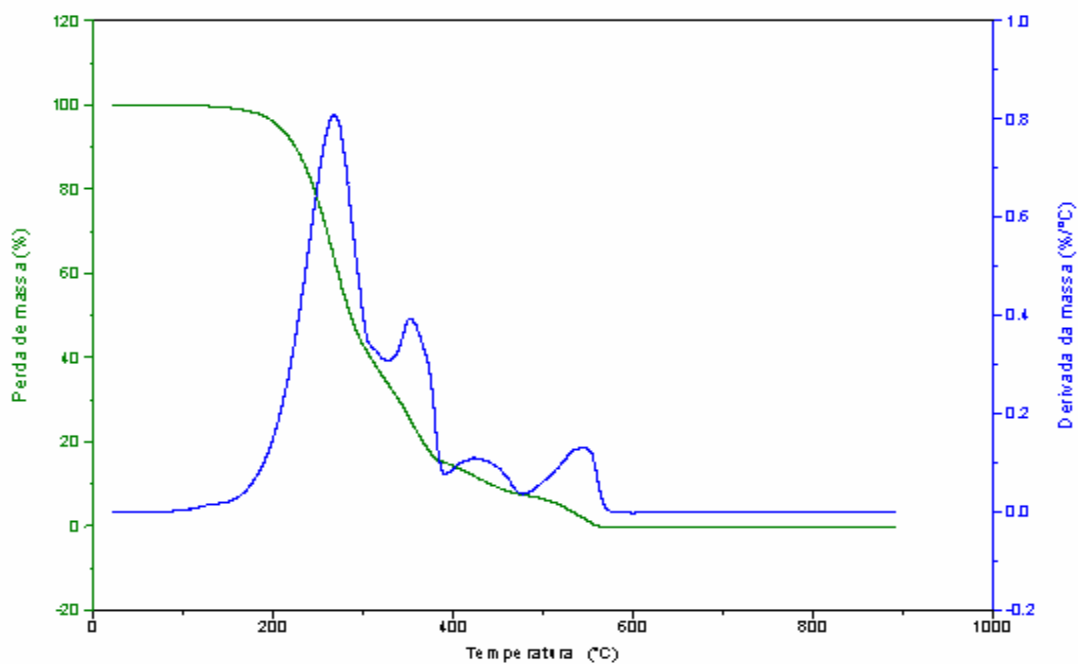


Figura 4.35 – Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 170°C (48 horas) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10°C.min⁻¹

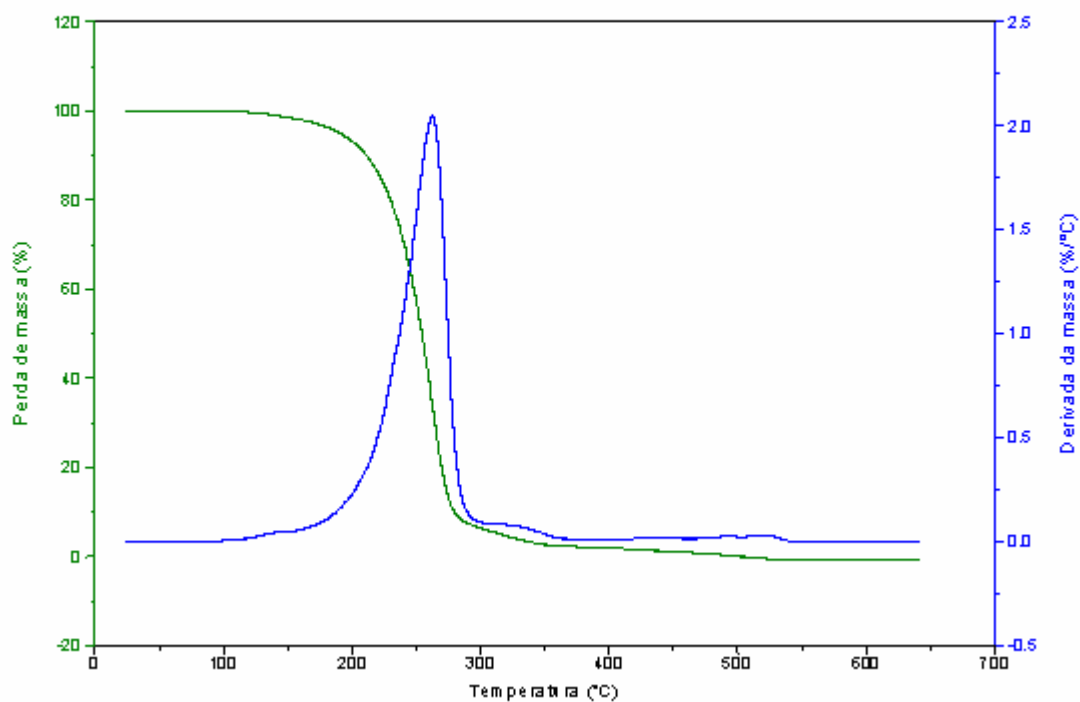


Figura 4.36 – Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 190°C (1 hora) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹

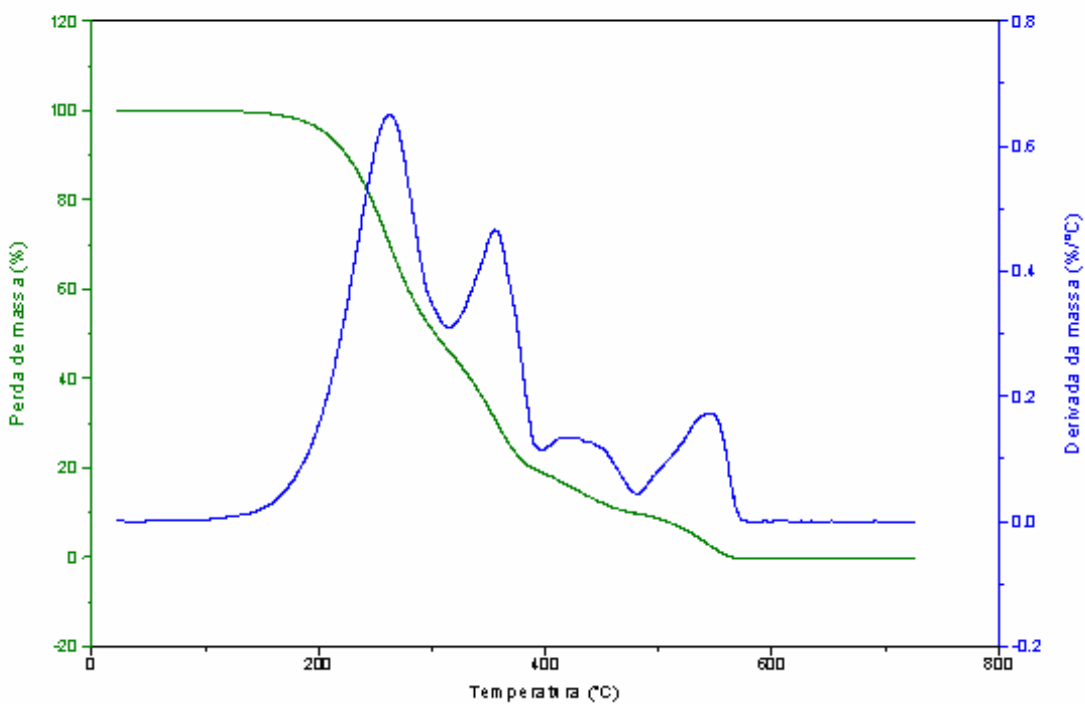


Figura 4.37 – Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 190°C (48 horas) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹

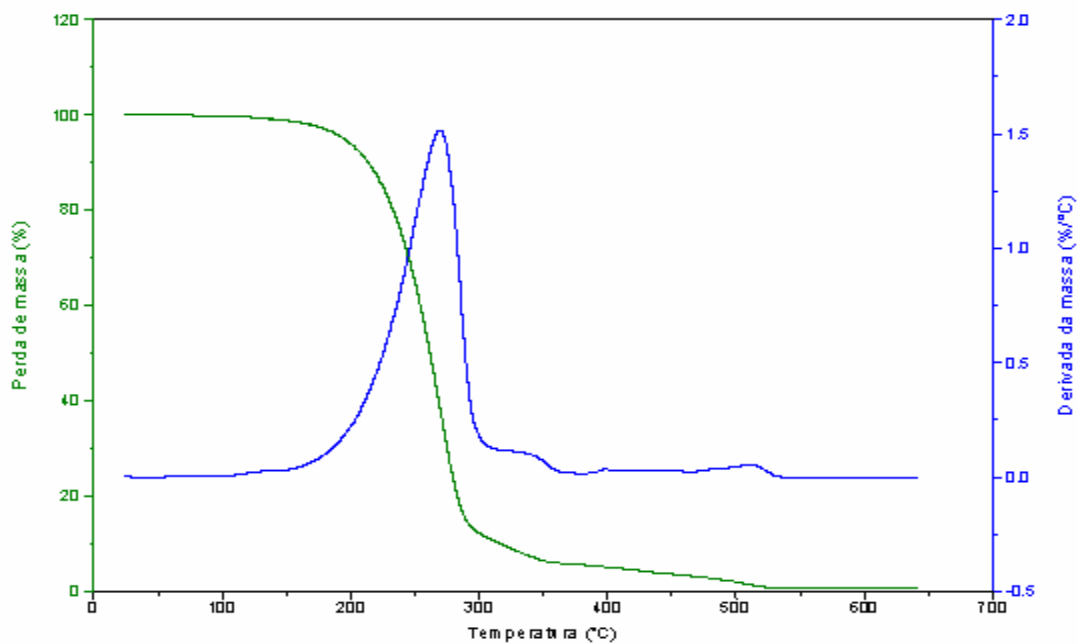


Figura 4.38 – Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 210°C (1 hora) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10°C.min⁻¹

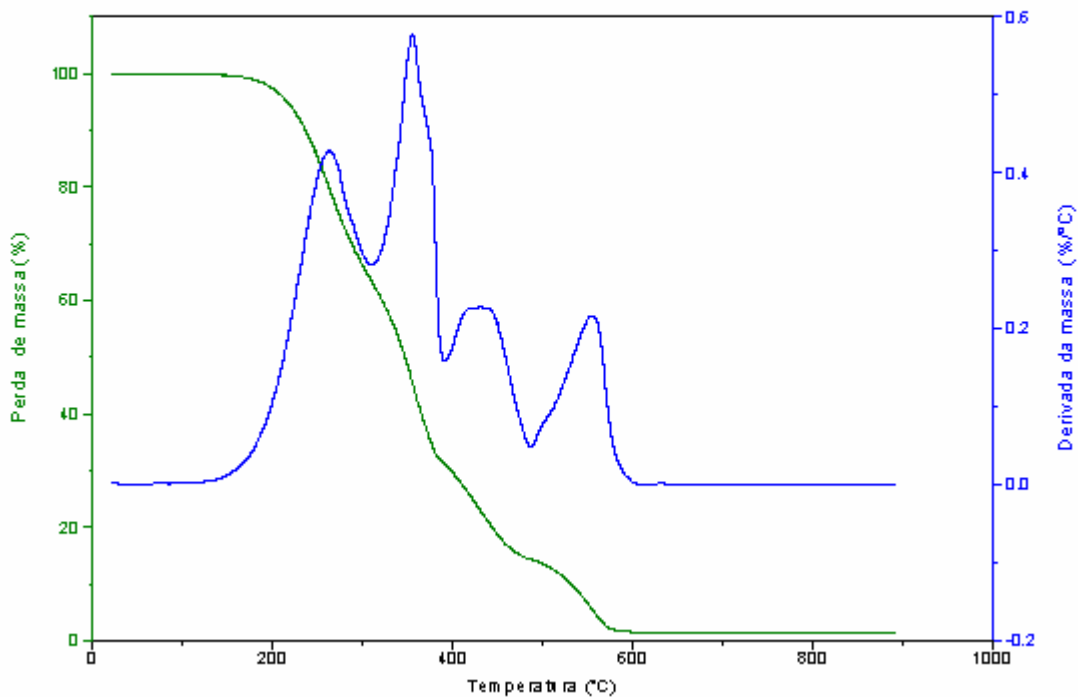


Figura 4.39 – Curvas TG do biodiesel metílico após tratamento térmico a 210°C (48 horas) em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10°C.min⁻¹

Tabela 4.9 – Dados termogravimétricos das amostras degradadas de biodiesel metílico em atmosfera de ar, na razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹

Condições das Amostras	Etapas	Intervalo de Temperatura (°C)	Δ_{Massa} (%)
150 °C / 1h	1	133,24-365,61	96,52
	2	404,07-420,79	2,539
150 °C / 48h	1	154,37-311,85	64,44
	2	325,59-387,77	16,95
	3	387,77-435,60	2,845
	4	435,60-494,56	3,170
	5	494,56-551,10	6,730
170 °C / 1h	1	144,57-355,56	95,30
	2	418,16-625,26	2,365
170 °C / 48h	1	155,53-325,60	65,08
	2	325,60-389,58	19,73
	3	389,58-480,77	7,172
	4	480,77-560,93	7,672
190 °C / 1h	1	153,97-312,57	93,09
	2	312,57-389,26	2,858
	3	443,05-519,34	2,541
190 °C / 48h	1	170,57-309,91	52,03
	2	309,91-391,80	27,86
	3	391,80-480,74	9,443
	4	480,74-564,82	9,990
210 °C / 1h	1	122,80-352,88	93,55
	2	396,61-519,97	4,709
210 °C / 48h	1	164,39-306,87	35,77
	2	306,87-390,87	32,99
	3	390,87-485,53	16,57
	4	485,53-594,14	12,89

Quando se aumenta o tempo de degradação (Tabela 4.9) ocorre o aumento do número de etapas de decomposição, e também observa-se que a perda de massa da primeira etapa diminui, enquanto da segunda etapa aumenta de acordo com o tempo de degradação (1hora - 48horas). Isso é atribuído à formação de compostos intermediários, característicos de polimerização.

4.7 – Perfil calorimétrico

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada com o objetivo de verificar as transições físicas e/ou químicas ocorridas no processo de decomposição térmica do óleo de milho e dos ésteres metílicos/etílicos.

Para a obtenção das curvas DSC, foi usada a razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosferas de ar e nitrogênio.

A curva DSC do óleo de milho em atmosfera de ar (Figura 4.40) apresentou quatro transições exotérmicas, a primeira com temperatura de pico de $333,78\text{ }^{\circ}\text{C}$ e entalpia de $808,0\text{ J/g}$, a segunda com temperatura de pico $362,27\text{ }^{\circ}\text{C}$ e entalpia de $56,07\text{ J/g}$, a terceira com temperatura de pico de $419,02\text{ }^{\circ}\text{C}$ e entalpia de $757,8\text{ J/g}$ e a quarta com temperatura de pico de $487,88\text{ }^{\circ}\text{C}$ e entalpia de 2623 J/g . Essas transições foram atribuídas ao processo de volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos.

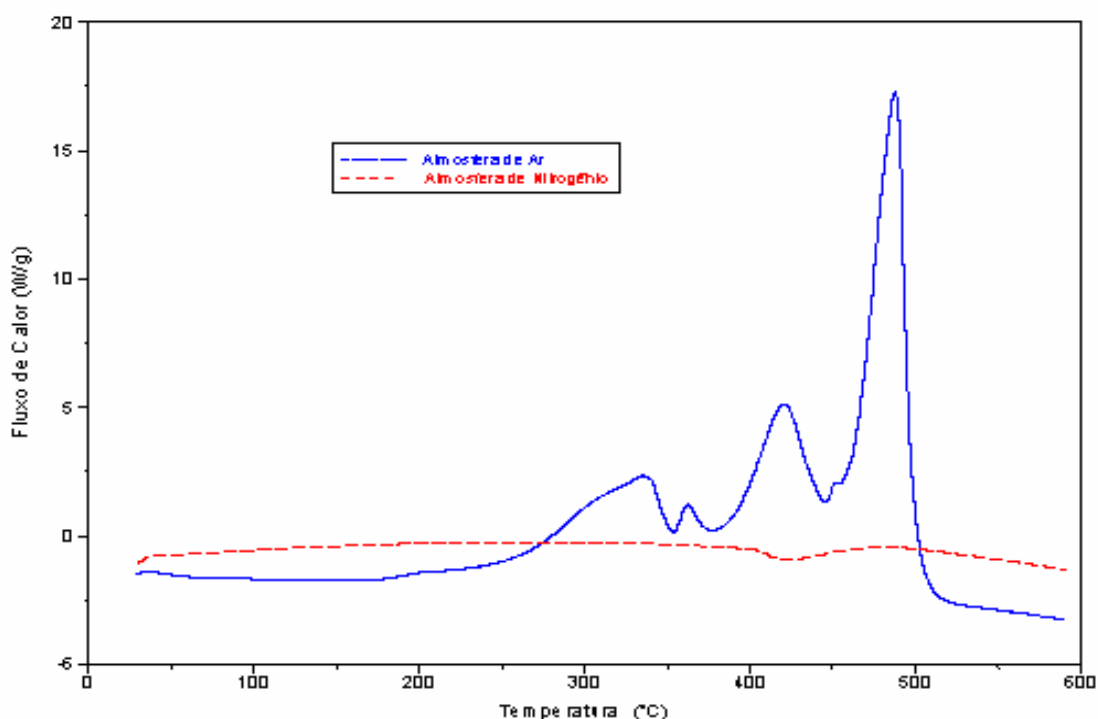


Figura 4.40 - Curva DSC do óleo de milho sob diferentes atmosferas

O perfil calorimétrico do óleo de milho em atmosfera de nitrogênio (Figura 4.40) apresentou uma transição endotérmica, com uma temperatura de pico de 418,42^oC e entalpia de 161,0 J/g, atribuída à volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos.

Analisando o perfil calorimétrico do biodiesel de milho em atmosfera de ar (Figura 4.41), observa-se quatro transições exotérmicas, a primeira com temperatura de pico de 189,74 ^oC e entalpia de 13,80 J/g, a segunda com temperatura de pico 265,73 ^oC e entalpia de 49,49 J/g, a terceira com temperatura de pico de 313,48 ^oC e entalpia de 22,01 J/g e a quarta com temperatura de pico de 491,98 ^oC e entalpia de 510,0 J/g. Essas transições foram atribuídas ao processo de volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos.

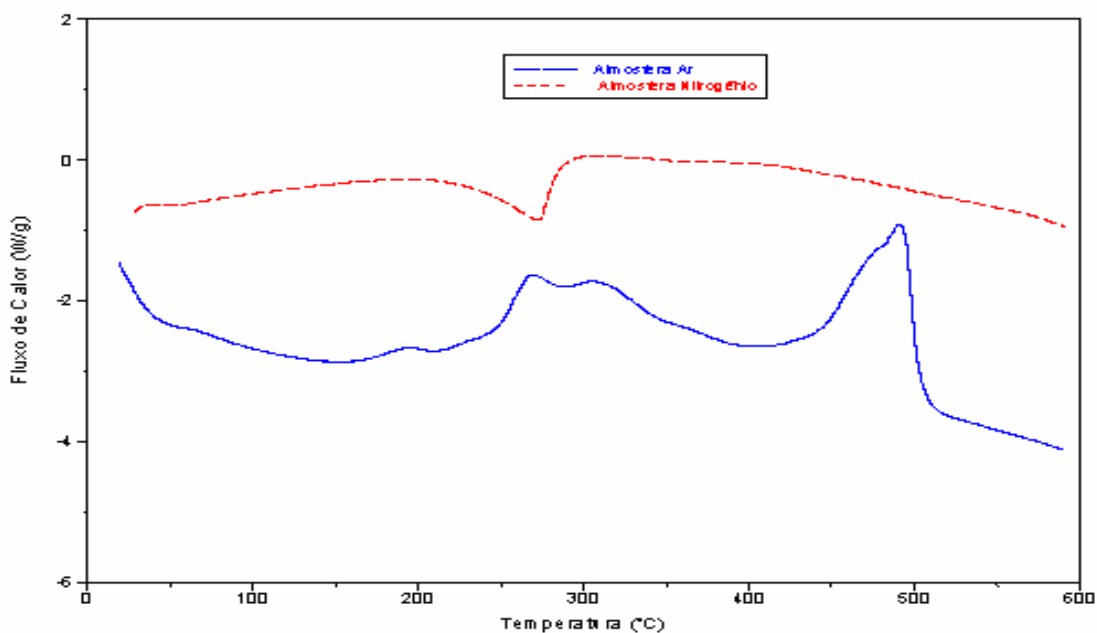


Figura 4.41 - Curva DSC do biodiesel de milho, rota metílica, sob diferentes atmosferas

Enquanto que o perfil calorimétrico do biodiesel de milho em atmosfera de nitrogênio (Figura 4.41) observa-se duas transições endotérmicas, a primeira com temperatura de pico de 58,66 ^oC e entalpia de 3,582 J/g e a segunda com

temperatura de pico 273,39 °C e entalpia de 158,6 J/g, Essas transições foram atribuídas ao processo de volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos.

Analisando o perfil calorimétrico do biodiesel de milho em atmosfera de ar (Figura 4.42) observa-se quatro transições exotérmicas, a primeira com temperatura de pico de 71,41 °C e entalpia de 2,762 J/g, a segunda com temperatura de pico 289,32 °C e entalpia de 24,93 J/g, a terceira com temperatura de pico de 343,36 °C e entalpia de 64,17 J/g e a quarta com temperatura de pico de 517,16 °C e entalpia de 333,2 J/g. Essas transições foram atribuídas ao processo de volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos.

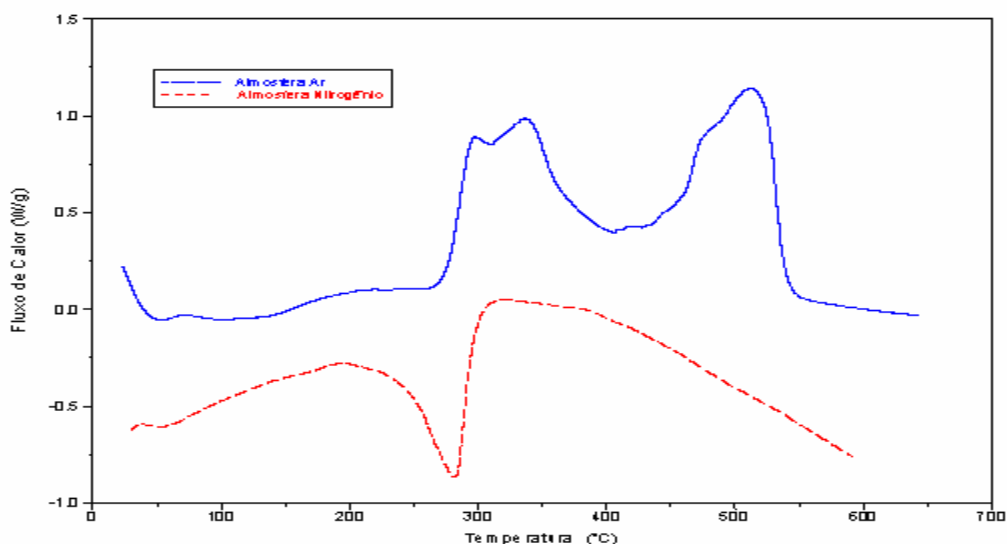


Figura 4.42 - Curva DSC do biodiesel de milho, rota etílica sob diferentes atmosferas

A curva DSC do biodiesel etílico em N₂ (Figura 4.42) apresentou duas transições endotérmicas referentes à reação de decomposição térmica dos ésteres etílicos, a primeira com temperatura de pico de 59,36 °C e entalpia de 3,175 J/g e a segunda com temperatura de pico 282,59 °C e entalpia de 174,3 J/g.

As Tabelas 4.10 e 4.11 mostram os dados referentes às curvas DSC.

Tabela 4.10 – Dados calorimétricos das amostras em atmosfera de ar na razão de 10°C.min⁻¹.

Amostras	Transições	T_{Inicial} (°C)	T_{Pico} (°C)	Entalpia J/g
Óleo de milho (ar)	1(exo)*	263,22	333,79	808,0
	2 (exo)	355,45	362,27	56,07
	3 (exo)	393,06	419,02	757,8
	4 (exo)	462,41	487,88	2623
Óleo de milho (N₂)	1(endo)*	402,05	418,42	161,0
Biodiesel metílico (ar)	1 (exo)	168,48	189,74	13,80
	2 (exo)	248,49	265,73	49,49
	3 (exo)	292,44	313,48	22,01
	4 (exo)	441,19	491,98	510,0
Biodiesel metílico (N₂)	1(endo)	38,94	58,32	3,582
	2(endo)	230,67	273,39	158,6
Biodiesel etílico (ar)	1 (exo)	57,42	71,40	2,762
	2 (exo)	277,03	289,32	24,93
	3 (exo)	311,61	343,36	64,17
	4 (exo)	455,09	517,16	333,2
Biodiesel etílico (N₂)	1(endo)	40,39	59,36	3,175
	2(endo)	240,12	282,59	174,3

* exo – exotérmico endo – endotérmico.

Tabela 4.11 – Dados calorimétricos das amostras degradadas de biodiesel metílico em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

Condições das Amostras	Transições	T_{Inicial} (°C)	T_{Pico} (°C)	Entalpia J/g
150 °C / 1h	1 (exo)*	58,25	69,63	1,273
	2 (exo)	147,50	203,99	56,73
	3 (exo)	264,88	276,75	61,26
	4 (exo)	325,31	355,79	65,16
	5 (exo)	417,42	421,63	2,646
	6 (exo)	465,28	474,72	5,415
	7 (exo)	490,07	510,03	14,10
150 °C / 48 h	1 (exo)	259,77	280,62	43,22
	2 (exo)	331,10	364,17	564
	3 (exo)	475,22	544,27	980,9
170 °C / 1 h	1 (exo)	57,65	72,05	2,122
	2 (exo)	131,36	195,05	40,95
	3 (exo)	278,05	293,05	35,65
	4 (exo)	326,98	356,22	39,85
	5 (exo)	420,44	426,11	3,294
	6 (exo)	472,36	505,55	161,5
170 °C / 48 h	1 (exo)	306,08	361,81	1148
	2 (exo)	476,22	537,62	1056
190 °C / 1 h	1 (exo)	58,07	72,14	1,971
	2 (exo)	152,92	199,94	21,94
	3 (exo)	233,56	242,38	1,377
	4 (exo)	268,13	277,94	50,93
	5 (exo)	319,82	347,19	66,54
	6 (exo)	461,94	528,77	263,5
190 °C / 48 h	1 (exo)	318,97	359,81	1086
	2 (exo)	476,07	537,51	1258
210 °C / 1 h	1 (exo)	272,86	340,96	385,2
	2 (exo)	396,22	398,64	4,340
	3 (exo)	462,26	514,44	404,7
210 °C / 48 h	1 (exo)	320,79	362,55	1207
	2 (exo)	481,87	555,96	1597

* **exo** - exotérmico

Comparando o perfil calorimétrico do biodiesel metílico não degradado com o degradado em todas as temperaturas com o tempo de uma 1 hora, verifica-se um maior número de transições, sugerindo a formação de intermediários.

4.8 – Estudo cinético

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

4.8.1 – Determinação do mecanismo de reação

As equações $g(\alpha)$ (Tabela 2.4) foram testadas utilizando-se o Programa de Mecanismo de Decomposição térmica pelo Método Dinâmico de Coats-Redfern [COATS et al., 1964], (Tabelas 4.12 – 4.14).

Tabela 4.12 – Mecanismos da primeira etapa de decomposição térmica do óleo de milho

Óleo de milho	Razões de Aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)		
	10	15	20
Mecanismo	R1	R1	R2

Tabela 4.13 – Mecanismos da primeira etapa de decomposição térmica do biodiesel de milho rota metanol

Biodiesel Rota metanol	Razões de Aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)		
	10	15	20
Mecanismo	R3	R2	R1

Tabela 4.14 – Mecanismos da primeira etapa de decomposição térmica do biodiesel de milho rota etanol

Biodiesel Rota etanol	Razões de Aquecimento (°C. min ⁻¹)		
	10	15	20
Mecanismo	R1	R1	R1

Todas as amostras apresentaram mecanismo de reação baseados nos modelos geométricos de ordem 0, 1/2 e 2/3 de reações na fase limítrofe com crescimento nuclear uni, bi e tridimensional correspondentes aos modelos R1, R2 e R3, respectivamente.

4.8.2 – Determinação dos parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos calculados foram ordem de reação (n), energia de ativação aparente (Ea) e fator pré-exponencial (A) utilizando curvas TG nas razões de aquecimento de 10, 15 e 20 °C.min⁻¹. Os parâmetros cinéticos foram calculados através dos métodos de Coats-Redfern (CR), Horowitz-Metzger (HM), Madhusudanan (MD) e Van Krevelen (VK) para a primeira etapa do processo de decomposição das amostras (Tabelas 4.15-4.17).

Tabela 4.15 – Parâmetros cinéticos para a primeira etapa de decomposição do óleo de milho em atmosfera ar

Razões de aquecimento (°C. min ⁻¹)	Parâmetros cinéticos	Equações			
		CR	MD	HM	VK
10	N	0,15	0,00	0,29	0,16
	E(kJmol ⁻¹)	73,49	70,29	96,25	81,55
	A(s ⁻¹)	7,34x10 ³	3,81x10 ³	1,02x10 ⁶	1,48x10 ¹⁰
	R	1	1	0,99995	0,993
15	N	0,27	0,18	0,42	0,22

	E(kJmol ⁻¹)	80,14	78,25	105,24	88,67
	A(s ⁻¹)	2,75x10 ⁴	1,97x10 ⁴	4,55x10 ⁶	6,05 x10 ¹⁰
	R	1	1	0,9998	1
20	N	0,42	0,47	0,68	0,59
	E(kJmol ⁻¹)	85,29	87,12	112,57	99,59
	A(s ⁻¹)	7,67x10 ⁴	1,25x10 ⁵	2,05 x10 ⁷	5,96 x10 ¹¹
	r	0,9999	0,9999	0,9999	0,9994

Tabela 4.16 – Parâmetros cinéticos para a primeira etapa de decomposição do biodiesel de milho /rota metanol em ar.

Razões de aquecimento (°C. min ⁻¹)	Parâmetros cinéticos	Equações			
		CR	MD	HM	VK
10	N	0,63	0,62	0,81	0,63
	E(kJmol ⁻¹)	87,56	87,51	108,29	94,33
	A(s ⁻¹)	3,22x10 ⁶	3,44x10 ⁶	5,31x10 ⁸	4,46x10 ¹²
	r	0,99984	0,9999	0,9998	0,9977
15	N	0,40	0,25	0,51	0,56
	E(kJmol ⁻¹)	81,56	77,95	101,28	94,21
	A(s ⁻¹)	5,51x10 ⁵	3,22x10 ⁵	8,67x10 ⁷	4,70 x10 ¹²
	r	1	1	0,9998	1
20	N	0,22	0,19	0,40	0,21
	E(kJmol ⁻¹)	76,66	76,23	98,43	85,19
	A(s ⁻¹)	1,89x10 ⁵	1,85x10 ⁵	3,51x10 ⁷	4,15 x10 ¹¹
	r	1	1	0,9999	1

Tabela 4.17 – Parâmetros cinéticos para a primeira etapa de decomposição do biodiesel de milho /rota etanol em ar

Razões de aquecimento (°C. min ⁻¹)	Parâmetros cinéticos	Equações			
		CR	MD	HM	VK
10	n	0,04	0,04	0,30	0,28
	E(kJmol ⁻¹)	82,01	82,28	106,51	97,62
	A(s ⁻¹)	2,65x10 ⁵	3,08x10 ⁵	9,04x10 ⁷	3,33x10 ¹²
	R	1	1	0,9999	1
15	n	0,00	0,01	0,15	0,07
	E(kJmol ⁻¹)	73,86	73,83	94,93	83,81
	A(s ⁻¹)	3,60x10 ⁴	4,44x10 ⁴	5,89x10 ⁶	1,27 x10 ¹¹
	R	0,9999	0,9998	0,99995	1
20	n	0,00	0,01	0,16	0,10
	E (kJmol ⁻¹)	77,34	77,81	99,79	89,95
	A (s ⁻¹)	8,83x10 ⁴	1,08 x10 ⁵	1,6 x10 ⁷	5,14 x10 ¹¹
	R	1	0,99997	0,999955	1

Verificou-se que existe uma boa correlação entre os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos integrais de Coats – Redfern e de Madhusudanan. Isto se deve ao fato deles terem tratamentos matemáticos semelhantes. O mesmo ocorre com os métodos de aproximação de Van Krevelen e de Horowitz-Metzger.

De acordo com a energia de ativação obtida pelo método de Coats-Redfern na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sugere-se a seguinte ordem de energia de ativação: BIODIESEL METÁLICO > BIODIESEL ETÍLICO > ÓLEO DE MILHO

4.8.3 – Efeito da compensação cinética

Para validar os dados cinéticos dinâmicos, foi avaliado o efeito da compensação cinética que se verifica pela existência de uma relação linear entre o logaritmo do fator pré-exponencial ($\ln A$) e a energia de ativação aparente (E_a), variando a razão de aquecimento. Para todas as amostras analisadas verificou-se uma relação linear entre os parâmetros cinéticos, mesmo variando um fator experimental, que foi a razão de aquecimento. Nas Figuras 4.43 - 4.45 encontram-se os gráficos $\ln A$ versus E_a .

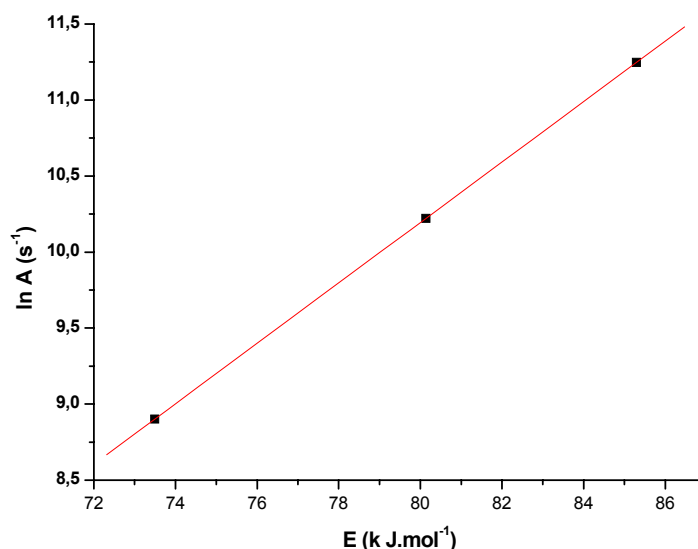


Figura 4.43 – Efeito da compensação cinética para o óleo de milho

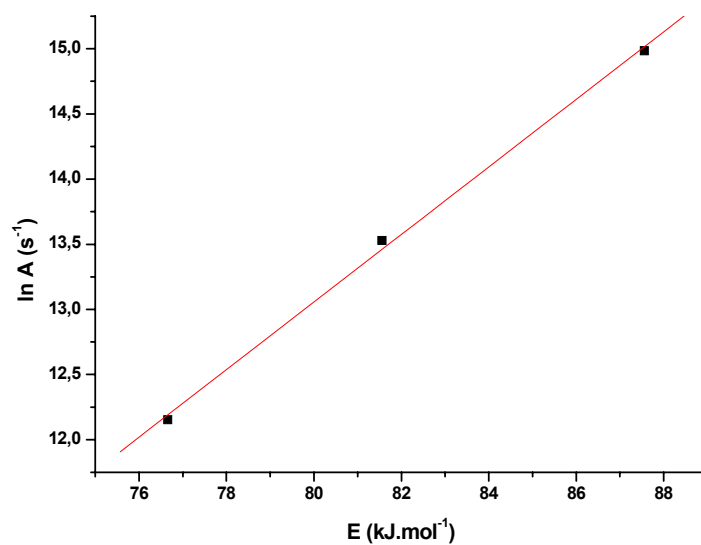


Figura 4.44 – Efeito da compensação cinética para biodiesel de milho, rota metanol

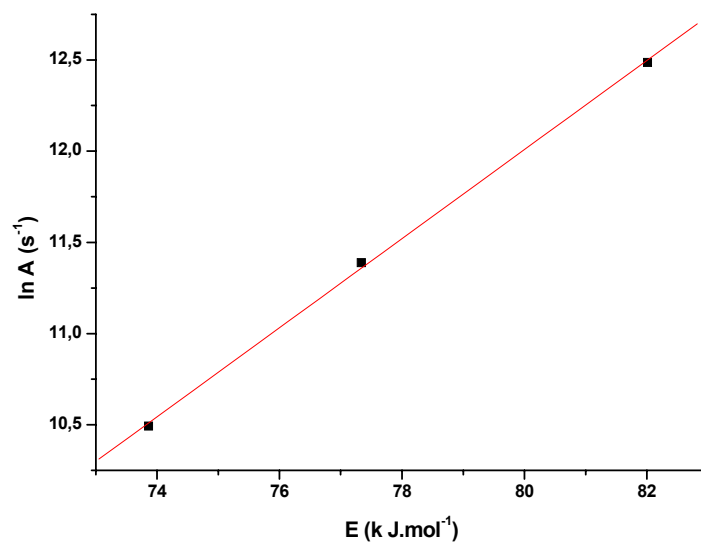


Figura 4.45 – Efeito da compensação cinética para o biodiesel de milho, rota etanol

4.9 – Estudo Reológico

O parâmetro fundamental a ser investigado no estudo reológico é a viscosidade. As propriedades de fluxo são usualmente ilustradas utilizando gráficos da tensão de cisalhamento e da viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

A Figura 4.46 ilustra o comportamento reológico do óleo de milho, observa-se que a viscosidade de um sistema Newtoniano é constante e independente da taxa de cisalhamento na qual é medida, numa dada temperatura.

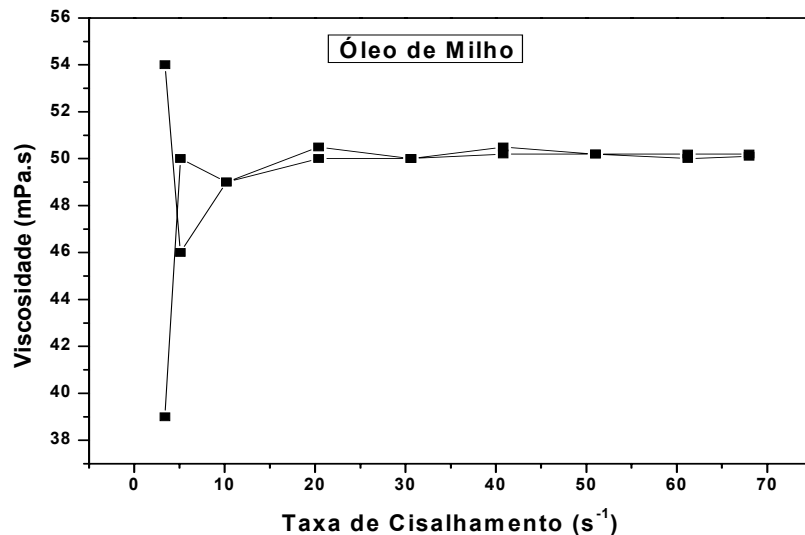


Figura 4.46 – Viscosidade do óleo de milho versus Taxa de Cisalhamento.

A Figura 4.47 ilustra o comportamento reológico do Biodiesel derivado do óleo de milho (rota metílica/etílica).

De acordo com a Figura 4.47, pode-se verificar que o fator predominante do biodiesel, tanto na rota metílica quanto na rota etílica e diesel, é a pseudoplastia. Um sistema pseudoplástico apresenta uma diminuição na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento [NIKUMBH et al, 1991].

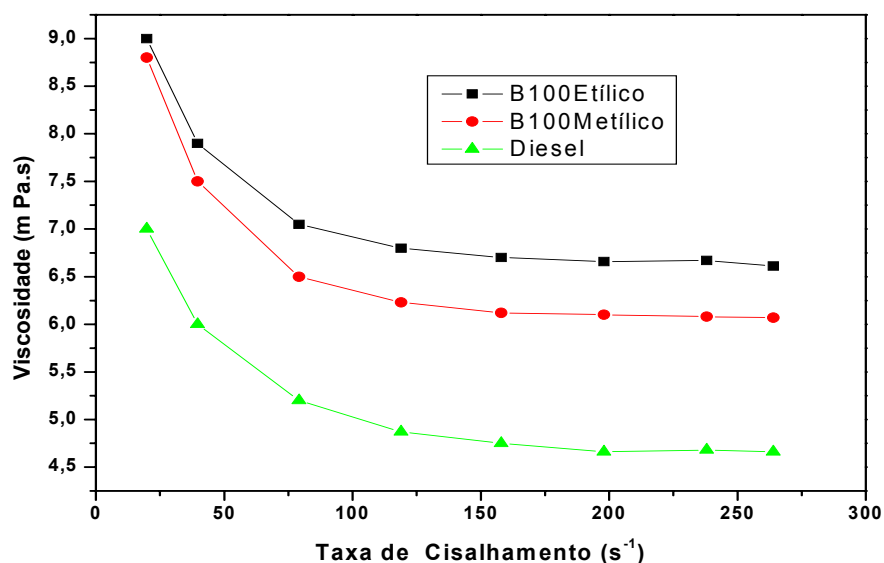


Figura 4.47 – Viscosidade do biodiesel derivado do óleo de milho (rota metílica/etílica) e diesel versus Taxa de Cisalhamento

A viscosidade do óleo de milho antes de sofrer o processo de transesterificação é bastante elevada se comparado com o biodiesel. Após esta etapa de transformação tem-se uma diminuição brusca na viscosidade, e com isso promovendo a obtenção do biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel [DUNN, 2002], [DORADO et al., 2002], e [DORADO et al., 2003], justificando a grande vantagem do processo de transesterificação que é diminuir a viscosidade de um determinado óleo vegetal.

A Figura 4.48 ilustra o comportamento reológico do biodiesel (rota metílica/etílica), misturas e diesel.

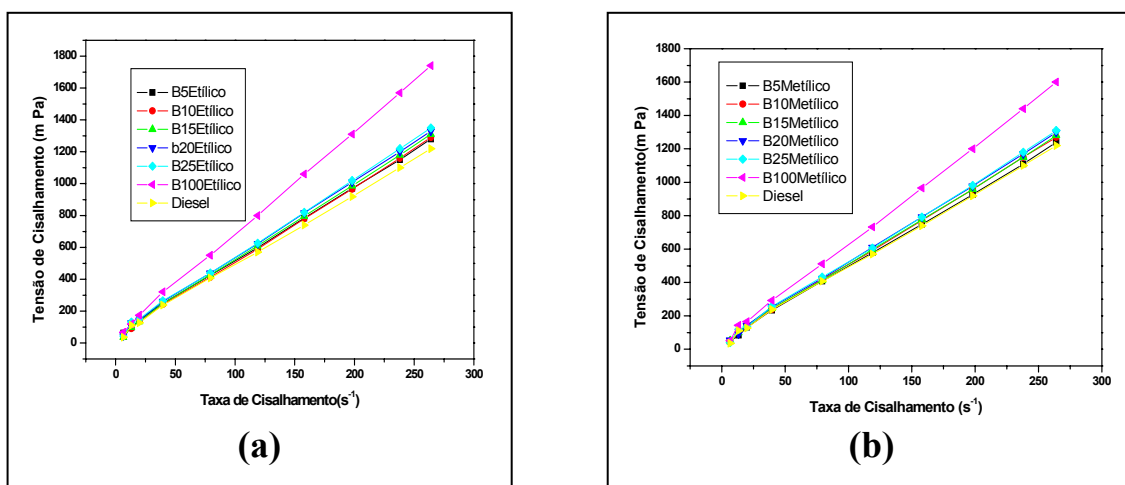


Figura 4.48 – (a) Comportamento reológico do biodiesel de milho (rota metílica), misturas e diesel; (b) Comportamento reológico do biodiesel de milho (rota etílica), misturas e diesel

Com base na Figura 4.48, observa-se que as misturas B5, B10, B15, B20 e B25 e diesel apresentam comportamento reológico semelhante. Percebe-se também que, à medida que o percentual do diesel mineral na mistura aumenta, diminui a viscosidade da mesma. Fato justificado, através da Figura 4.49.

A Figura 4.49 ilustra a variação da viscosidade do Biodiesel derivado do óleo de milho (rota metílica/etílica), misturas e diesel.

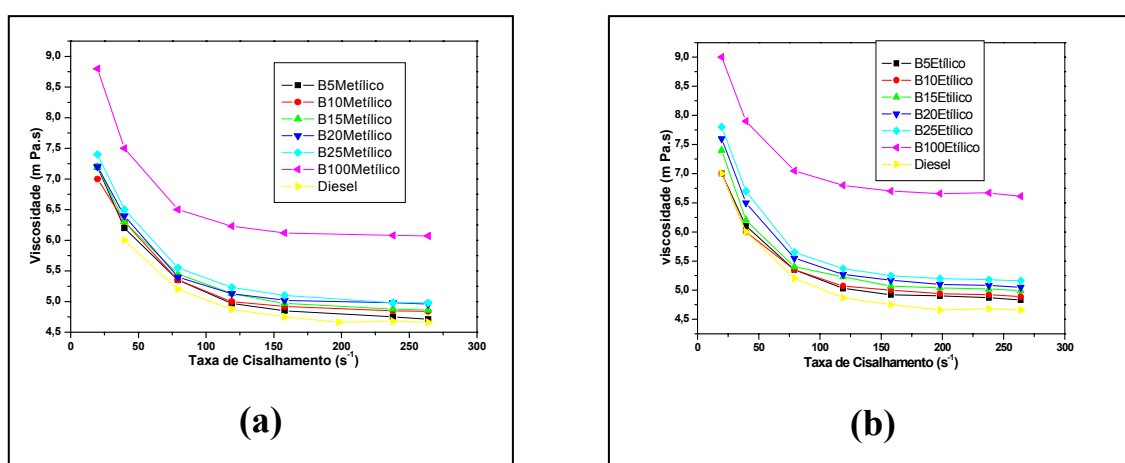


Figura 4.49 – Viscosidade do biodiesel derivado do óleo de milho (a) Rota metílica; (b) Rota etílica.

A Figura 4.50 ilustra a variação da viscosidade do Biodiesel (rota metílica) em função do tempo e temperatura de degradação. As amostras degradadas a 150, 170, 190 e 210 °C com diferentes tempos foram avaliadas.

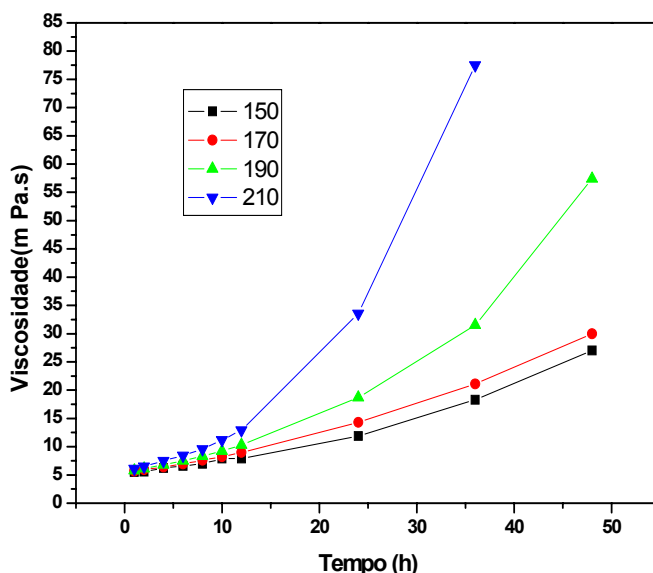


Figura 4.50 – Viscosidade do biodiesel de milho (rota metílica) em função da temperatura de degradação

De acordo com a Figura 4.50, pode-se verificar o aumento da viscosidade, à medida que aumenta a temperatura de degradação (150, 170, 190 e 210 °C),. Percebe-se também pela figura acima, para cada temperatura à medida que aumenta-se o tempo de degradação, ocorre um aumento de viscosidade.

A Figura 4.51 apresenta o comportamento reológico do biodiesel de milho (rota metílica) em função das diferentes condições de degradação.

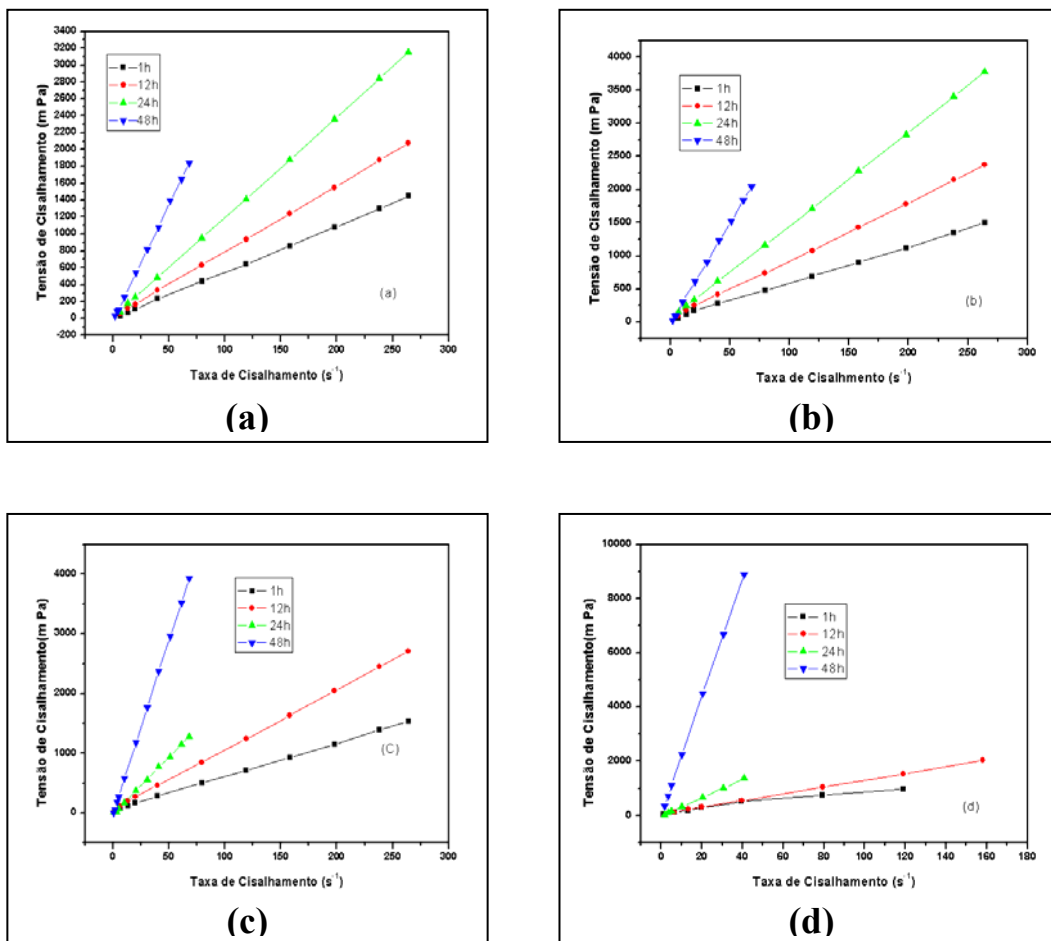


Figura 4.51 – Comportamento reológico do biodiesel de milho (rota metílica) após tratamento térmico a (a) 150°C; (b) 170 °C ; (c)190 °C; (d) 210°C

Verifica-se que após o tratamento a 150 e 170, 190 e 210 °C, em diferentes tempos, apresentam comportamento semelhante, ocorrendo aumento da viscosidade com aumento do tempo de degradação a uma data temperatura, fato justificado através da figura 4.50.

A Figura 4.52 ilustra a variação da viscosidade do biodiesel (rota etílica) em função do tempo e temperatura de degradação.

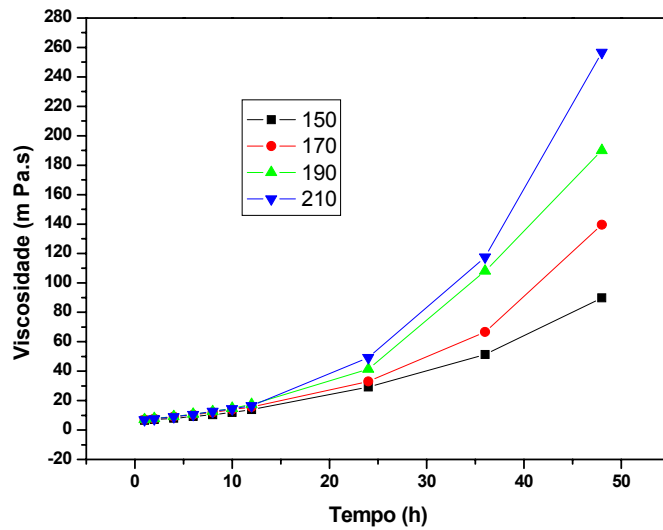


Figura 4.52 – Viscosidade do biodiesel de milho (rota etílica) em função da temperatura de degradação

De acordo com a figura 4.52, pode-se verificar também o aumento da viscosidade, à medida que aumenta a temperatura e o tempo de degradação. Percebe-se que a maior degradação ocorre a 210 °C, acima de 36 horas de aquecimento.

A Figura 4.53 apresenta o comportamento reológico do biodiesel de milho (rota etílica) em função das diferentes condições de degradação.

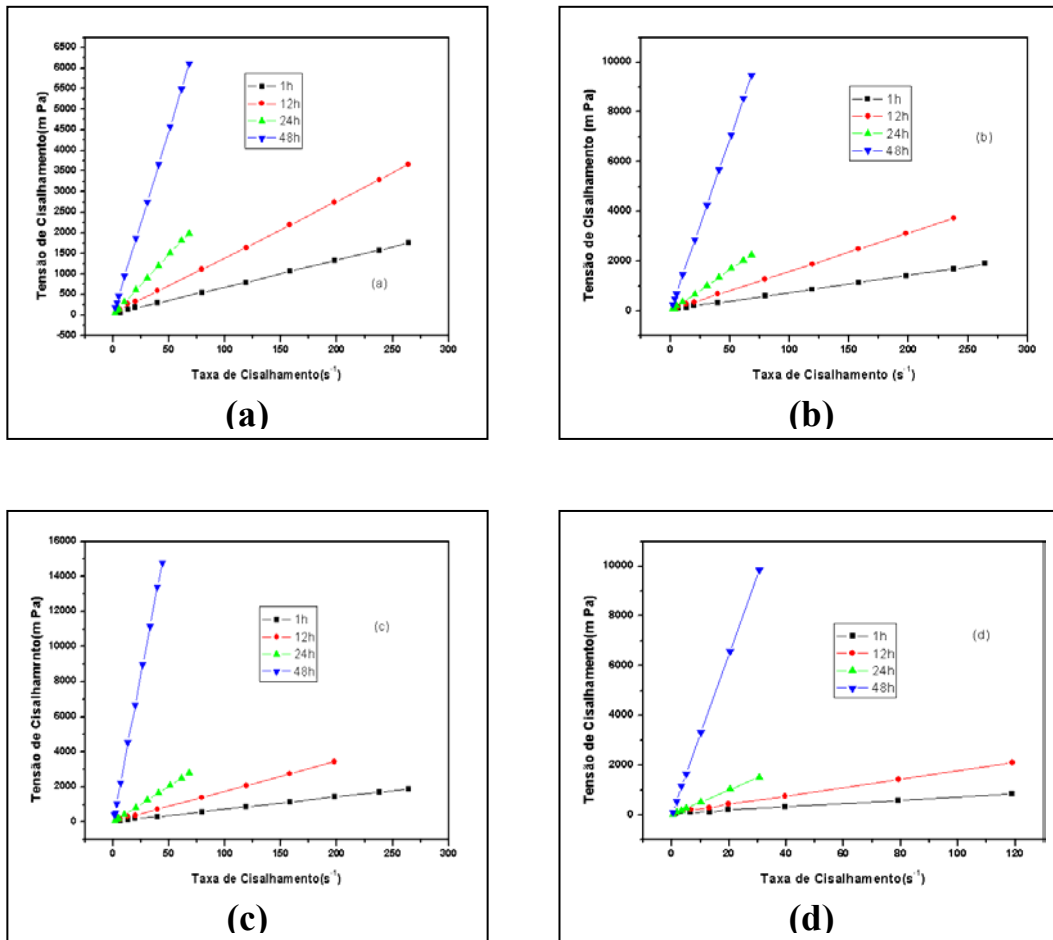


Figura 4.53 – Comportamento reológico do biodiesel de milho (rota etílica) após tratamento térmico a (a) 150°C; (b) 170 °C ; (c)190 °C;(d) 210°C

Com base na Figura 4.53, observa-se um comportamento reológico semelhante para todas as amostras tratadas a 150, 170, 190 e 210 °C em diferentes tempos.

4.9.1 – Determinação do índice de escoamento

O comportamento do biodiesel de milho (rota metanol/etanol), misturas, diesel e óleo de milho, em relação à taxa de cisalhamento foram avaliados a partir da seguinte relação contida na equação:

$$\sigma = k \gamma^m \quad (\text{Eq. 2.17})$$

Aplicando o logaritmo, tem-se:

$$\log \sigma = \log k + m \log \gamma \quad (\text{Eq. 2.18})$$

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 ($m > 1$) dilatantes [SANTOS, 2004b].

Construindo o gráfico de $\log \sigma$ versus $\log \gamma$, calcula-se o valor de m através do coeficiente angular da reta (SANTOS et al., 2004b). As Tabelas 4.18 - 4.20 contêm os resultados de m , que indicam o comportamento reológico do material estudado. Em relação ao comportamento reológico do biodiesel, óleo e diesel observa-se na Figura 4.54 uma relação linear entre o log da tensão de cisalhamento versus o log da taxa cisalhamento, este perfil também pode ser observado para as misturas e amostras degradadas, o que nos permite a utilização da Equação 2.18 para o cálculo do índice de escoamento (Tabela 4.18).

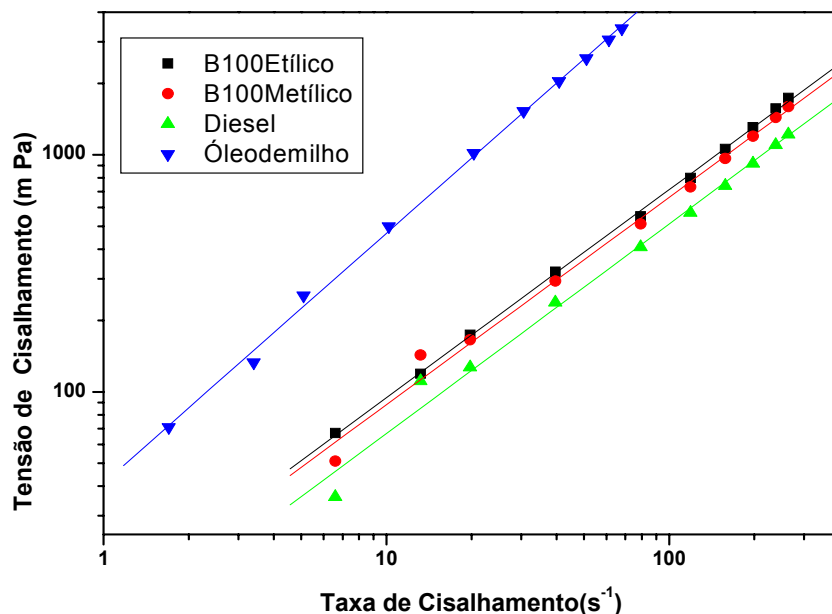


Figura 4.54 – Comportamento reológico do biodiesel derivado do óleo de milho (rota metílica/etílica), óleo de milho e diesel

Tabela 4.18 – Valores de m das diferentes amostras

Amostras		B5	B10	B15	B20	B25	B100	Diesel	Óleo
Valores de m	Rota metílica	0,87	0,87	0,85	0,85	0,88	0,88	-	-
	Rota etílica	0,82	0,88	0,92	0,86	0,86	0,88	-	-
		-	-	-	-	-	-	0,89	1,00

Conforme o que foi visto na Tabela 4.18, percebe-se que todas as amostras apresentaram comportamento pseudoplástico, com exceção do óleo de milho, cujo comportamento foi caracterizado como Newtoniano. Por outro lado, um comportamento pseudoplástico se caracteriza pela diminuição da resistência do material ao escoamento com o aumento da velocidade de cisalhamento, ou seja, a velocidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento.

Tabela 4.19 – Valores de m em diferentes tempos e temperaturas de degradação (metílico).

Tempo de degradação (h)	Temperatura de degradação (°C)			
	150	170	190	210
1	1,05	0,83	0,83	0,86
2	1,08	0,85	0,84	0,87
4	1,03	0,86	0,88	0,84
6	1,05	0,86	0,88	0,87
8	1,02	0,85	0,86	0,88
10	0,99	0,87	0,89	0,86
12	0,98	0,87	0,88	0,89
24	0,98	0,88	1,07	1,11
36	1,22	1,18	1,09	1,04
48	1,09	1,17	1,05	1,01

Tabela 4.20 – Valores de m em diferentes tempos e temperaturas de degradação (etílico)

Tempo de degradação (h)	Temperatura de degradação (°C)			
	150	170	190	210
1	0,88	0,79	0,81	0,86
2	0,86	0,81	0,82	0,83
4	0,87	0,81	0,83	0,88
6	0,89	0,84	0,85	0,88
8	0,86	0,85	0,88	0,89
10	0,89	0,88	0,89	0,90
12	0,91	0,89	0,89	0,88
24	0,95	0,97	0,95	1,04
36	0,94	0,99	0,97	1,06
48	0,97	0,99	1,02	1,24

Todas as amostras de biodiesel que foram degradadas apresentaram comportamento entre newtoniano e pseudoplástico. Por outro lado, tal comportamento irá influenciar as propriedades de um determinado material. Vale salientar a variação na viscosidade, pois a viscosidade varia substancialmente com as mudanças de temperatura, no decorrer das horas de degradação, pois o mesmo é caracterizado com uma mudança de coloração, fato justificado através das mesmas, quando sofreram o processo de degradação no decorrer de 48 horas.

As propriedades fluidodinâmicas de um combustível, importantes no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão (motores diesel), são a viscosidade e a densidade. Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível.

Em relação ao biodiesel e misturas, pode-se verificar que as propriedades fluidodinâmicas do biodiesel aproximam-se das do óleo diesel mineral.

Capítulo 5

Conclusões

5.0 – CONCLUSÕES

- A caracterização físico-química do óleo demonstrou estar apto a obtenção do biodiesel. O biodiesel metílico apresentou melhor rendimento do que o etílico;
- O processo de obtenção de biodiesel promove uma conversão de 97,4% e 97,7% do óleo de milho em ésteres metílicos e etílicos, acima do estabelecido pela norma Européia (96,5%);
- Os espectros no IV indicaram bandas fortes de deformação axial C=O do éster (1744 e 1739 cm^{-1}) metílico e etílico, como também a ausência da banda larga 2500-3300 cm^{-1} indicando baixa umidade;
- Os espectros de RMN ^1H mostraram que a conversão ocorreu de forma bastante eficiente, através da ausência completa dos triglicerídeos e a presença de éster metílico e etílico;
- O óleo de milho permaneceu estável termicamente até 224 °C, o biodiesel metílico até 139 °C e o biodiesel etílico até 125 °C em atmosfera de ar. A temperatura inicial de decomposição do biodiesel foi menor, demonstrando sua maior volatilidade, se aproximando do diesel mineral;
- As misturas biodiesel/diesel mineral apresentaram características próximas às do diesel mineral diminuindo bruscamente o teor de enxofre, mostrando sua eficiência ambiental;

- As curvas TG das amostras degradadas apresentaram maior número de etapas, sugerindo compostos intermediários de oxidação, também sugerido no estudo reológico pelo aumento brusco da viscosidade;
- De acordo com o método de CR temos a seguinte ordem de energia de ativação: biodiesel metílico > biodiesel etílico > óleo de milho;
- O óleo de milho apresentou comportamento reológico Newtoniano, o biodiesel metílico, etílico e diesel foram pseudoplásticos;
- O biodiesel metílico e etílico estão de acordo com as normas estabelecidas pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

Capítulo 6

Referências

6.0 – REFERÊNCIAS

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

AGARWAL, A. K. & DAS, L. M.; *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power - T. ASME*, 132 (2): 440 – 447, 2001.

AGRAWAL, R. K.; *Journal of Thermal Analysis*, 31: 73, 1986.

A.O.C.S; American Oil Chemists Society: Official and Tentative Methods 3^a ed., Chicago, Vol. 1: 1985.

AKAHIRA; *Sci. Pop. Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokyo, 9: 165, 1928.

BAGLEY, S. T.; GRATZ, L. D.; JOHNSON, J. H.; MCDONALD, J. F.; *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1183, 1998.

BLAYO, A.; GANDINI, A. & NEST, J. L.; *Industrial Crops and Products* 14: 155 -167, 2001.

BERGER, K.G.; *The practice of frying. Porim Technol.*, 9(5): 26, 1984.

BLAZEJOWSKI, J.; SZYCHLINSKI, J. & WINDOUPSKA, K.; *Thermochimica Acta*, 46: 147, 1981.

BORCHARDT, H. J. & DANIELS, F.; *Journal American Oil Chemists Society.*, 1957.

BRADLEY, W. S. & WENDLANDT, W. W.; *Analytical Chemistry*, 43: 223, 1971.

BRASIL. Ministério da Saúde. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Resolução Número 04/88. In: *ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTAÇÃO*. Compêndio da legislação de alimentos. São Paulo: ABIA, v.1: 326, 2001.

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

BROWN, M. E.; *Introduction to Thermal Analysis – Techniques and Applications*, 1^a edition, Chapman and Hall, London, 1988.

- CAMMENGA, H. K. & EPPLER, M. A.; *Chemical Int., Ed. Engl.*, 34: 1171, 1995.
- CARRASCO, F.; *Thermochimica Acta*, 287: 115, 1996.
- CARROLL, 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*, 5ª Edição- Editora da Unicamp, Campinas – SP, 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.
- CRIADO, J. M.; GONZALEZ, M.; ORTEGA, A. & REAL, C.; *Journal of Thermal Analysis*, 29 (2): 243, 1984.
- DOLLIMORE, D.; GAMLEN, G. A. & TAYLOR, T. J.; *Thermochimica Acta*, 75: 59, 1984.
- DOLLIMORE, D.; HEAL, G. R. & KRUPAY, B. W.; *Thermochimica Acta*, 24: 293, 1978.
- DORADO, M. P.; ARNAL, J. M.; GOMES, J.; GIL, A. & LOPES, F. J.; *Trans. ASAE*, 45: 519, 2002.
- DORADO, M.P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GÓMEZ, J. & JIMÉNEZ, F. J. L.; *Energy Fuels*, 17: 1560, 2003.
- DOYLE, C. D.; *Journal Appl. Polym. Sci.*, 5: 285, 1961.
- DUNN, D. O.; *Journal American Oil Chemists society*, 79: 915, 2002.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E. & RAMIRO, M. J.; *Ind. Eng. Chemistry Res.*, 38: 2927, 1999.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J. & TEJEDOR, A.; *Energy Fuels*., 16: 443, 2002.

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): 19-23, 2005.

FERRILLO, R. G. & GRANZOW, A.; *Journal Thermal of Analysis*, 29: 1237, 1984.

FEVRE, A. & MURAT, M. J.; *Journal Thermal of Analysis*, 7: 429, 1975.

FLYNN, J. H. & WALL, L. A.; *Journal Research National Bureau of Standards*, 70A (6): 487, 1966.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H. & MOUNTS, T. L.; *Journal American Oil Chemists Society*, 61(10): 1638-1643, 1984

FREEMAN, E. S. & CARROLL, B.; *Journal Physical Chemistry*, 62: 394, 1958.

GOLDEMBERG, J.; *A modernização do uso da biomassa e conseqüente inserção do biodiesel na matriz energética brasileira*. 1º Congresso Internacional de Biodiesel, Centro Nacional de Convenções, Ribeirão Preto – SP, 14 a 16 de abril de 2003.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L. & MCCORMICK, R. L.; *Energy Fuels*, 15 (5): 1207, 2001.

HATEKEAMA, T.; QUINN, F. X.; *Thermal analysis*, John Willey & Sons, Japan, 1994.

HOROWITZ, H. H. & METZGER, R.; *Analytical Chemistry*, 35 (10): 1964, 1963.

IONASHIRO, M. & GIOLITO, I.; *Cerâmica*, 26 (121): 17, 1980.

LUCENA, M. C. C.; SOARES, S. A. & SOARES, J. B.; Efeito da adição de SBS nas propriedades Químicas e Reológicas de Asfalto Oriundo de Petróleo Brasileiro. In: anais do 2º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro: 2003 CD.

LUE, Y. F.; YEH, Y. Y.; WU, C. H.; *Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 36: 845, 2001.

MACKENZIE, R. C.; *Thermochimica Acta*, 28: 1, 1974.

MACKENZIE, R. C.; *Thermochimica Acta*, 92: 3, 1984.

MADHUSUDANAN, P. M.; KRISHMAN, K. & NINAN, K. N., *Thermochimica Acta* 221, 13 (1963).

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

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

NOUREDDINI, H.; HARKEY, D. & MEDIKONDURU, V. A.; *Journal of the American Oil Chemists society*, 75: 1775, 1998.

NYE, M. J.; WILLIAMSON T. W.; DESHPANES, E.; SCHRADER J. H.; SNIVELY, W. H.; YURKEWIC, T. P. & FRENCH, C. L.; *Journal of the American Oil Chemists Society*, 60 (8): 1598-1601, 1983.

OZAWA, T.; *Bull. Chemistry Society, Japan*, 38: 1881, 1965.

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

PYSIAK, J. & SABALSKI, B.; *Journal of Thermal Analysis*, 17: 285, 1979.

PYSIAK, J. & PACEWSKA, B.; *Thermochimica Acta*, 29 (5): 879, 1984.

REICH, L.; *Inorg. Nucl. Chem.*, 28: 1329, 1966.

ROOSI, L. F. & COSTA NETO, P. R. – *Utilização de biodiesel de óleo de fritura em motores de combustão interna. Estudo de caso: Transporte coletivo na Cidade de Curitiba ABCM – VII ENCIT – RJ, Brasil, nov.1998.*

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.

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

SHARP, J. H. & WENTWORTH, S. A.; *Analytical Chemistry*, 41: 2060, 1968.

SHUCHRDT, U.; SERCHELI, R. & VARGAS, M.; *Journal Brazilian Chemists Society*, 9: 190, 1998.

SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6 ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2000.

SIMMONS, E. L. & WENDLANDT, W. W.; *Thermochimica Acta*, 3: 498, 1972.

STRECKER, L. R.; MAZA, A. WINNIE, G.F. Corn oil: composition, processing and utilization. In: erickson, d.r. (ed.). world conference proceeding edible fats and oils processing: basic principles and modern practices. Champaign: AOAC, 309-323, 1990.

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

TANAKA, H.; OHSHIMA, S. C. & NEGITA, H.; *Thermochimica Acta*, 53: 387, 1982.

TAYLOR, C. F.; *Análise dos motores de combustão interna*. São Paulo, SP, Edit. Edgard Blücher Ltda., 1971.

TORRES, E. A. – *Avaliação de um motor ciclo diesel operando com óleo de dendê para suprimento energético em comunidades rurais*. 3º Encontro de Energia no meio Rural, centro de convenções UNICAMP, Campinas-SP, 6p. 12 a 15 de setembro de 2000.

VAN KREVELEN, W. C.; VAN HEREDEN & HUTJENS; *Fuel*, 30: 253, 1951.

VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U. & SERCHELI, R.; *Journal Brazilian Chemists Society*, 9(1): 199-210, 1998.

VASCONCELLOS, G. F.; *Biomassa-A eterna energia do futuro*. Ed. SENAC, São Paulo, série Ponto Futuro: 9): 2002.

XHIAN-QUAN, S.; *Journal of Food Engineering*, 30: 147-154, 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.

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

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

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

ZANIER, A.; JACKIE, H. W.; *Thermochimica Acta*, 287: 203, 1996.

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

ZSAKÓ, J.; *Journal of Thermal Analysis*, 46: 1845, 1996.

<http://www.tecbio.com.br/downloads/LIVRO%20Biodiesel.pdf>, acesso: 30 de Março de 2004.

<http://www.faespsenar.com.br>, acesso: 25 de Setembro de 2005

<http://www.ecoviagem.com.br>, acesso: 20 de agosto de 2005.

<http://www.anp.gov.br/Petro/legis> - qualidade, acesso: 25 de agosto de 2005.

<http://www.ibge.gov.br>. Acesso: 16 de janeiro de 2006.