UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LEVI EZEQUIEL DE OLIVEIRA

Avaliação dos parâmetros térmicos e calorimétricos das matérias-primas lipídicas e dos respectivos biodieseis produzidos

Lorena-SP

2015

LEVI EZEQUIEL DE OLIVEIRA

Avaliação dos parâmetros térmicos e calorimétricos das matérias-primas lipídicas e dos respectivos biodieseis produzidos

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para Obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na área de Conversão de Biomassa.

Orientadora: Prof. Dra. Maria Lucia Caetano Pinto da Silva

Edição reimpressa e corrigida

Lorena-SP

2015

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Oliveira, Levi Ezequiel

Avaliação dos parâmetros térmicos e calorimétricos das matérias-primas lipídicas e dos respectivos biodieseis produzidos / Levi Ezequiel Oliveira; orientadora Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva - ed. reimp., corr. - Lorena, 2015.
210 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2015
Orientadora: Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva

1. Análise térmica. 2. Calorimetria. 3. Biodiesel. 4. Matéria-prima. I. Título. II. da Silva, Maria Lúcia Caetano Pinto, orient.

Dedicatória

*Às minhas avós Paulo e Ivone que sempre foram exemplos e me deram muito
carinho.*

*Às meus pais Celso e Elena por se dedicarem e estarem ao meu lado em
todos os momentos.*

Ào meu irmão Eric que sempre foi um grande companheiro e amigo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Celso de Oliveira e Elena Josefa de Oliveira pela dedicação, atenção e apoio que me deram nesses anos todos.

Ao meu irmão Eric Daniel de Oliveira que junto com meu pai sempre me apoiaram nos momentos difíceis da Pós-Graduação.

Aos colegas de laboratório que me apoiaram nesse projeto que começou com a Karen, Mateus e Vítor. Agradeço também a estagiária Ana Clara que me ajudou nas análises. Todos fizeram um trabalho de excelência.

Ao Lenadro Maschio por ser uma das peças chaves para o desenvolvimento dos trabalhos.

A professora Jayne que nos ajudou com algumas análises importantes para o desenvolvimento e prosseguimento da pesquisa.

A professora Patrícia Da Rós que me deu total atenção e nos ajudou na pesquisa.

A professora Bernardete que também nos ajudou em alguns momentos dessa pesquisa.

Ao professor Fernando que também nos ajudou em alguns momentos da pesquisa.

A Sara Aparecida que sempre nos ajudou imensamente nessa pesquisa.

A professora Heizir que gentilmente abriu as portas de seu laboratório para que muitos procedimentos importantes fossem realizados nessa pesquisa.

Agradeço imensamente à minha Orientadora Professora Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva que desde 2008 esteve de braços abertos e em todos os momentos me deu um suporte imenso. Nos momentos difíceis ela me ouvia e conversava comigo e a considero como uma amiga para toda a minha vida.

RESUMO

Oliveira, L. E. **Avaliação dos parâmetros térmicos e calorimétricos das matérias-primas lipídicas e dos respectivos biodieseis produzidos**. 2014. 210 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2014.

O Brasil destaca-se em relação ao uso de fontes renováveis de energia com 41 % da matriz energética (biomassa e hidráulica) contra apenas 13% da média mundial. Desta forma, o país tem uma excelente oportunidade para desenvolver e aperfeiçoar novas matrizes energéticas associadas à produção de combustíveis através de fontes renováveis e que emitam baixa quantidade de dióxido de carbono um dos principais responsáveis pelo efeito estufa. No Brasil, a utilização do biodiesel se torna ainda mais relevante uma vez que a matriz do transporte brasileiro é predominantemente rodoviária (58%) na frente do ferroviário que vem em seguida com apenas 25%. Ainda vale destacar a enorme frota de caminhões no Brasil. Dentre os combustíveis mais consumidos destaca-se o diesel 39%, na frente da gasolina utilizada pelos automóveis com apenas 15% em relação ao consumo total de todos os combustíveis líquidos utilizados no Brasil. Portanto, torna-se estratégico para o país investir em programas de incentivo na produção, bem como em pesquisas para o desenvolvimento de processos de menor custo para a produção do biodiesel. O principal objetivo desse trabalho é avaliar parâmetros importantes de diferentes matérias-primas lipídicas e biodieseis, analisando a estabilidade térmica e oxidativa, poder calorífico e número de cetano. Todos esses parâmetros visam estudar a qualidade de diferentes biodieseis que poderão ser utilizados em motores do ciclo Diesel. Para análise da estabilidade térmica e oxidativa foram utilizadas as técnicas termoanalíticas termogravimetria (TGA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) que são técnicas que trazem resultados bastante precisos e necessitam de pouca quantidade de amostra. Para o estudo do poder calorífico foi utilizada a calorimetria de combustão e para o estudo do número de cetano através de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier. Verificou-se que as composições de diferentes ácidos graxos constituintes da matéria-prima influenciam nessas propriedades. O óleo de babaçu se mostrou ser a melhor matéria-prima apresentando melhor estabilidade oxidativa e com menor gasto energético para produção de biodiesel por craqueamento térmico devido a grandes quantidades de ácidos graxos de cadeias curtas. O biodiesel de Tilápia etílico seguido do biodiesel de soja etílico apresentou as melhores estabilidades termo-oxidativa, índice de cetano e poder calorífico devido à grande quantidade de ésteres etílicos de cadeias longas. O estudo de blendas de biodiesel com diesel mineral mostrou que quanto maior a quantidade de biodiesel na blenda melhor a estabilidade térmica, número de cetano e índice de cetano. Porém, essa tendência se inverte em relação ao poder calorífico que diminui com a adição de biodiesel na blenda.

Palavras chave: Análise térmica. Calorimetria. Biodiesel. Matéria-prima.

ABSTRACT

Oliveira, L. E. **Evaluation of thermal and calorimetric parameters of lipid raw materials and their biodiesels produced.** 2014. 210 p. Thesis (Doctor of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena. 2014.

The Brazil walks to be an example regarding the use of renewable energy sources to 41% of energy sources (biomass and hydro) only 13% of the world average. Thus, the country has an excellent opportunity to develop and refine new energy matrices associated with the production of fuels from renewable sources that emit low amounts of carbon dioxide a major greenhouse. In Brazil, the use of biodiesel becomes even more relevant since the matrix of the Brazilian road transport is predominantly (58%) in superior of the railway's next with only 25%. Yet it is worth noting the huge fleet of trucks in Brazil. Among the most consumed fuel highlights the diesel 39%, ahead of the gasoline used by cars with only 15% in the total consumption of all liquid fuels used in Brazil. Therefore, is strategic for the countries invest in incentive programs in production as well as in research for the development of lower-cost processes for the production of biodiesel. The main objective of this work is to evaluate important parameters of different raw materials and lipid biodiesels, analyzing thermal and oxidative stability, calorific value and cetane number. All these parameters are aimed at studying the quality of different biodiesels that could be used in Diesel cycle engines. To analyze the thermal and oxidative stability, the thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques that is bringing quite accurate results and requires little amount of sample was used. To study the calorific value and combustion calorimetry for the study of cetane number by Fourier transform spectrometer was used. It has been found that the compositions of different constituent fatty acids of the raw material influence these properties. The babassu oil proved to be the best raw material showing better oxidative stability and lower energy consumption for biodiesel production by thermal cracking by having large amounts of short chain fatty acids. Biodiesel Tilapia followed by ethyl biodiesel ethyl soybeans had the best thermo-oxidative stability, cetane number and calorific value due to the large amount of ethyl esters of long chains. The study of blends of biodiesel with mineral diesel fuel showed that the greater the amount of biodiesel in the blend better thermal stability, cetane number and cetane index. However, this trend is reversed in relation to the calorific value only decreases with the addition of biodiesel in the blend.

Keywords: Thermal analysis. Calorimetric analysis. Biodiesel. Raw material.

Lista de Figuras

Figura 1. Participação das diferentes fontes de energia e cenário para 2100.....	19
Figura 2. Concentração de CO ₂ na atmosfera. Monitorados pela estação Siple e Mauna. .	20
Figura 3. Redução potencial em emissões de biocombustíveis..	20
Figura 4. Oferta interna de energia no Brasil em 2010 .	21
Figura 5. Matriz de Transportes do Brasil	23
Figura 6. Estrutura do consumo de derivados de petróleo no Brasil	23
Figura 7. Estrutura molecular do triglicerídeo	28
Figura 8. Molécula representativa dos (a) ácido palmítico (C16:0); (b) ácido esteárico (C18:0); ácido oleico (C18:2), linoleico (C18:2) e ácido linolênico (C18:3).	29
Figura 9. Mecanismo de auto-oxidação	32
Figura 10. Reação de transesterificação com etanol.	35
Figura 11. Formação indesejada de sabão dos ácidos graxos livres (AGL)	36
Figura 12. Região entre 4,35 a 4,05 ppm dos espectros simulados de RMN ¹ H dos triglicerídeo, diglicerídeo, monoglicerídeo e éteres etílicos.....	37
Figura 13. As quatro etapas do funcionamento de um motor a diesel	45
Figura 14. Ciclo Diesel (4 tempos)	46
Figura 15. Separação do óleo visceral de Tilápia.....	54
Figura 16. Microalga <i>Nannocloropsis oculata</i>	60
Figura 17. Desdobramento dos picos de ressonância	63
Figura 18. Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio metilênicos do grupo etoxílico dos ésteres etílicos.	64
Figura 19. Termobalança.....	65
Figura 20. Entalpia total de ativação a partir da curva TGA em nitrogênio.	67
Figura 21. Forno do DSC com a amostra e referência.	70
Figura 22. Temperatura de início de oxidação (Onset Oxidation Temperature-OOT) (Fonte: ASTM E2009-08).	71
Figura 23. Esquema do aparelho IROX DIESEL	73
Figura 24. Espectro ¹ H RMN do óleo de canola.	75

Figura 25. Espectro ^1H RMN do biodiesel de canola etílico.....	76
Figura 26. Espectro ^1H RMN do biodiesel de canola metílico.....	76
Figura 27. Espectro ^1H RMN do óleo visceral de Tilápia.....	79
Figura 28. Espectro ^1H RMN do biodiesel etílico de óleo visceral de Tilápia.	80
Figura 29. Espectro ^1H RMN do biodiesel metílico de óleo visceral de Tilápia.	81
Figura 30. Curvas TGA dos seis diferentes ácidos graxos estudados.....	82
Figura 31. Curva DSC do ácido láurico (C12:0).....	85
Figura 32. Curva DSC do ácido mirístico (C14:0).....	86
Figura 33. Curva DSC do ácido palmítico (C16:0).....	87
Figura 34. Curva DSC do ácido esteárico (C18:0).....	88
Figura 35. Curva do ácido oleico (C18:1).....	89
Figura 36. Curva do ácido linoleico (nitrogênio).....	90
Figura 37. Poder calorífico dos ácidos graxos estudados.....	94
Figura 38. Curva TGA/DTG do óleo de andiroba (nitrogênio).....	95
Figura 39. Curva TGA/DTG do óleo de crambe (nitrogênio).....	95
Figura 40. Curva TGA/DTG do óleo de pinhão manso (nitrogênio).....	96
Figura 41. Curva TGA/DTG do óleo de palma (nitrogênio).....	96
Figura 42. Curva TGA/DTG do óleo de babaçu (nitrogênio).....	97
Figura 43. Curva TGA/DTG do óleo de soja (nitrogênio).....	97
Figura 44. Curva TGA/DTG do sebo bovino (nitrogênio).....	98
Figura 45. Curva TGA/DTG do óleo visceral de Tilápia (nitrogênio).....	98
Figura 46. Curva TGA/DTG da microalga <i>Nannocloropsis oculata</i> (nitrogênio).....	99
Figura 47. Curva TGA/DTG óleo extraído da <i>Nannocloropsis oculata</i> (nitrogênio).....	99
Figura 48. Curva TGA/DTG do resíduo de extração do óleo microalgal (nitrogênio)....	100
Figura 49. Curva DSC do óleo de babaçu.....	108
Figura 50. Curva DSC do óleo de palma.....	108
Figura 51. Curva DSC do óleo de Crambe.....	109
Figura 52. Curva DSC do óleo de pinhão manso.....	109
Figura 53. Curva DSC do óleo visceral de Tilápia.....	110
Figura 54. Curva DSC do óleo de andiroba.....	110
Figura 55. Curva DSC do óleo de soja.....	111
Figura 56. Curva TGA/DTG dos palmitato de etila (ar sintético).....	113

Figura 57. Curva TGA/DTG do estearato de etila (ar sintético).....	114
Figura 58. Curva TGA/DTG dos oleato de etila (ar sintético).....	114
Figura 59. Curva TGA/DTG dos linoleato de etila (ar sintético).....	115
Figura 60. Curva TGA/DTG do diesel mineral (ar sintético).	118
Figura 61. Curva TGA/DTG do biodiesel de pinhão manso etílico (ar sintético).	119
Figura 62. Curva TGA/DTG do biodiesel de andiroba etílico (ar sintético).....	119
Figura 63. Curva TGA/DTG do biodiesel de sebo bovino etílico (ar sintético).	120
Figura 64. Curva TGA/DTG do biodiesel de palma etílico (ar sintético).....	120
Figura 65. Curva TGA/DTG do biodiesel de crambe etílico (ar sintético).....	121
Figura 66. Curva TGA/DTG do biodiesel de Tilápia metílico (ar sintético).	121
Figura 67. Curva TGA/DTG do biodiesel de Tilápia etílico (ar sintético).	122
Figura 68. Curva TGA/DTG do biodiesel de canola metílico (ar sintético).	122
Figura 69. Curva TGA/DTG do biodiesel de canola etílico (ar sintético).	123
Figura 70. Curva TGA/DTG do biodiesel de babaçu etílico (ar sintético).	123
Figura 71. Curva TGA/DTG do biodiesel de soja etílico (ar sintético).	124
Figura 72. Curvas TGA das blendas de soja B5, B10, B15, B20 e B30.	128
Figura 73. Número de cetano e poder calorífico das blendas de soja e do diesel mineral.	136
Figura 74. Relação entre o número de cetano e parâmetro de volatilidade T90 das blendas do biodiesel de soja.	137
Figura 75. Relação entre a densidade das blendas de soja e diesel mineral a 30 °C e número de cetano.....	137

Lista de Tabela

Tabela 1- Regiões produtoras de matéria-prima para produção de biodiesel	24
Tabela 2- Produção, demanda compulsória e capacidade nominal de biodiesel.	25
Tabela 3- Ácidos graxos majoritários constituintes de óleos e gorduras.....	31
Tabela 4- Propriedades do diesel e biodiesel de soja.....	46
Tabela 5- Pureza dos ácidos graxo estudados.....	53
Tabela 6- Pureza dos ésteres etílicos estudados.....	53
Tabela 7- Matérias-primas para a produção de biodiesel.	54
Tabela 8- Composição dos lipídeos estudados.	54
Tabela 9- Caracterização das matérias-primas lipídicas.....	55
Tabela 10- Meio de cultivo da microalga <i>Nannocloropsis oculata</i>	61
Tabela 11- Propriedades físico-químicas dos biodieseis etílicos fornecidos.....	63
Tabela 12- Composição de ácidos graxos do óleo visceral de Tilápia.	64
Tabela 13- Termogravimetria (TGA) em nitrogênio das matérias-primas e biodiseis.....	68
Tabela 14- Termogravimetria (TGA) das matérias-primas e biodiseis em ar sintético.....	70
Tabela 15- Caracterização do óleo de Tilápia e soja.	79
Tabela 16- Viscosidade cinemática e dinâmica do óleo visceral de Tilápia.....	83
Tabela 17- Densidade, viscosidade cinemática e dinâmica dos biodieseis metílico e etílico.	84
Tabela 18- Dados das curvas TGA dos ácidos graxos em atmosfera de nitrogênio com a porcentagem de perda de massa (Δm), e intervalo de temperatura (ΔT).	86
Tabela 19- Parametros cinéticos e termodinâmicos da degradação térmica dos ácidos graxos obtidos por TGA em atmosfera de nitrogênio.....	87
Tabela 20- Dados da curva DSC dos ácidos graxos estudados em atmosfera de nitrogênio e ar sintético com o intervalo de cada reação (ΔT), valor da entalpia de reação (ΔH) e o evento que ocorre.....	94
Tabela 21- Poder Calorífico dos ácidos graxos estudados.....	96
Tabela 22- Dados das curvas TGA/DTG dos óleos em atmosfera de nitrogênio, com a porcentagem de perda de massa (Δm), maior velocidade de perda de massa (dm), e intervalo de temperatura (ΔT) delimitado pelo Tonset e Tendset.	104
Tabela 23- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos das matérias-primas em nitrogênio.	106
Tabela 24- OOT ($^{\circ}C$) e entalpia total de combustão ($J\ g^{-1}$).	115
Tabela 25- Poder calorífico dos óleos estudados.....	115

Tabela 26- Dados das curvas TG/DTG dos ésteres em atmosfera de ar sintético, com a porcentagem de perda de massa (Δm), maior velocidade de perda de massa (dm), e intervalo de temperatura (ΔT).	119
Tabela 27- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos ésteres etílicos em ar sintético. .	120
Tabela 28- Poder calorífico dos ésteres etílicos estudados.	121
Tabela 29- Dados das curvas TGA/DTG dos biodieseis em atmosfera de ar sintético, com a porcentagem de perda de massa (Δm), maior velocidade de perda de massa (dm) e intervalo de temperatura Tonset e Tendset (ΔT).	129
Tabela 30- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos biodieseis e diesel mineral em ar sintético.	131
Tabela 31- Dados das curvas TG/DTG das blendas de biodiesel de soja em atmosfera de ar sintético, com a porcentagem de perda de massa (Δm), maior velocidade de perda de massa (dm), temperatura de início de degradação (Tonset) e intervalo de temperatura (ΔT).	133
Tabela 32- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos das blendas de biodieseis de soja etílico e diesel mineral em ar sintético.	134
Tabela 33- Resultados do poder calorífico dos biodieseis estudados.	135
Tabela 34- Poder calorífico das blendas de soja e do diesel mineral.	136
Tabela 35- Poder calorífico das blendas de babaçu e do diesel mineral.	136
Tabela 36- Poder calorífico das blendas de canola metílico e etílico.	137
Tabela 37- Poder calorífico das blendas de Tilápia metílico e etílico.	137
Tabela 38- Índice de cetano, número de cetano e parâmetros de destilação (T90, T95) das blendas de biodiesel de soja.	138

LISTA DE SIGLAS

AGS	Ácidos graxos saturados
AGI	Ácidos graxos insaturados
AGL	Ácidos graxos livres
IA	Índice de acidez
II	Índice de iodo
IS	Índice de saponificação
IP	Índice de peróxido
TGA	Termogravimetria
CR	Metodologia Coats-Redfern
VK	Metodologia Van-Krevelen
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
OOT	Temperatura de início de oxidação
NC	Número de cetano
IC	Índice de cetano

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Energia de ativação
A	Fator pré-Exponencial
n	Ordem da reação
r	Correlação linear
$\Delta H^\ddagger$	Entalpia de ativação
$\Delta S^\ddagger$	Entropia de ativação
$\Delta H^\ddagger$	Energia Gibbs de ativação
ΔH_C	Entalpia de combustão
ΔH_{AO}	Entalpia de auto-oxidação
ΔH_f	Entalpia de fusão
ΔH_v	Entalpia de volatilização

SUMÁRIO

1. Introdução	19
2. Objetivos	277
3. Revisão Bibliográfica.....	29
3.1. Matéria-prima para produção de biodiesel: Óleos vegetais e gordura animal	29
3.2. Estabilidade oxidativa dos óleos vegetais e gorduras	31
3.3.2. Rendimento da reação de transesterificação	37
3.3.3. Obtenção de biodiesel por craqueamento térmico de óleos vegetais	40
3.3.4. Tipos de matérias-primas relacionado a produção de biodiesel.....	41
3.3.4.1. Biodiesel de Segunda Geração	41
3.3.4.1.1. Biodiesel obtido por transesterificação oriundo de Gordura Animal	41
3.3.4.1.2. Bio-óleo obtido por craqueamento térmico de resíduos	42
3.3.4.2. Biodiesel de Terceira Geração	43
3.3.5. Propriedades físico-químicas dos biodieseis.....	43
3.3.5.1. Número de cetano do biodiesel.....	44
3.3.5.2. Índice de Cetano.....	45
3.3.5.3. Parâmetros de Destilação T90 e T95	45
3.3.5.4. Poder Calorífico do biodiesel	46
3.4. Desempenho do motor a Diesel em relação a estabilidade térmica, numero de cetano e poder calorífico.	47
3.5. Estabilidade dos óleos vegetais, gordura e biodiesel	49
3.5.1. Estabilidade térmica por cinética da degradação térmica utilizando Curvas TGA ...	49
4. Materiais e Métodos	53
4.1. Amostras	53
4.1.1. Ácidos graxos (componentes das matéria-primas do biodiesel).....	53
4.1.2. Ésteres etílicos (componentes do biodiesel).....	53
4.1.3. Matérias-primas	54
4.1.3.1. Matérias-primas cedidas pelo Laboratório de Biocatálise	54
4.1.3.2. Obtenção e caracterização do óleo visceral de Tilápia (2ª Geração)	55
4.1.3.3. Obtenção do óleo microalgal da <i>Nannocloropsis oculata</i> (3º Geração)	61
4.1.4. Biodieseis	62
4.1.4.1. Biodieseis cedidos pelo Laboratório de Biocatálise	62
4.1.4.2. Biodiesel de canola metílico.....	63
4.1.4.3. Biodiesel de canola etílico	64
4.1.4.4. Biodiesel de óleo visceral de Tilápia metílico.....	64
4.1.4.5. Biodiesel de óleo visceral de Tilápia etílico	65
4.2. Equipamentos.....	65
4.2.1. Análise do rendimento da reação de Transesterificação por RMN ¹H	65

4.2.2. Análise Térmica	66
4.2.2.1. Termogravimetria (TGA)	66
4.2.2.1.1. Termogravimetria (TGA) em Nitrogênio	68
4.2.2.1.2. Termogravimetria (TGA) em Ar Sintético	69
4.2.3. Estudo cinético e termodinâmico da degradação térmica por TGA	70
4.2.3.1. Método Coats-Redfern	71
4.2.3.2. Método Van Krevelen	71
4.2.3.3. Parâmetros termodinâmicos da degradação térmica	72
4.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	72
4.2.3.1. Análise da pureza por DSC	73
4.2.3.2. Estabilidade oxidativa por DSC	73
4.3. Poder Calorífico	74
4.4. Número de cetano, índice de cetano, parâmetros de destilação T90 e T95	74
4.5. Viscosidade	75
4.6. Umidade do óleo vegetal	75
4.7. Centrífuga	75
5. Resultados e Discussão	77
5.1. Obtenção de biodiesel de canola e Tilápia por transesterificação	77
5.1.1. Biodiesel de canola etílico e metílico (1º Geração)	77
5.1.2. Biodiesel de óleo visceral da Tilápia etílico e metílico (2º Geração)	79
5.2. Análise térmica (TGA e DSC) e calorimetria de combustão das matérias-primas	85
5.2.1. Termogravimetria (TGA) em nitrogênio dos ácidos graxos	85
5.2.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos ácidos graxos	88
5.2.3. Calorimetria de combustão dos ácidos graxos	95
5.2.4. Termogravimetria (TGA) em nitrogênio das matérias-primas	97
5.2.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) em ar sintético das matérias-primas	111
5.2.6. Poder calorífico das matérias-primas para produção de biodiesel	115
5.3. Análise térmica (TGA) e calorimetria de combustão dos biodieseis	117
5.3.1. Análise térmica (TGA) dos ésteres etílicos (componentes do biodiesel)	117
5.3.2. Poder calorífico dos ésteres etílicos (componentes do biodiesel)	121
5.3.4. Análise térmica (TGA) em ar sintético de diferentes biodieseis	122
5.3.5. Termogravimetria das blendas de biodiesel de soja B5, B10, B15, B20 e B30 em ar sintético	133
5.3.6. Poder calorífico dos biodieseis	134
5.4. Poder calorífico das blendas de biodiesel (B5, B10, B15, B20, B30 e B100)	136
5.5. Número de Cetano, Índice de Cetano e parâmetros de destilação T90 e T95 das blendas de Biodiesel de Soja (B5, B10, B15, B20 e B30)	138
6. Conclusões	1411

Referências.....	143
APÊNDICEA	153
Curvas TGA/DTG dos ácidos graxos em atmosfera de nitrogênio.....	153
APÊNDICEB	157
Curvas TGA/DTG dos ácidos graxos em atmosfera de ar sintético e respectivos dados em tabela	157
APÊNDICEC	163
Curvas DSC dos ácidos graxos em atmosfera de ar sintético e gráfico de pureza por Van't Hoff	163
APÊNDICED	169
Curvas TGA/DTG das matérias-primas em atmosfera de ar sintético e respectivos dados em tabela	169
Curvas TGA/DTG dos ésteres etílicos em atmosfera de nitrogênio e respectivos dados em tabela	178
APÊNDICEF. Curvas TGA/DTG dos biodieseis em atmosfera de nitrogênio e respectivos dados em tabela	182
ANEXO A.....	193
RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – RET. DOU 19.4.2005.....	193

1. Introdução

A maior parte da energia consumida no mundo é oriunda de fontes não renováveis de energia, que ainda são mais de 87% da matriz energética mundial, como o petróleo, gás natural e o carvão mineral (MME, 2011). Entretanto, essas fontes de energia agredem o meio ambiente pela liberação de gases do efeito estufa (GEE) como confirmado, em 2007, pelo relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) da Organização das Nações Unidas (ONU), que culpa a ação do homem pelo aquecimento global e prevê um cenário de catástrofe ambiental (UNITED NATION General Assembly, 2009).

A utilização de fontes de energia não renovável remonta à Revolução Industrial que iniciou com o uso das máquinas a vapor no final do século 18. A importância do carvão mineral, que era pequena, usado principalmente para aquecimento residencial, aumentou para 15% em 1850 e cresceu rapidamente para 50% no fim do século 19 (UNITED NATION, 2014). A Figura 1 mostra a participação das diferentes fontes de energia de 1850 a 1990 e sua projeção para 2100, indicando também a importância crescente da biomassa e energia solar e o declínio da contribuição das fontes fósseis de energia.

Figura 1 - Participação das diferentes fontes de energia e cenário para 2100.

Fonte: (GOLDEMBERG, 2009).

A partir do final do século 19, o petróleo e o gás se tornaram as fontes de energia mais utilizadas. Há duas explicações para isso: em primeiro lugar, o petróleo e gás eram mais fáceis de transportar e deram origem a novas formas de utilização de combustíveis, como motores de combustão interna (ciclos Otto ou Diesel) (GOLDEMBERG, 2009). A Figura 2 mostra o aumento exponencial da concentração de CO₂ desde 1744 a 2005.

Figura 2 - Concentração de CO₂ na atmosfera. Monitorados pela estação Siple e Mauna.

Fonte: (THE ENCYCLOPEDIA OF EARTH, 2014).

Esse fato desperta a atenção dos pesquisadores no final do século 20 para os biocombustíveis, uma vez que estes são fontes renováveis de energia, além de serem menos poluentes. O uso dos biocombustíveis pode levar a uma redução significativa nas emissões dos GEEs (Figura 3).

Figura 3- Redução potencial em emissões de biocombustíveis.

Fonte: (VICHÍ; MANSOR, 2009).

O Brasil é considerado um exemplo em relação ao uso de fontes renováveis de energia. Segundo o relatório de 2010 emitido pelo Ministério de Minas e Energia, a matriz energética nacional possui 45,3% de fontes renováveis (biomassa e hidráulica) contra apenas 12,9% na média mundial (Figura 4).

Figura 4-Oferta interna de energia no Brasil em 2010.

Fonte: (BRASIL. MME, 2014).

Em relação aos biocombustíveis, o uso de biodiesel como fonte de energia renovável vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro, pois a sua cadeia de produção tem um potencial promissor em vários setores, tais como, social, ambiental e tecnológico.

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

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

O Brasil também está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 5,8 bilhões de litros (ANP, 2014). Esse volume deverá posicionar o Brasil como o terceiro maior produtor em 2010. A capacidade

instalada de produção de biodiesel, em dezembro de 2010, totalizou 5 256 mil m³/ano, sendo 87% referentes a empresas detentoras do Selo Combustível Social (MME, 2014). Sua produção e uso no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel.

Foi publicada no Diário Oficial da União em 25 de setembro de 2014, a Lei 13.033, originária da conversão da Medida Provisória nº 647, que eleva a mistura de biodiesel ao diesel de 5% para 6% a partir de julho deste ano e para 7%, em 1º de novembro (BRASIL, MME, 2014).

Existe uma considerável atenção voltada para o desenvolvimento dos biocombustíveis, com especial referência ao biodiesel que oferece uma série de benefícios técnicos e ambientais. As semelhanças entre as propriedades de combustão do biodiesel e diesel fóssil fizeram o anterior uma das alternativas mais promissoras de um combustível renovável e sustentável. Em anos recentes, a indústria de biodiesel desenvolveu-se rapidamente. O relatório da Agência Internacional de Energia (AIE), que analisou os 21 principais países produtores de biocombustíveis, mostrou que a produção global de biodiesel aumentou dez vezes de 2000-2008 (LIN et al., 2011). A força motriz das políticas governamentais para desenvolver o biodiesel pode ser dividida em três pontos da seguinte forma: Em primeiro lugar, com a crise energética global que se aproxima, o biodiesel irá desempenhar um papel mais importante no reforço de uma segurança nacional de energia. Em segundo, como uma energia renovável, o biodiesel é derivado de materiais lipídicos oriundos de plantas, podendo contribuir para a redução de gases de efeito estufa (GEE) ao substituir o combustível fóssil. Em terceiro, o aumento da procura por oleaginosa para a produção de biodiesel tem claramente um efeito positivo sobre renda agrícola líquida e também reduz os gastos do governo com os agricultores através do aumento do preço de mercado das oleaginosas (LIN et al., 2011).

No Brasil, os biocombustíveis destacam-se ainda mais, uma vez que o país possui como meio de transporte, de maior importância, o rodoviário (Figura 5).

Figura 5- Matriz de Transportes do Brasil.

Fonte: (ANTT, 2014).

O principal produto derivado de petróleo consumido no país é o óleo diesel, fruto da estrutura de transporte de cargas, fortemente dependente do setor rodoviário (Figura6). Esse panorama aumenta a importância da utilização do biodiesel no Brasil.

Figura 6- Estrutura do consumo de derivados de petróleo no Brasil.

Fonte: (VICHÍ; MANSOR, 2009).

No Brasil, atualmente, a soja é a oleaginosa com escala produtiva mais promissora para produção do biodiesel uma vez que aproximadamente 80% da produção brasileira de óleo é derivado dessa matéria-prima (ANP, 2014). Entretanto, apesar da produção da soja ser abundante, o atual nível de suprimentos de óleo não é suficiente para abastecer de modo

integral esse novo segmento do mercado, tornando inevitável a complementação com outras fontes graxas (Tabela 1).

Tabela 1- Regiões produtoras de matéria-prima para produção de biodiesel (ANP, 2014).

Matéria-Prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja	49,06%	57,40%	89,62%	37,61%	77,48%
Gordura bovina	10,35%	25,56%	8,73%	61,42%	19,26%
Óleo de algodão		10,70%	0,30%	0,55%	
Outros materiais graxos	40,59%	6,16%	0,46%	0,65%	0,26%
Óleo de fritura usado			0,90%	0,23%	0,38%
Gordura de porco					2,03%
Gordura de frango					0,59%
Óleo de palma		0,17%			

No contexto mundial, o Brasil ocupa uma situação privilegiada de extensão territorial, de diversidade de plantas oleaginosas e de condições de clima e solo para agricultura. Isto, aliado a programas governamentais possibilita a produção de biodiesel no país sem que haja a ameaça da falta de alimentos (CARIOCA, 2009).

O Brasil se situa em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais predominantes superiores a 20 °C. Associada à disponibilidade hídrica e à vasta área territorial, torna-se um país com grande potencial para produção e exploração de biomassa para fins alimentício, químico e energético. Além disso, o nosso país possui uma grande diversidade de oleaginosas capazes de fornecer matéria-prima de boa qualidade para produção de biodiesel, tais como a palma e o babaçu no norte, a soja, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste, e a mamona, que além de ser uma boa opção do semi-árido nordestino, apresenta-se também como alternativas nas demais regiões do país.

Por isso faz-se necessário a maior diversificação na utilização da matéria-prima na produção do biodiesel (CARIOCA, 2009). Nesse contexto, o governo brasileiro tem se

esforçado para diversificação de fontes lipídicas na implementação e produção do biodiesel de forma gradual. O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) foi lançado em dezembro de 2004, cujas metas incluem garantir a produção economicamente viável de biodiesel, a inclusão social e o desenvolvimento regional. A ação mais importante deste programa é a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira de maneira compulsória por meio da Lei No. 11.097, datada em 13 de janeiro de 2005 pelas Resoluções CNPE n° 2, de 13 de março de 2008, n° 2, de 27 de abril de 2009 e n° 6, de 16 de setembro de 2009 (ANP, 2014). Nesta lei, foi previsto o uso opcional de B2 até o começo de 2008; desde então, B2 é obrigatório. Entre 2008 e 2013, seria possível usar misturas até 5% de biodiesel, e depois desse período B5 será obrigatório (POUSA et al., 2007). Mas em janeiro de 2010 o Brasil se adiantou e tornou obrigatória a utilização da blenda B5, aumentando a participação do biodiesel na matriz energética.

A Tabela 2 mostra os valores da produção, demanda compulsória e capacidade nominal de biodiesel em cada região no Brasil em abril de 2014 (ANP, 2014).

Tabela 2- Produção, demanda compulsória e capacidade nominal de biodiesel.

Região	Capacidade autorizada (m³)	Produção de biodiesel (m³)	Demanda B100 (m³)
Centro-Oeste	307.688	102.654	29.643
Nordeste	37.954	15.442	40.118
Norte	16.200	8.596	23.645
Sudeste	77.882	21.025	99.441
Sul	219.010	90.688	48.550
TOTAL	568.734	238.405	241.397

Nota-se que o Brasil não consegue produzir para suprir a demanda total de biodiesel. Apesar disso, algumas regiões conseguem suprir essa demanda, como o Centro-oeste e o Sul. Nas demais regiões existe um déficit na produção de biodiesel. Sendo assim, é importante que o governo continue com a expansão na produção de biodiesel e apoio às pesquisas para desenvolvimento de tecnologia para aumentar a produção.

2. Objetivos

O objetivo desse trabalho é a avaliação de parâmetros térmicos e calorimétricos de diversas matérias-primas lipídicas e biodieseis. Também será analisado o potencial de diversas matérias-primas para a produção de biodiesel por craqueamento térmico. Para alcançar esses objetivos serão desenvolvidas as seguintes atividades:

- Estudo da estabilidade térmica e potencial de produção de biodiesel por craqueamento térmico de diferentes matérias-primas utilizando a termogravimetria (TGA) em atmosfera de nitrogênio através das metodologias matemáticas Coats-Redfern e Van-Krevelen.
- Estudo da estabilidade termo-oxidativa de diferentes matérias-primas utilizando a termogravimetria (TGA) em atmosfera de ar sintético através das metodologias matemáticas Coats-Redfern e Van-Krevelen.
- Estudo da estabilidade termo-oxidativa e índice de cetano de diferentes biodieseis utilizando a termogravimetria (TGA) em ar sintético através das metodologias matemáticas Coats-Redfern e Van-Krevelen.
- Estudo da estabilidade oxidativa de diferentes matérias-primas utilizando a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) empregando a metodologia ASTM08-2009.
- Análise do poder calorífico de diferentes biodieseis e suas respectivas blends com o diesel mineral (B5, B10, B15, B20 e B30).
- Análise da estabilidade termo-oxidativa e índice de cetano do biodiesel de soja etílico e suas respectivas blends com diesel mineral (B5, B10, B15, B20 e B30) por TGA utilizando as metodologias matemáticas Coats-Redfern, Van-Krevelen.
- Análise do número de cetano do biodiesel de soja etílico e suas respectivas blends com diesel mineral (B5, B10, B15, B20 e B30).

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Matéria-prima para produção de biodiesel: Óleos vegetais e gordura animal

Os óleos vegetais e gordura animal são compostos de cadeias carbônicas, contendo 4 a 30 átomos de carbono, podendo ser classificados como ácidos graxos saturados (AGS) ou ácidos graxos insaturados (AGI). Os ácidos graxos saturados, encontrados na maioria dos óleos vegetais e gorduras são o láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0). Este tipo de ácido graxo organiza-se facilmente em cristais e como as atrações de van der Waals são fortes, possuem pontos de fusão relativamente elevados que aumentam com o aumento do peso molecular.

Os AGIs são encontrados livres ou ligados à uma molécula de glicerol, podendo estar na forma de mono-glicerídeo, di-glicerídeo ou tri-glicerídeo, dependendo de quantos ácidos graxos estão presentes ligados ao glicerol (Figura 7).

Figura 7- Estrutura molecular do triglicerídeo.

Fonte: (SOLOMONS, 2002).

Esse tipo de ácido graxo apresenta-se de forma majoritária em relação aos AGSs, particularmente nos vegetais. Os AGIs diferem entre si quanto ao número de átomos de carbono, duplas ligações, localização das insaturações e configuração. Sendo que em relação à insaturação podem ser classificados em mono-insaturados e poli-insaturados.

Na maioria dos AGIs mono-insaturados, a dupla ligação localiza-se entre os átomos de carbono 9 e 10. Nos poli-insaturados, com frequência, a primeira insaturação situa-se no carbono 10, e as demais insaturações estão entre esta e a extremidade não carboxilada da cadeia hydrogenada, separados por um grupo metileno (-CH₂-). Também apresentam simetria, existindo uma predominância do isômero cis, especialmente nos óleos vegetais.

A configuração *cis* da ligação dupla de um AGI impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere na organização cristalina, causando a redução da atração de van der Waals, entre as moléculas, levando os AGIs a apresentarem pontos de fusão mais baixos (RIBEIRO; SERAVALI, 2007; VISANTAINER; FRANCO, 2006; ALLINGER et al., 1978). A estrutura dos principais AGSs e AGIs constituintes dos óleos vegetais e gordura animal, é mostrada pela Figura 8.

Figura 8- Molécula representativa dos (a) ácido palmítico (C16:0); (b) ácido esteárico (C18:0); (c) ácido oleico (C18:2), (d) linoleico (C18:2) e (e) ácido linolênico (C18:3).

Fonte: (SOLOMONS, 2002).

A Figura 8, por exemplo, mostra a estrutura de três ácidos graxos com mesmo número de carbono (C=18), mas com diferentes pontos de fusão devido à presença de insaturações. O ácido estárico saturado (C18:0) possui o ponto de fusão mais alto (P.F= 70 °C), seguido do ácido oleico mono-insaturado (C18:1), P.F.= 32 °C, o do ácido linoleico poli-insaturado (C18:2), P.F.= -5 °C.

As propriedades de ponto de fusão e ebulição de alguns ácidos graxos são mostradas na Tabela 3 (BRUICE, 2006).

Tabela 3- Ácidos graxos majoritários constituintes de óleos e gorduras.

Formula	C:I	Nome	Fusão (°C)	Ebulição (°C)
Ácido graxo saturado				
CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	12:0	Láurico	45	262
CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	14:0	Mirístico	54	295
CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	16:0	Palmítico	63	338
CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	18:0	Estearico	70	352
Ácido graxo insaturado				
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	18:1	Oleico	32	360
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	18:2	Linoleico	-5	366

O perfil de ácidos graxos dos óleos e gorduras favorece o desenvolvimento da rancidez oxidativa devido à quantidade de ácidos graxos insaturados, principalmente os ácidos oléico (C 18:1), linoléico (C 18:2) e linolênico (C 18:3). Uma forma simples de avaliar este parâmetro é dado pelo índice de oxidação dada pela Equação (1) (WAYNICK; AMI; MASJUKI, 2005).

$$\text{Índice de oxidação} = \frac{[0,02(\% \text{oléico}) + (\% \text{linoléico}) + 2(\% \text{linolênico})]}{100} \quad (1)$$

3.2. Estabilidade oxidativa dos óleos vegetais e gorduras

Óleos e gorduras são substâncias vulneráveis ao processo de oxidação. A resistência do óleo ou da gordura aos processos oxidativos determina a sua estabilidade oxidativa, um parâmetro utilizado para avaliar a qualidade de óleos e gorduras e não depende apenas da composição química, mas também reflete as condições de manuseio, processamento e estocagem do produto (GARCIA, LUQUE, VARCACEL, 1993). A oxidação de ácidos graxos é um processo complexo procedente por uma variedade de mecanismos. A oxidação do biodiesel é devido à presença de duplas ligações na molécula que oferece alto nível de reatividade com O₂, especialmente, quando ele é colocado em contato com o ar ou água (SOLOMONS, 2002).

Como pode ser observada, a auto-oxidação dos lipídios está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre em três etapas (ANTONIASSI, 2001):

- Iniciação – ocorre a formação dos radicais livres (R) com a retirada de um hidrogênio do carbono alílico (α -metileno) na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor. A formação dos primeiros radicais livres pode ser explicada pela ação da luz sobre o grupo alílico, pela presença de cátions de metais com Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} e pelo ataque do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) diretamente à dupla ligação.
- Propagação – os radicais livres, que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, levando aos produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico;
- Terminação – dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação), como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos conduzindo a reações de polimerização que levam aos produtos de maior massa molar e, eventualmente, a um aumento da viscosidade do combustível. Isto pode ocasionar a formação de espécies insolúveis que poderão entupir linhas e bombas de combustíveis. A Figura 9 ilustra o mecanismo de auto-oxidação:

Figura 9- Mecanismo de auto-oxidação.

Fonte: (ANTONIASSI, 2001).

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução, que é dado em horas – tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação. Este fato deve-se a razões mecanísticas para a estabilização do radical livre formado durante o processo (KNOTHE, 2005).

Os alimentos contendo óleos e gorduras deterioram durante o armazenamento. Mas quando eles são aquecidos a altas temperaturas, o processo da oxidação é acelerado, ocorrendo reações de oxipolimerização e decomposição termo-oxidativa. Isso também pode ser observado durante as fases de refino dos óleos vegetais.

As alterações por estresse térmico dos óleos podem ser classificadas como (HELLÍN; CLAUSELL, 1984):

- a)** auto-oxidação: oxidação que ocorre a temperaturas abaixo de 100°C;
- b)** polimerização térmica: oxidação que ocorre a temperaturas que variam entre 200°C e 300°C, na ausência de oxigênio;
- c)** oxidação térmica: oxidação que ocorre na presença de oxigênio a altas temperaturas (oxipolimerização);
- d)** modificações físicas: modificações que ocorrem nas propriedades físicas;
- e)** modificações nutricionais: modificações nos aspectos fisiológicos e nutricionais dos óleos;
- f)** modificações químicas, que podem ser de três tipos: hidrólise dos triacilgliceróis, que resulta na liberação de ácidos graxos, glicerina, mono e diglicerídeos; oxidação, que ocorre

nos ácidos graxos com ligações duplas; e polimerização, com extensa condensação de monômeros de ácidos graxos poliinsaturados a altas temperaturas por períodos prolongados.

A estabilidade térmica dos óleos depende de sua estrutura química: óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados. Como estes óleos são muito utilizados na culinária e na indústria, tem-se exigido de pesquisadores e técnicos especializados, novos métodos analíticos capazes de avaliar as condições de processamento e estocagem, sendo, portanto, de fundamental importância o conhecimento da estabilidade térmica dos óleos vegetais para um rigoroso controle de qualidade. Segundo a *German Society for Fat Research* (DGF), por exemplo, o óleo de fritura é considerado deteriorado se a acidez estiver acima de 1%. Nos óleos vegetais, as insaturações presentes na cadeia carbônica são um alvo de ataque de agentes oxidantes, como os radicais livres, enzimas e metais que atuam como catalisadores da oxidação. Os radicais livres são originados da quebra de peróxidos e hidroperóxidos, formados durante o processo de oxidação dos óleos vegetais e que originam compostos de oxidação secundária incluindo aldeídos e cetonas.

3.3. Biodiesel

Biodiesel (do grego, bio de vida + diesel de Rudolf Diesel) se refere a um combustível-diesel equivalente, derivado de fontes biológicas (DEMIRBAS, 2009). O inventor do motor a compressão interna, Dr. Rudolf Diesel (DIESEL, 1912), que registrou a sua patente em 23 de Fevereiro de 1897, demonstrou o seu funcionamento com óleo de amendoim em 1900 em Paris. Apesar disso os óleos vegetais foram deixados de lado por muitos motivos. Estudos efetuados em diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta causa o entupimento na cabeça do injetor, resistência à injeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do Carter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas desses problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, por meio de suas ligações duplas, que conduzem à formação de depósitos, assim como a baixa volatilidade e a alta viscosidade dos óleos vegetais que conduzem a problemas na atomização do combustível (COSTA NETO; ROSSI, 2000; PINTO et al., 2005).

Estas características geram vários problemas como: combustão incompleta, formação de depósito de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência da lubrificação,

obstrução nos filtros de óleo, comprometendo a durabilidade do motor, além de exalar mau cheiro devido a emissão de acroleína (substância altamente tóxica e cancerígena formada pela decomposição térmica do glicerol). Desta forma, transformar os óleos e gorduras em ésteres de álcool de cadeia curta, o biodiesel, com características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel, tornou-se de importância estratégica para o setor energético (KNOTHE, 2009).

3.3.1. Obtenção do biodiesel obtido pela reação de transesterificação

Em 1937, o pesquisador belga Charles George Chavanne, deposita a patente “Procédé de transformation d’huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants” (CHAVANNE, 1938) demonstrando a transformação de um óleo vegetal em ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos de cadeia longa, para a utilização desse produto como combustível para motores de combustão interna (CHAVENNE, 1943). Este trabalho é importante na história dos biocombustíveis líquidos e, em particular, na do biodiesel. Esse biocombustível, hoje deveria ser chamado de “óleo de Chavanne” em homenagem ao autor da idéia que fez possível a rodagem do primeiro ônibus “movido a biodiesel” em 1938, na linha comercial de passageiros entre as cidades de Louvain e Bruxelas, na Bélgica. Entretanto, em 1988, passou a ser chamado de biodiesel (KNOTHE, 2002).

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

Na transesterificação de óleos vegetais (Figura 10), um triglicerídeo (TGA) reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador que pode ser ácido, básico, metálico ou biológico (enzima), produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e o glicerol como co-produto, sendo que a mistura de ésteres é o que se denominada biodiesel (DEMIRBAS, 2009; FUKUDA, KONDO, NODA, 2004).

Figura 10- Reação de transesterificação com etanol.

Fonte: (SOLOMONS, 2002).

Em relação à utilização de álcoois de cadeia curta, os mais utilizados são o metanol e etanol. Apesar de o etanol apresentar um apelo ambiental por ser oriundo de fonte renovável, não é o mais usado; o metanol, que é oriundo do petróleo, ainda é o mais utilizado no mundo todo por ser mais barato, inclusive no Brasil que é o maior produtor mundial de etanol (KNOTHE, 2009).

Para as reações de transesterificação, o óleo vegetal não deve conter mais do que 1% ácidos graxos livres (AGL) (FREEDMAN, PRYDE, MOUNTS, 1984; LIU, 1994). Se o nível de AGL for superior a esse limiar, ocorre a reação de saponificação impedindo a separação do éster da glicerina, e assim, reduzindo a taxa de rendimento da reação de transesterificação. A presença de umidade é outro fator que influencia fortemente o desempenho do processo da produção de biodiesel. Tanto a água quanto AGL reagem rapidamente com o catalisador, formando sabões para o qual as propriedades de tensão não permitem uma separação eficiente do glicerol puro na etapa final do processo. Diversos estudos relataram uma diminuição no rendimento da reação de transesterificação quando grandes quantidades de AGL estão presentes. Foi estudado que o rendimento da obtenção de biodiesel de sebo bovino foi maior quando nenhum AGL e água estavam presentes no meio de reação, enquanto que a adição de 0,6% de AGL diminuiu o rendimento de biodiesel para menos de 5% (VAN GERPEN, 2005).

Processos especiais são necessários se o óleo ou gordura contiver quantidades significativas de AGL. Óleos de fritura usados normalmente contêm 2-7% de AGL, e gorduras animais podem conter de 5% a 30% de AGL. Quando um catalisador alcalino é adicionado a estas matérias-primas, os AGL reagem com o catalisador para formar o sabão e água (Figura 11):

Figura 11- Formação indesejada de sabão dos ácidos graxos livres (AGL).

Fonte: (VAN GERPEN, 2005).

A reação de transesterificação pode ser catalisada com um catalisador alcalino quando a matéria-prima apresentar até cerca de 5% de AGL. Quando esse limite é alcançado ou ultrapassado, deve-se utilizar catalisador adicional para que a reação ocorra sem a formação de sabão (VAN GERPEN, 2005). O sabão que é criado durante a reação é removido com o glicerol durante a etapa de lavagem do biodiesel com água. Quando o nível de AGL é superior a 5%, o sabão inibe a separação de ésteres metílicos e glicerol e contribui para a formação da emulsão durante a lavagem com água. Para estes casos, um catalisador ácido, tal como ácido sulfúrico, pode ser usado para esterificar o ácido graxo livre convertendo-o em ésteres metílicos. Portanto uma etapa adicional de esterificação deve ser feita antes da reação de transesterificação.

3.3.2. Rendimento da reação de transesterificação

O rendimento do biodiesel pode ser obtido por ressonância magnética dos núcleos de próton (^1H RMN). Essa técnica consiste na determinação dos sinais emitidos pelo núcleo dos átomos de carbono através de interações com campos magnéticos e energia de radiofrequência induzidas. Esta é uma das técnicas absolutas utilizadas na determinação de compostos orgânicos. A metodologia de cálculo para monitoramento de conversões envolvendo ésteres etílicos, consistiu basicamente na identificação das moléculas presentes, na região do 4,05 – 4,41 ppm, durante uma reação de transesterificação alcalina, através de ^1H RMN (Figura 12).

Figura 12- Região entre 4,41 a 4,05 ppm dos espectros simulados de RMN ^1H dos triglicerídeo, diglicerídeo, monoglicerídeo e éteres etílicos.

Fonte: (DA RÓS, 2009).

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivo (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 5% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B5 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. (D'AGOSTINI, 2001).

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

O co-produto glicerol, obtido na transesterificação pode ser aproveitado na indústria de cosméticos na forma de sabonetes, xampus, cremes, hidratantes e produtos de limpeza, dentre outros, tornando mais viável e competitiva a produção do biodiesel (KNOTHE, 2009).

A substituição do diesel mineral pelo biodiesel depende da sua qualidade, produtividade no processo de obtenção e competitividade, que são fatores fundamentais para a sua viabilidade técnica. Alguns parâmetros como o número de cetano, teor energético e viscosidade do biodiesel devem ser semelhantes às do diesel derivado do

petróleo. O biodiesel tem algumas vantagens em relação ao combustível a base de petróleo para motores diesel. Sendo biodegradável, não-tóxico, produz partículas menores, com menos fumaça e monóxido de carbono.

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

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

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

3.3.3. Obtenção de biodiesel por craqueamento térmico de óleos vegetais

O craqueamento térmico de óleos vegetais é usado na produção de biodiesel de maneira segura e econômica. O processo de craqueamento consiste na quebra das moléculas do óleo vegetal, levando à formação de uma mistura conhecida como hidrocarbonetos. Além de apresentarem características semelhantes ao diesel de petróleo, dão origem ao biodiesel, podendo ser usada diretamente em motores convencionais. Geralmente neste processo ocorre a formação de uma mistura composta por hidrocarbonetos saturados, insaturados ou aromáticos: cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. Estes últimos são compostos oxigenados, o que os tornam indesejáveis à utilização do biocombustível, pois deixam o produto ácido e podem levar a corrosão dos motores que o utilizam.

A pirólise de óleos e gorduras pode ser realizada via craqueamento térmico ou catalítico na ausência de oxigênio. O craqueamento térmico produz misturas complexas que são quimicamente semelhantes ao óleo diesel. Para a quebra das grandes moléculas em moléculas menores, são utilizados catalisadores. A distribuição dos produtos finais depende da temperatura de reação, do catalisador e do reator e também do procedimento de coleta e armazenamento do produto. O processo pode ser realizado à pressão atmosférica. A hidrogenação do óleo antes do craqueamento é favorável à produção de biodiesel. O processo de produção tem um rendimento de aproximadamente 60%, ou seja, 10 litros de óleo produzem 6 litros de biodiesel (VAN GERPEN, 2005).

Plantas oleaginosas presentes em cada região do país podem ser usadas diretamente na produção do biocombustível, viabilizando, então, a produção do biodiesel em pequena escala, principalmente em comunidades isoladas e em propriedades agrícolas. O combustível obtido pelo craqueamento de óleos e gorduras não é considerado biodiesel pela nomenclatura internacional. A Embrapa adotou o termo ecodiesel para combustíveis obtidos a partir da pirólise dos triglicerídeos. Mas o termo mais utilizado é biodiesel craqueado, diferenciando assim do obtido pela rota da transesterificação (AGEITEC, 2014).

3.3.4. Tipos de matérias-primas relacionadas a produção de biodiesel

Os biocombustíveis podem ser classificados de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada: “Primeira, segunda e terceira geração”. A maior parte do biodiesel de óleo vegetal, produzidas atualmente, é considerada biocombustível de primeira geração uma vez utiliza grande extensão de terra para o plantio dessa matéria prima. No caso do biodiesel produzido no Brasil, ainda se utiliza, majoritariamente, o óleo de soja com 75,98 % (ANP, 2014).

3.3.4.1. Biodiesel de Segunda Geração

Os biocombustíveis de segunda geração são oriundos de resíduos agrícolas, industriais ou florestais que seriam descartados (CARDONE, 2003). No Brasil a produção de biodiesel de segunda geração, aproximadamente 19,68%, é oriunda do sebo bovino e apenas 0,54% do óleo de fritura, o que torna ainda difícil seu uso a sua produção em escala comercial não conseguindo atender a demanda nacional (ANP, 2014).

3.3.4.1.1. Biodiesel obtido por transesterificação oriundo de Gordura Animal

A gordura animal representa uma fonte de biomassa que está sendo bastante utilizada como matéria-prima para a produção de biodiesel de segunda geração, que aproveita biomassa residual que seria descartada, despoluindo o meio ambiente. Considerando que as matérias-primas vegetais estão sujeitas a problemas como produtividade que depende do clima e limitações referente a quantidade de áreas de terras agricultáveis, a gordura animal (princiamente de origem bovina) adquiriu significativa importância, inclusive pela possibilidade de projetos poderem estar acoplados a plantas industriais existentes no local abate de animais. Isso viabilizaria o abastecimento ao longo do ano, sem maiores preocupações com a procura e principalmente o gasto com transporte, podendo gerar economia ao produtor de biodiesel (ANP, 2014). Segundo os dados do Relatório de abril de 2014 da ANP, o sebo bovino é a segunda matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel (19,68%) no Brasil, atrás apenas do óleo de soja (75,98%). Em terceiro lugar é o óleo de algodão (1,06%), seguido de outros materiais graxos (1,75%), óleo de fritura (0,54%), gordura de frango (0,22%) e óleo de palma (0,01%) (ANP, 2014).

Como fonte de gordura animal para produção de biodiesel de segunda geração pode-se citar também a Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), que é subutilizada e é parte do presente estudo. Esse peixe é um dos mais importantes peixes de viveiro, crescendo rapidamente em fazendas de peixes sendo resistente a má qualidade da água e doenças. Sua rusticidade e adaptabilidade a uma vasta gama de sistema de cultura levou a comercialização da Tilápia com produção em mais de 100 países. No cenário da aquicultura global, a produção de Tilápia do Nilo, em 2007, foi mais do que 2,1 milhões de toneladas. A China é o maior produtor de Tilápia do Nilo, seguido pelo Egito, Filipinas e Tailândia (FAOSTAT, 2008). O crescimento da indústria da pesca resultou na produção de grandes quantidades de resíduos de peixe, especialmente vísceras de peixe que são descartadas para o meio ambiente. As vísceras representam de 7,5% a 15% do peso do corpo de peixe e não tem nenhum valor comercial. A produção de óleo de peixe foi de 627.000 toneladas em 2007, na sua maioria produzida a partir de vísceras de peixes marinhos (FAOSTAT, 2008). A produção e disponibilidade de óleo de peixe é crescente, mas o mercado não tem crescido na mesma velocidade uma vez que é mais utilizado pelo setor farmacêutico e indústria de alimentos como fonte do ômega-3, representando de 20% a 30% dos ácidos graxos presentes. O excesso na produção de óleo de peixe e os resíduos das indústrias farmacêuticas e de alimentos podem ser usados como fonte para a produção de biodiesel. Além disso, parte da produção de óleo de peixe não é adequada para a produção de ômega-3, esses ácidos graxos podem conter altos níveis de metais pesados e poluentes, como o mercúrio e dioxinas (FAO, 2009).

3.3.4.1.2. Bio-óleo obtido por craqueamento térmico de resíduos

Outro tipo de aproveitamento de resíduos agrícolas e florestais é para a produção de bio-óleo que apresenta propriedades físico-químicas semelhantes a do diesel. Esse biocombustível é um líquido negro obtido por meio do processo de pirólise, no qual a biomassa é submetida a altas temperaturas em um ambiente isolado com pouco ou nenhum oxigênio. É utilizado principalmente como combustível para aquecimento e a geração de energia elétrica. Esse processo se caracteriza pela queima e degradação térmica da biomassa (serragem, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos agrícolas, casca de arroz, etc.) a temperaturas de 500 °C, na ausência total de oxigênio.

O resultado origina carvão, aerossóis, vapores e ácido pirolígnico (que pode passar por mais uma transformação para produção de metanol). Após a condensação desses

vapores, e nessas condições de temperatura, o processo é concluído em poucos minutos, e cerca de 70% da biomassa se transforma em um óleo negro, denominado bio-óleo.

3.3.4.2. Biodiesel de Terceira Geração

Os principais inconvenientes dos biocombustíveis de primeira e segunda geração estão relacionados à utilização de vastas extensões de terras e produtividade respectivamente, podendo ser superados pelos biocombustíveis de terceira geração. Dentro desse conceito as algas estão se mostrando como uma fonte renovável alternativa para a produção de biocombustíveis, sendo muito promissoras devido a sua alta produtividade. O conceito de utilização de algas como matéria-prima energética remonta ao final dos anos 1950, mas acelerou devido à crise mundial do petróleo na década de 1970 (CHEN et al., 2010). Durante as últimas três décadas, tem havido extensa pesquisa sobre os biocombustíveis de algas que além de serem renováveis agem de forma mais eficiente no sequestro de CO₂ (BOROWITZKA, 2010). As algas são plantas aquáticas e muitas espécies contêm altos teores de lipídeos que podem ser extraídos e utilizados para a produção de biodiesel (AHMAD et al., 2011). Além disso, as algas ainda possuem altos teores de carboidratos e baixo conteúdo de lignina e no futuro próximo essa fonte se tornará essencial para o uso em processos biotecnológicos de fermentação com objetivo de obter o bioetanol (BRENAN, 2010; WI et al., 2009; MARTONE et al., 2009; GE et al., 2011; JOHN et al., 2011; WEI et al., 2012).

3.3.5. Propriedades físico-químicas dos biodieseis

O biodiesel e o diesel são de que o biodiesel geralmente tem maior densidade, viscosidade, ponto de névoa, número de cetano, bem como menor volatilidade, poder calorífico e teor de enxofre. O número de cetano (ϕ), viscosidade (η), densidade (ρ) e poder calorífico (δ) são quatro propriedades importantes dos combustíveis (RAMIREZ-VERDUZCO; RODRÍGUEZ-RODRÍGUES; JACOB, 2012). O número de cetano é amplamente utilizado para avaliar a qualidade de ignição de combustíveis, a viscosidade e densidade têm um efeito direto sobre o processo de atomização durante a combustão. O poder calorífico também conhecido como calor de combustão é a quantidade de calor liberado durante a combustão de um grama de combustível, sendo geralmente usada para definir o conteúdo energético dos combustíveis.

As propriedades dos triglicerídeos e do biodiesel são determinadas pela quantidade de cada ácido graxo presente nas suas constituições. O comprimento da cadeia e o número

de ligações duplas determinam as características físicas dos óleos e gorduras e consequentemente do biodiesel. A reação de transesterificação não altera a composição de ácidos graxos das matérias-primas e esta composição desempenha um papel importante em alguns parâmetros críticos do biodiesel, como o número de cetano e propriedades de fluxo a frio (MITTELBAACH; REMSCHIMDT, 2004).

As características do biodiesel dependem de sua matéria-prima que podem ser a gordura de origem animal ou o óleo vegetal que são compostos de ácidos graxos que apresentam dois tipos de ligações: saturadas e insaturadas. Os ácidos graxos saturados são constituintes majoritários de gordura de origem animal enquanto que os insaturados são de origem vegetal. As propriedades individuais dos ésteres de ácidos graxos componentes do biodiesel determinam as propriedades desse biocombustível (DEMIRBAS, DEMIRBAS, 2011).

Um dos maiores dilemas em relação ao uso do biodiesel é a relação inversa entre a estabilidade oxidativa (favorecida pela maior concentração de ácidos graxos saturados) e as propriedades a baixa temperatura, como ponto de névoa e ponto de entupimento (favorecida pela maior concentração de ácidos graxos insaturados).

Estudos sobre a influência da composição de diferentes ácidos graxos na matéria-prima sobre a qualidade do biodiesel são importantes. Foi relatado e comparado a densidade, viscosidade e ponto de névoa de dois biodieseis sintetizados a partir do óleo de soja e sebo bovino. O alto ponto de névoa, por exemplo, do biodiesel de sebo bovino, é relacionado à alta concentração de ésteres de ácidos graxos saturados (MUNIYAPPA, BRAMMER, NOUREDINNI, 1996).

3.3.5.1. Número de cetano do biodiesel

O número de cetano é um dos indicadores mais citados quando se discute a utilização do combustível diesel. A qualidade da ignição é considerada ótima quando equivale ao número de cetano igual a 100 (100% de hexadecano), enquanto que é considerada ruim quando apresenta valor de 15 equivalendo a 100% do 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano, que, sendo bastante ramificado, dificulta a combustão. O valor do número de cetano determina o tempo que leva para o combustível entrar em combustão após a sua injeção. Valores altos do número de cetano indicam que o combustível entrará em combustão mais rápida do que aqueles que apresentam um valor baixo para esse

parâmetro. É geralmente dependente da composição do combustível e pode impactar na durabilidade do motor, no nível de ruído e nas emissões de escape. Isso se deve ao grau de insaturação em uma molécula do ácido graxo que afeta sua reatividade. A insaturação em um ácido graxo reduz significativamente o seu número de cetano (KNOTHE et al., 2003) e aumenta as emissões de NO_x. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Portaria 255/2003 estabelecem o valor mínimo de 42 para o número de cetano (ANP, 2003).

3.3.5.2. Índice de Cetano

Assim como o número de cetano, o índice de cetano está ligado à qualidade de ignição. O índice de cetano apresenta correlação com o número de cetano e é determinado pelas refinarias como substituto do mesmo, pela sua praticidade. É calculado a partir da densidade e temperatura de destilação de 50% do produto. A metodologia foi desenvolvida pela American Society for Testing Materials (ASTM), consta no método D976, e é representada pela expressão abaixo:

$$IC = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803(\log B)_2$$

Sendo:

D = densidade a 15 °C (g/cm³)

B = temperatura da destilação de 50% do produto (°C)

O método ASTM D4737 também fornece uma fórmula que pode ser usada para cálculo de índice de cetano. Baixos valores de índice de cetano acarretam dificuldades de partida a frio, depósito nos pistões e mau funcionamento do motor. Valores altos de índice de cetano apresentam as seguintes influências: facilita a partida a frio do motor; permite aquecimento mais rápido do motor; reduz a possibilidade de desgaste dos pistões; possibilita funcionamento do motor com baixo nível de ruído, minimiza a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado (KNOTHE, 2005).

3.3.5.3. Parâmetros de Destilação T90 e T95

Os parâmetros de destilação T90 e T95 indicam a temperatura na qual o diesel volatiliza 90% e 95% de sua massa, respectivamente. Pela volatilidade é possível prever

propriedades como pressão de vapor, densidade, calor latente, calor de vaporização, viscosidade e tensão superficial do biodiesel (YUAN; HANSEN; ZHANG, 2005).

3.3.5.4. Poder Calorífico do biodiesel

Outra característica importante em relação aos combustíveis é o poder calorífico ou calor de reação, que representa a quantidade de calor transferida na câmara durante a combustão e indica a energia disponível no combustível (DEMIRBAS, 2008). Quanto maior for o poder calorífico, maior é a energia contida no combustível que experimentalmente pode ser obtida usando-se uma bomba calorimétrica sob condições definidas (ASTM D240). O poder calorífico dos biodieseis é relativamente elevado (39-41 MJ kg⁻¹) se comparados com outros combustíveis líquidos. Sendo ligeiramente inferiores aos da gasolina (46 MJ kg⁻¹), diesel (43 MJ kg⁻¹), ou do petróleo (42 MJ kg⁻¹), porém maior do que o carvão (32-37 MJ kg⁻¹) (DEMIRBAS, 2008).

O biodiesel tem um poder calorífico que é de aproximadamente 12% menor do que o diesel. Esta propriedade leva a uma maior exigência de consumo de biodiesel para atingir o nível de potência similar ao do diesel (BUNCE et al, 2011). O menor poder calorífico e as emissões de NO_x relacionadas, ocorrem devido às diferenças das propriedades entre biodiesel e diesel, oriundos da sua composição molecular e estrutural. O biodiesel apresenta o número de cetano mais elevado bem como o calor de vaporização (Tabela 4) (SZYBIST et al., 2007).

Tabela 4- Propriedades do diesel e biodiesel de soja. (Fonte: BUNCE et AL, 2011).

Propriedade	Unidade	Diesel	Biodiesel de Soja
Fórmula Molecular	-	C _{13,5} H _{23,6}	C _{18,8} H _{34,5} O ₂
Densidade	Kg m ³	830	877,25
Ponto de nuvem	°C	-12	3
Ponto de fluidez	°C	-23	-3
Número de cetano	-	49	55
Calor de vaporização	J Kg	250,000	357,000
Calor de combustão	MJ Kg	43,25	37,5

3.4. Desempenho do motor a Diesel em relação a estabilidade térmica, número de cetano e poder calorífico.

As máquinas à combustão interna do tipo Otto e Diesel, inventadas no final do século XIX, são compostas de no mínimo um cilindro, contendo um êmbolo móvel (pistão). A Figura 13 é uma representação esquemática das quatro etapas do funcionamento de uma máquina de ciclo Otto e Diesel.

Figura 13- As quatro etapas do funcionamento de um motor a diesel.

Fonte: (STONE, 1992).

As máquinas do ciclo Diesel diferem das máquinas do tipo Otto principalmente por não precisarem de centelha elétrica para produzir a ignição do combustível. O óleo diesel é injetado na câmara de combustão ao final da compressão adiabática (segundo tempo), neste momento, a temperatura é suficientemente alta para promover a ignição espontânea da mistura gasosa com o diesel (STONE, 1992).

A Figura 14 mostra o Ciclo Diesel. No 1º tempo referente à etapa de introdução, o diesel entra na câmara de combustão, fecha-se o cilindro e então a mistura de ar e combustível sofre a compressão entrando no início do 2º tempo, sendo submetido a alta pressão no final do 2º tempo, passando de 1 atm para 12 atm. Devido ao aumento de pressão, nota-se o aumento da temperatura de 370 a 700 K. Assim, nessas condições o diesel entra em combustão iniciando o 3º tempo (Expansão). Finalmente a válvula de escape abre-se, ocorrendo simultaneamente a descarga da mistura gasosa para a atmosfera e a exaustão do restante dos gases queimados (4º tempo). O motor em funcionamento fica

a elevada temperatura (370 K) e a estabilidade térmica do biodiesel é importante, uma vez que essa temperatura pode ocorrer a formação de asfalto e conseqüente entupimento do bico injetor.

Figura 14- Ciclo Diesel (4 tempos).

Fonte: (STONE, 1992).

Um diesel de qualidade é aquele que apresenta altos valores para o número de cetano que é a medida do atraso de ignição que interfere no 1º e 2º tempo do ciclo. Se o diesel entrar em combustão no tempo errado ocorre a batida de pino e por consequência o desgaste do motor. Outra propriedade importante é o poder calorífico que é a medida da quantidade de energia que um combustível apresenta quando entra em combustão. Essa propriedade interfere no 3º e 4º tempo, sendo desejável um alto poder calorífico para o consumo de menos combustível para a realização do movimento do pistão.

3.5. Estabilidade dos óleos vegetais, gordura e biodiesel

A estabilidade de óleos vegetais e biodiesel é dividida em três categorias: estabilidade térmica, oxidativa e de armazenamento. Devido à presença de insaturações em suas cadeias carbônicas, a estabilidade dessa biomassa está sujeita a degradação pelo calor, presença de oxigênio e metais (SOLOMONS, 2002).

A termogravimetria (TGA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) tem se mostrado muito precisas e eficientes na análise da estabilidade térmica e oxidativa, de lubrificantes sintéticos, biodegradáveis, óleos vegetais, biodiesel, óleos de aviação e polímeros (COSTAS, 1983).

3.5.1. Estabilidade térmica por cinética da degradação térmica utilizando Curvas TGA

Svante Arrhenius (1889) estabeleceu que somente moléculas adquirindo uma energia maior que certa quantidade de energia de ativação E irão reagir quimicamente. Assim, a energia de ativação é definida como sendo a energia necessária para que uma determinada reação química ocorra, ou seja, a energia necessária para mover os reagentes através de uma “barreira energética” de forma que a reação possa iniciar (LEIVA, 2006).

Além da energia de ativação, existem outros parâmetros cinéticos utilizados para se prever o comportamento térmico de uma reação, tais como: o fator pré-Exponencial (A) que representa a frequência das colisões efetivas entre moléculas e k , a constante da taxa de uma determinada reação, todas relacionadas na equação de Arrhenius (Equação 2):

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2)$$

Aplicando-se o logaritmo natural em ambos os lados da equação 2 tem-se a equação 3:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

Sendo a equação 3 do tipo $y = m x + b$, pode ser plotada em uma reta, sendo que sua inclinação é determinada por $\ln k$ vs $1/T$ é igual a $-E/R$, sendo possível encontrar a energia de ativação (E). R é a constante universal dos gases.

Os métodos cinéticos tradicionais para analisar reações de primeira ou de segunda ordem não são frequentemente aplicáveis em reações complexas e de interesse prático como, por exemplo, a degradação térmica de óleos combustíveis. Os cálculos cinéticos por meio da termogravimetria são baseados na equação (4) (BENOIT; FERRILLO; GRANZOW, 1985):

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4)$$

Sendo o valor $k(T)$ geralmente aplicado a intervalos limitados de temperatura, portanto é substituído de acordo com a equação de Arrhenius e incluindo-se a taxa de aquecimento (Equação 5):

$$\phi = \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

Obtendo-se dessa forma Equação (6):

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (6)$$

Na forma integral tem-se a Equação (7):

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (7)$$

O primeiro termo da equação depende da função $f(\alpha)$, entretanto a integral exponencial não apresenta solução exata, mesmo assim, várias aproximações para o cálculo desta integral têm sido propostas, originando diferentes métodos para o cálculo dos parâmetros cinéticos, tais como os de Coats-Redfern (1964), Madhusudanan (1993), Horowitz e Metzger (1963) e Van-Krevelen (1951) (LEIVA, 2006). O resultado de um experimento termoanalítico é um conjunto de valores, como a massa, que é convertido para fração decomposta em um intervalo de temperatura (Equação 8):

$$g(\alpha) = \frac{AE}{R\phi} p(x) \quad (8)$$

Sendo $p(x)$ a integral de temperatura (Equação 9):

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \left(\frac{E}{R}\right) \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) p(x) \quad (9)$$

Em que $x = E/RT$

Mais recentemente, a aplicação de técnicas de análise térmica para estudar a cinética da pirólise e da combustão de combustíveis fósseis tem alcançado ampla aceitação entre pesquisadores. Parte dessa tendência deve-se à rapidez, pequena escala e baixo custo que caracterizam os ensaios em análise térmica quando comparados aos experimentos em protótipos de sistemas de combustão em geral.

Leiva et al. estudou a pirólise e comportamento termo-oxidativo de dois óleos crus utilizando TGA e DSC, em atmosferas de nitrogênio e ar sintético. Quando o óleo foi aquecido em atmosfera de nitrogênio, observou-se duas regiões de perda de massa, a primeira referente à destilação e a segunda envolvendo degradação e craqueamento térmico (LEIVA et al., 2006).

4. Materiais e Métodos

4.1. Amostras

Foram utilizados ácidos graxos P.A. adquiridos e ésteres etílicos sintetizados, como padrão para análise térmica e calorimetria de combustão.

Para a análise térmica, calorimetria de combustão e número de cetano foi utilizada diferentes materiais lipídicos (óleos vegetais e gordura animal) e diferentes biodieseis.

4.1.1. Ácidos graxos (componentes das matéria-primas do biodiesel)

Foram utilizados 4 ácidos graxos saturados: ácido láurico (C12:0) com pureza 99%, mirístico (C14:0 - 99%), palmítico (C16:0 - 98%), esteárico (C18:0 - 95%), todos no estado sólido a temperatura ambiente. Também foram utilizados 2 ácidos graxos insaturados: oleico (C18:1 - 98%) e linoleico (C18:2 - 98%). Todos comprados na empresa VETEC e Ultra Produtos Analíticos (Tabela 5).

Tabela 5- Pureza dos ácidos graxos estudados.

<i>Ácido graxo</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Empresa</i>
Láurico (C12:0)	99	VETEC
Mirístico (C14:0)	99	VETEC
Palmítico (C16:0)	98	VETEC
Esteárico (C18:0)	95	VETEC
Oleico (C18:1)	98	Ultra Produtos Analíticos LTDA
Linoleico (C18:2)	98	VETEC

4.1.2. Ésteres etílicos (componentes do biodiesel)

Os ésteres etílicos foram sintetizados no Laboratório de Química Fina da Escola de Engenharia de Lorena. A metodologia empregada na síntese utiliza o Cloreto de Tionila que forma o cloreto de ácido antes de reagir com o álcool. Antes de realizar a caracterização térmica dos ésteres etílicos foram encontradas as purezas dos mesmos. Suas purezas foram obtidas por ^1H RMN e termogravimetria TGA e estão na Tabela 6. (LUCAS, 2011).

Tabela 6- Pureza dos ésteres etílicos estudados.

	<i>Palmitato</i>	<i>Estearato</i>	<i>Oleato</i>	<i>Linoleato</i>
RMN	99,01%	98,48%	98,56%	-
TGA	98,34%	98,33%	98,18%	94,92

4.1.3. Matérias-primas

A maioria das matérias-primas utilizadas foi fornecida pelo Laboratório de Biocatálise. O óleo de canola foi comprado. O óleo visceral de Tilápia foi obtido por um método de extração, para obtenção do óleo de microalga, a *Nannocloropsis oculata* foi cultivada no Laboratório de Novos Materiais (Tabela 7).

Tabela 7- Matérias-primas para a produção de biodiesel.

Matéria-Prima	
1º Geração	Óleo de andiroba, crambe, pinhão manso, palma, canola, soja e babaçu.
2º Geração	Sebo bovino e óleo visceral de Tilápia.
3º Geração	Biomassa seca da microalga <i>Nannocloropsis oculata</i> , óleo extraído e resíduo de extração de óleo.

4.1.3.1. Matérias-primas cedidas pelo Laboratório de Biocatálise

Os óleos vegetais e o sebo bovino foram doados pelo laboratório de Biocatálise do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena- USP. As composições de ácidos graxos dos óleos de babaçu e soja foram obtidas por cromatografia gasosa utilizando-se o equipamento GC-3800 Varian e estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8- Composição dos lipídeos estudados.

Ácidos graxos		Valores (% m/m)						
		Babaçu	Palma	Pinhão manso	Andiroba	Sebo bovino	Soja	Crambe
C8:0	Octanóico	3,50	-	-	-	-	-	-
C10:0	Cáprico	4,50	-	-	-	0,07	-	-
C12:0	Láurico	44,70	0,1	0,02	0,05	0,13	0,1	0,03
C14:0	Mirístico	17,50	1,20	0,07	0,06	2,62	0,1	0,1
C16:0	Palmítico	9,70	46,80	12,90	29,01	22,94	11,3	2,0
C18:0	Esteárico	3,10	3,80	5,63	9,95	18,90	4,1	0,9
C18:1	Oleico	15,20	37,60	39,73	46,90	34,92	22,7	17,2
C18:2	Linoleico	1,80	10,50	40,0	10,74	6,00	52,6	8,2
C18:3	Linolênico	-	-	0,22	0,25	0,68	7,4	5,0
C20:0	Araquídico	-	-	0,18	1,35	0,23	0,5	1,1
C20:1	Gadoléico	-	-	0,07	0,10	0,22	0,2	3,7
C22:0	Behênico	-	-	0,05	0,31	0,07	0,5	2,2
C22:1	Erúcico	-	-	-	-	-	0,2	57,2
C24:0	Lignocérico	-	-	0,06	0,18	0,04	0,2	0,8
Não identificado		-	-	-	-	2,28	-	-
Saturados		83	52	19	41	47	15	3
Insaturados		17	48	81	59	53	85	93

Além da composição dos ácidos graxos, foram obtidos pelo Laboratório de Biocatálise, das matérias-primas cedidas, o índice de acidez (mg KOH/g), índice de peróxido (mEq/kg), índice de iodo (g I₂/100 g), índice de saponificação (mg KOH/g) e a viscosidade cinemática (cSt) (Tabela 9).

Tabela 9- Caracterização das matérias-primas lipídicas.

Propriedade	Babaçu	Palma	Pinhão manso	Andiroba	Sebo bovino	Soja	Crambe
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,65	0,33	0,30	0,80	1,96	0,10	0,53
Índice de peróxido (mEq/kg)	1,82	2,05	4,23	30,70	2,54	0,48	4,84
Índice de iodo (g I₂/100 g)	25,38	98,04	101,39	72,40	33,49	120,60	82,90
Índice de saponificação (mgKOH/g)	238,0	198	141	194	197	196	178
Viscosidade cinemática	29,52	36,80	34,53	40,60	51,15	35,10	47,8

O óleo de canola foi comprado da marca comercial Cargill Agrícola S/A, cuja composição de ácidos graxos registrado na embalagem é de 8% de ácidos graxos saturados, 59% de ácidos graxos mono-insaturados e 33% de ácidos graxos poli-insaturados.

O óleo da microalga *Nannocloropsis oculata* é composto por 4,1% de ácido mirístico (C14:0), 25,4% de ácido palmítico (C16:0), 25,6% de ácido palmitoleico (C16:1), 7,1% de ácido oleico (C18:1), 4,3% de ácido linoleico (C18:2), 1,2% de ácido eicosapentaenóico (C20:1), 3,4% ácido arquídico (C20:4), 25,3% de ácido eicosapentaenóico (C20:5) e 1,4% de C20:6 (HU; GAO, 2006).

4.1.3.2. Obtenção e caracterização do óleo visceral de Tilápia (2ª Geração)

O óleo visceral de Tilápia foi extraído e caracterizado. Os peixes foram fornecidos gentilmente pelo pescueiro Santo Antônio no Município de Jacareí - Estado de São Paulo. O peso total dos peixes foi de 2,365 Kg, dos quais retirou-se 220 g de vísceras, obtendo-se, portanto, 9,3% de massa visceral.

A primeira etapa foi cortar em pedaços pequenos as vísceras ainda congeladas. Em seguida, filtrou-se em uma peneira com vazão rápida (peneira média). Repetiu-se a mesma operação e depois de separada da água, filtrou-se novamente em uma peneira mais fina e aqueceu-se por mais 30 minutos. Resfriou-se por 40 minutos e filtrou novamente em uma peneira fina. Repetiu-se a operação anterior e colocou-se o material em um funil de separação para separar o óleo da água residual (Figura 15).

Figura15-Separação do óleo visceral de Tilápia.

Fonte: (Próprio autor).

Depois de extraído, o óleo visceral de Tilápia foi caracterizado para determinar os valores para índice de acidez, iodo, peróxido, saponificação:

Índice de acidez

1) O índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar os ácidos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. Pode ser expresso também em mililitros de solução normal por cento ($V\ m^{-1}$), em porcentagem (em massa) de ácidos graxos livres, em relação a um ácido graxo específico, geralmente o ácido oleico ou outro ácido graxo predominante na amostra, ou ainda em milimol de ácidos graxos livres por 100g de material lipídico.

2) Modo de realização:

1. Em um erlenmeyer de 125 mL foi pesado aproximadamente 2g da amostra e anotar a massa.
2. Com pipeta volumétrica adicionou-se 25 mL da mistura de éter etílico e álcool etílico (95%) preparada na proporção 2:1 em volume.

3. Titulou-se com solução de hidróxido de potássio (KOH) de concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ previamente padronizada.

4. Titulou-se também o branco (25 mL da mistura éter etílico e álcool etílico).

3) Cálculos:

$$\text{Índice de Acidez (mgKOH/g)} = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) \times MM_{\text{base}} \times C_{\text{base}}}{m_{\text{amostra}}}$$

$$\% \text{AGL} = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) \times MM_{\text{ácido graxo}} \times C_{\text{base}} \times 100}{m_{\text{amostra}}}$$

Sendo: V_{amostra} = Volume de solução de KOH gasto na titulação da amostra (mL)

V_{branco} = Volume de solução de KOH gasto na titulação do branco (mL)

MM_{base} = Massa Molar do KOH ($56,1 \text{ g mol}^{-1}$)

C_{base} = Concentração molar da solução de KOH (mol L^{-1})

$MM_{\text{ácido graxo}}$ = Massa Molar do ácido oléico (282 g mol^{-1})

m_{amostra} = Massa de amostra (g)

Índice de iodo

1) O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes em um óleo ou gordura. Este índice é definido como a quantidade em gramas de iodo absorvido por 100g de gordura ou óleo. Sob determinadas condições, o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados dos triglicerídeos, razão pela qual, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior também será o índice de iodo.

2) Preparação da solução de Iodo

1. Prepararou-se uma solução alcoólica (álcool etílico 95%) de iodo 5%.

2. Preparou-se solução alcoólica (álcool etílico 95%) de cloreto mercúrio (HgCl_2) 6%.

3. Misturaram-se volumes iguais das duas soluções de 12 a 24h antes de usar. Filtre se necessário. (Esta solução não deve ser utilizada após 24h de seu preparo).

3) Modo de realização:

5. Em um erlenmeyer de 250 mL pesou-se aproximadamente 0,25g da amostra em balança analítica e anotar a massa.
6. Adicionou-se com proveta 10 mL de clorofórmio (solvente) e com pipeta volumétrica 20 mL de solução de iodo.
7. Tampou-se erlenmeyer com uma placa de Petri. Deixou-se reagir por 30 min no escuro (dentro do armário), agitando ocasionalmente.
8. Em seguida, colocou-se 100 mL de água e 10mL de solução de iodeto de potássio (15%), ambas medidas em proveta.
9. Titulou-se o excesso de I_2 com solução de tiosulfato de sódio, de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (previamente padronizada com dicromato de potássio) até coloração amarela. Durante a titulação manter agitação constante, preferencialmente com agitador magnético.
10. Adicionou-se, com pipeta graduada, 1 mL de solução indicadora de amido (1%) e continuar a titulação até descoloração da solução.
11. Realizou-se o mesmo procedimento com o branco (10 mL de clorofórmio + 20mL de solução de iodo).

4) Cálculos:

$$\text{Índice de Iodo (g } I_2/\text{g)} = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}}) \times MM_{I_2} \times C_{\text{tio}} \times 0,1}{2 \times m_{\text{amostra}}}$$

Índice de peróxido

1) O índice de peróxido determina todas as substâncias em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio (KI) sob as condições de teste. Estas substâncias são geralmente assumidas como peróxidos ou outros produtos similares provenientes da oxidação de óleos e gorduras. Devido à ação fortemente oxidante, os peróxidos orgânicos no início da rancificação,

atuam sobre o iodeto de potássio, liberando iodo que é titulado com tiosulfato de sódio, em presença de amido como indicador.

2) Modo de realização:

12. Em um erlenmeyer de 125 mL pesou-se aproximadamente 5g da amostra em balança analítica e anotar a massa.
13. Com uma proveta adicionou-se 50 mL da mistura ácido acético-isooctano preparada na proporção 3:2 em volume.
14. Com uma pipeta volumétrica adicionar 0,5 mL de uma solução de Iodeto de potássio saturada.
15. Tampou-se o erlenmeyer com uma placa de Petri. Deixou-se reagir por 1 min sob agitação constante, preferencialmente com agitador magnético.
16. Em seguida, adicionou-se 30 mL de água.
17. Titulou-se o I_2 formado com solução de tiosulfato de sódio, de concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (previamente padronizada com dicromato de potássio), até coloração amarela. Durante a titulação manter agitação constante, preferencialmente com agitador magnético.
18. Adicionou-se, com pipeta graduada, 1mL de solução indicadora de amido (1%), 0,5mL de Lauril sulfato de sódio (10%) e continuar a titulação até descoloração da solução.
19. Realizou-se o mesmo procedimento com o branco (50 mL da mistura ácido acético-isooctano + 0,5mL da solução de Iodeto de potássio saturada).

3) Cálculos:

$$\text{Índice de Peróxido (meq/kg)} = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) \times C_{\text{tio}} \times 1000}{m_{\text{amostra}}}$$

Sendo: V_{amostra} = Volume de solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (mL)

V_{branco} = Volume de solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL)

C_{tio} = Concentração molar da solução de tiosulfato de sódio (mol L^{-1})

m_{amostra} = Massa de amostra (g).

Índice de saponificação

1) O índice de saponificação é definido como a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida de amostra, sendo expressa como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para saponificar 1 grama de amostra.

O valor deste índice é inversamente proporcional a massa molar média dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes. É importante para identificar a presença de óleos e gorduras que contenham uma grande porção de ácidos graxos de baixo peso molecular em misturas com outros óleos e gorduras, pois quanto menor a massa molar do ácido graxo, maior será o índice de saponificação.

2) Preparação da solução alcoólica de hidróxido de potássio (4%):

20. Em um balão de fundo redondo pesou-se a massa de hidróxido de potássio necessária para o preparo da solução e anotar a massa.
21. Adicionou-se o volume de álcool etílico (95%) e acoplar o balão a um condensador de refluxo.
22. A solução foi aquecida e mantida em ebulição por 30 min, sob agitação magnética e aquecimento (aproximadamente 95°C mantida em banho de glicerina).

3) Modo de realização:

1. Em um balão de fundo redondo pesou-se 2 unidades de amostra e anotar a massa.
2. Com pipeta volumétrica adicionou-se 20 mL da mistura solução alcoólica de hidróxido de potássio previamente preparada e acoplar o balão a um condensador de refluxo.
3. A solução foi aquecida e mantida em ebulição 30 min, sob agitação magnética e aquecimento (aproximadamente 95°C mantida em banho de glicerina).
4. Em seguida, transferiu-se o conteúdo do balão para um erlenmeyer de 125 mL e titular com solução de ácido clorídrico, de concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, previamente padronizada.
5. Realizou-se o mesmo procedimento com o branco (20mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio).

4) Cálculos:

$$\text{Índice de saponificação (mgKOH/g)} = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}}) \times MM_{\text{base}} \times C_{\text{HCl}}}{m_{\text{amostra}}}$$

Sendo: V_{amostra} = Volume de solução de KOHto na titulação da amostra (mL)

V_{branco} = Volume de solução de KOH gasto na titulação do branco (mL)

MM_{base} = Massa Molar do KOH ($56,1 \text{ g mol}^{-1}$)

C_{HCL} = Concentração molar da solução de HCl (mol L^{-1})

m_{amostra} = Massa de amostra (g)

4.1.3.3. Obtenção do óleo microalgal da *Nannochloropsis oculata* (3º Geração)

A matéria-prima para produção de biodiesel de terceira geração é a microalga da espécie *Nannochloropsis oculata*, cultivada no Laboratório Novos Materiais e Química Fina do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena, USP. Para obtenção dessa matéria-prima foram realizadas as seguintes etapas:

1) Preparação do meio de cultivo Guillard f/2 ideal para microalgas marinhas (Tabela 10). Utilizou-se condições naturais para crescimento: Luz solar e temperatura ambiente. Para suprimento de CO_2 utilizou-se o compressor da marca BOYO modelo S-200A com 3 W de potência e vazão 4 L min^{-1} .

Tabela 10- Meio de cultivo da microalga *Nannochloropsis oculata*.

Estoque	Por litro
(1) Traços de elementos	
$\text{Na}_2 \text{ EDTA}$	4,16 g
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,15 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,01 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,022 g
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,01 g
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,18 g
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,006 g
(2) Mix de vitaminas	
Cianocobalamina (Vitamina B_{12})	0,0005 g
Thimina HCl (Vitamina B_1)	0,1 g
Biotina	0,005 g
Meio	
NaNO_3	0,075 g
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,00565 g
Solução para o estoque (1)	1,0 mL
Solução para o Mix de vitamina (2)	1,0 mL

Extraído do site <http://www.ccap.ac.uk/> de CCAP - Culture Collection of Algae and Protozoa, Dunstaffnage Marine Laboratory).

2) Monitoramento do cultivo foi realizado no Laboratório de Microbiologia da EEL-USP (Figura 16). Para a curva de crescimento foi realizado a contagem de algas no microscópio ótico e por medida indireta por espectrofotometria a cada dois dias verificando uma estabilização do crescimento em 15 dias.

Figura 16- Microalga *Nannocloropsis oculata*.

Fonte: (Próprio autor).

3) Depois da microalga ser cultivada foi realizada a centrifugação e posterior liofilização das células para a extração dos lipídeos pelo método Bligh and Dyer (1959). Foi adicionado solvente clorofórmio e metanol 1:2 (v/v). As amostras foram agitadas por 10 minutos. Repetiu-se a mesma operação mais duas vezes. A separação das fases foi realizada em funil de separação adicionando-se clorofórmio e água (1:1). Verificou-se um rendimento de óleo microalgal de 39% da biomassa seca depois de 15 dias de cultivo.

4.1.4. Biodieseis

Os biodieseis obtidos pela rota etílica foram cedidos pelo laboratório de Biocatálise: Biodiesel de andiroba, babaçu, crambe, palma, pinhão manso, sebo e soja. Os biodieseis de canola e de óleo visceral de Tilápia foram sintetizados no Laboratório de Novos materiais pela rota etílica e metílica.

4.1.4.1. Biodieseis cedidos pelo Laboratório de Biocatálise

A Tabela 11 mostra as propriedades dos biodieseis cedidos pelo laboratório de Biocatálise da EEL-USP.

Tabela 11- Propriedades físico-químicas dos biodieseis etílicos fornecidos.

Biodiesel etílico	Densidade (g cm³)	Viscosidade cinemática (cSt)	Índice de acidez (mg KOH g⁻¹)	Rendimento (%)
Andiroba	0,8660	4,26	0,70	90
Babaçu	0,8700	3,59	0,23	100
Crambe	0,8911	6,64	0,33	97
Palma	0,8791	5,34	0,43	98
Pinhão manso	0,8761	5,08	0,21	100
Sebo bovino	0,8991	5,73	0,27	100
Soja	0,7071	5,53	0,21	95

4.1.4.2. Biodiesel de canola metílico

O biodiesel de canola na rota metílica foi obtido utilizando-se 20 g de álcool metílico, 1 g de KOH e 100 g de óleo, razão molar (1:6). Foi utilizado um reator de vidro encamisado de 500 mL com agitador mecânico. Seguiram-se as seguintes etapas para a sua obtenção:

- 1) Formação do metóxido: Misturou-se 20 g de álcool metílico com 1 g de KOH em agitação constante até a homogeneização completa formando o metóxido de potássio.
- 2) Transesterificação: Depois de formado o metóxido de potássio, acrescentou-se 100 g de óleo de canola, sob agitação magnética constante, sobre uma placa de agitação magnética que ficou por 50 minutos sendo agitada em temperatura ambiente para ocorrer a reação de transesterificação.
- 3) Separação: Depois da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação para a separação das fases. Após 30 minutos em repouso, observaram-se duas fases correspondendo ao biodiesel e glicerol.
- 4) Lavagem: Após 24 horas de decantação, o glicerol foi recolhido, ficando apenas o biodiesel de canola que foi submetido a um processo de lavagem com HCl 0,1 M. Em seguida, os ésteres metílicos foram lavados com água destilada.
- 5) Secagem: O biodiesel foi obtido separando a água por decantação e os traços de umidade e de álcool foram eliminados por aquecimento na estufa a 100 °C durante 80 minutos.

4.1.4.3. Biodiesel de canola etílico

O biodiesel de canola na rota etílica foi obtido utilizando-se 30 g de álcool etílico, 1,0 g de K OH e 100,0 g de óleo de canola, razão molar 1:6 a temperatura de 30 °C. Foi utilizado um reator de vidro encamisado de 500 mL com agitador mecânico. O tempo reacional foi de 40 min. As mesmas etapas para a obtenção do biodiesel metílico foram seguidas para a obtenção do biodiesel etílico, variando-se as quantidades de todos os reagentes.

4.1.4.4. Biodiesel de óleo visceral de Tilápia metílico

Para a rota metílica utilizou-se a razão molar 1:9 (óleo visceral de Tilápia: álcool). Para o cálculo da massa molar média do óleo utilizou-se como referência a composição de ácidos graxos do óleo visceral da Tilápia encontrado na literatura (Tabela 12).

Tabela 12- Composição de ácidos graxos do óleo visceral de Tilápia.

Ácido graxo (%) *	
Eicosapentaenóico (20:5)	18,1
Palmítico (C16:0)	15,9
Docosaheptaenóico (22:6)	15,8
Oleico (C18:1)	12,1
Outros	38,1

Sabendo-se que o ácido eicosapentaenoico (C20:5) é o ácido graxo majoritário utilizou-se a seguinte fórmula para encontrar a massa molar média do óleo:

$$M = \frac{1}{\frac{y}{M_{ag}} + 1 - \frac{y}{M_{tg}}}$$

Sendo: M= Massa molar média do óleo (g mol⁻¹)

Mag= Massa molar do ácido graxo majoritário (g mol⁻¹)

Mtg= Massa molar do triglicerídeo do ácido graxos majoritário (g mol⁻¹)

Y= índice de acidez (mg KOH g⁻¹).

Para a obtenção do biodiesel metílico foram utilizadas as mesmas etapas estabelecidas para o biodiesel metílico de canola alterando-se as quantidades de reagentes, temperatura e tempo reacional. Foram utilizados 50 mL de metanol, 1,5 g de catalisador KOH, 100 g de óleo, temperatura de 60 °C com tempo reacional de 90 min.

4.1.4.5. Biodiesel de óleo visceral de Tilápia etílico

Para a produção do biodiesel de Tilápia etílico utilizou-se as mesmas condições da transesterificação do biodiesel metílico alterando-se a quantidade de álcool (60 mL de etanol) e catalisador (2 g de KOH).

4.2. Equipamentos

4.2.1. Análise do rendimento da reação de Transesterificação por ^1H RMN

O rendimento da reação de transesterificação foi determinado pela técnica ^1H RMN verificando a matéria-prima óleo visceral de Tilápia e canola e os respectivos biodieseis gerados pela rota metílica e etílica. As amostras de óleos vegetais e biodiesel foram dissolvidas com clorofórmio deuterado e os espectros registrados pelo espectrômetro Varian, modelo Mercury-300 MHz. A metodologia descrita por Carvalho (2011) determina as conversões dos ésteres etílicos através da identificação das moléculas presentes na região do 4,05-4,35 ppm. Pelo fenômeno denominado desdobramento spin-spin, os picos de ressonância sofrem desdobramentos que podem ser modelados empiricamente pela regra do $n+1$. Essa regra considera que cada tipo de próton identifica o número de prótons equivalentes (n) do átomo de carbono vizinho ao átomo de carbono ao qual um dado próton está ligado. Desse modo, o pico de ressonância se desdobra em $(n+1)$ componentes que obedecem ao triângulo de Pascal (DA RÓS, 2009). (Figura 17).

Figura 17- Desdobramento dos picos de ressonância.

O pico de ressonância dos átomos de hidrogênio metilênicos dos ésteres etílicos se desdobra em um quarteto, cuja área total é a somatória dos componentes externos desse quarteto, que mostram uma área igual a $1/8$ da área total, mais os componentes internos que têm áreas iguais a $3/8$ da área total do quarteto (Figura 18).

Figura 18- Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio metilênicos do grupo etoxílico dos ésteres etílicos.

Fonte: (CARVALHO, 2011).

Desta forma, a metodologia de cálculo pode ser expressa pela Equação 10:

$$\%EE = [(Ac_4 \times 8) / (Ac_2 + Ac_3 + Ac_4)] \times 100 \quad (10)$$

Sendo: Ac_4 = área do componente 4; $Ac_2 + Ac_3 + Ac_4$ = área de todos os sinais entre 4,35 e 4,05 ppm; %EE = percentual de conversão de ésteres etílicos.

4.2.2. Análise Térmica

Para o estudo da estabilidade térmica e termo-oxidativa das matérias-primas e biodieséis utilizou-se a termogravimetria (TGA) em atmosfera de nitrogênio e ar sintético, respectivamente.

Para o estudo da estabilidade oxidativa dos óleos vegetais utilizou-se a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4.2.2.1. Termogravimetria (TGA)

Para as análises de estabilidade térmica e termo-oxidativa utilizou-se a Termobalança Shimadzu modelo TGA-50, em um intervalo de temperatura de 25 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em cadinho de platina aberto. As

balanças eletromagnéticas modernas sofrem pequena influência da vibração, tem alta sensibilidade, e pequena flutuação térmica (Figura 19).

Figura 19- Termobalança.

Fonte: (Próprio autor).

Foi utilizada atmosfera de nitrogênio para o estudo da estabilidade térmica das matérias primas e biodiesel. Para análise da estabilidade termo-oxidativa, alterou-se apenas a atmosfera do gás de arraste, que passou a ser o ar sintético no lugar do nitrogênio, mantendo-se as demais condições. Foram utilizadas amostras com massas em torno de 7,0 mg.

4.2.2.1.1. Termogravimetria (TGA) em Nitrogênio

Foi realizada a termogravimetria (TGA) em atmosfera de nitrogênio. A Tabela 13 mostra as amostras que foram utilizadas e as propriedades analisadas.

Tabela 13- Termogravimetria (TGA) em nitrogênio das matérias-primas e biodiseis.

Amostras	Propriedades
Matérias-primas:	
a) Óleo de palma,	<ul style="list-style-type: none">• Estabilidade térmica• Potencial para produção de biodiesel ou bió-óleo por craqueamento térmico.
b) Óleo de crambe	
c) Óleo de pinhão manso	
d) Óleo de soja	
e) Óleo de andiroba	
f) Óleo de babaçu	
g) Sebo bovino	
h) Óleo visceral de Tilápia	
i) Microalga <i>Nannocloropsis oculata</i>	
j) Óleo da microalga <i>Nannocloropsis oculata</i>	
k) Resíduo de extração de óleo da microalga <i>Nannocloropsis oculata</i> .	
Biodiesel:	
a) Soja etílico	<ul style="list-style-type: none">• Estabilidade térmica
b) Babaçu etílico	
c) Palma etílico	
d) Sebo bovino etílico	
e) Andiroba etílico	
f) Canola metílico	
g) Canola etílico	
h) Tilápia metílico	
i) Tilápia etílico	

O potencial da matéria-prima para a produção de biodiesel por craqueamento térmico foi calculado a partir da curva TGA obtida em atmosfera de nitrogênio. Para isso determinou-se a entalpia total de ativação (ΔH_T) para a degradação completa da matéria-prima (Figura 20).

Figura 20- Entalpia total de ativação a partir da curva TGA em nitrogênio.

Fonte: (Próprio autor).

Esses dados mostram qual matéria-prima demanda maior gasto energético para a ocorrência da sua degradação total (entalpia de ativação total). Desse modo, mostra qual matéria-prima é mais vantajosa, em relação ao gasto energético, para produzir biodiesel por craqueamento térmico.

4.2.2.1.2. Termogravimetria (TGA) em Ar Sintético

Especialmente para óleos combustíveis a energia de ativação é um dos parâmetros que pode avaliar a qualidade destes, pois esta diretamente relacionada com o atraso de ignição (τ) de acordo com a Equação 11 (LICHTY, 1967):

$$\tau = f\left(e^{-E/RT} / p^b\right) \quad (11)$$

Sendo E a energia de ativação, R a constante universal dos gases, T a temperatura, p a pressão e b o coeficiente cinético.

Leiva et al., utilizou resultados de TGA em atmosfera de ar sintético e a equação acima para encontrar o atraso de ignição de óleos combustíveis (LEIVA, 2006). Quanto maior o valor de τ maior será o índice de cetano.

Tabela 14- Termogravimetria (TGA) das matérias-primas e biodiseis em ar sintético.

Amostras	Propriedades
Matérias-primas:	
a) Óleo de palma	<ul style="list-style-type: none">• Estabilidade Termo-oxidativa
b) Óleo de crambe	
c) Óleo de pinhão manso	
d) Óleo de soja	
e) Óleo de andiroba	
f) Óleo de babaçu	
g) Sebo bovino	
h) Óleo visceral de Tilápia	
Biodiesel:	
a) Soja etílico	<ul style="list-style-type: none">• Estabilidade Termo-oxidativa• Índice de cetano
b) Babaçu etílico	
c) Palma etílico	
d) Sebo bovino etílico	
e) Andiroba etílico	
f) Pequi etílico	
g) Canola metílico	
h) Canola etílico	
i) Tilápia metílico	
j) Tilápia etílico	

4.2.3. Estudo cinético e termodinâmico da degradação térmica por TGA

Para o calculo dos parâmetros cinéticos da degradação térmica foram utilizadas as metodologias matemáticas Coats-Redfern (CR) e Van-Krevelen (VK) que empregam a taxa de degradação $g(\alpha)$ obtida da curva TGA. Foi utilizado o intervalo $0,1 < \alpha < 0,9$ da taxa de degradação $g(\alpha)$. O valor de α pode ser obtida pela Equação 12:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (12)$$

Sendo m_0 , m_t e m_∞ , massa inicial da amostra, massa da amostra no tempo t e massa da amostra no final da reação, respectivamente.

Para os cálculos dos parâmetros termodinâmicos foram utilizadas fórmulas matemáticas das Equações 17, 18 e 19.

4.2.3.1. Método Coats-Redfern

Coats e Redfern (1964) desenvolveram um método integral, que pode ser aplicado aos dados de TGA / DTG, assumindo as diferentes ordens de reação.

A Equação 13 mostra a equação Coats-Redfern (COATS-REDFERN, 1964):

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

Na maioria dos casos, o valor da expressão: $1 - 2RT / E$ é muito próximo de 1 quando $E \gg 2RT$. Assim a Equação 13 pode ser substituída pela Equação 14:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\phi E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (14)$$

4.2.3.2. Método Van Krevelen

No método Van-Krevelen é utilizada uma das Equações 15 e 16 dependendo da ordem se forem valor diferente ou igual a um:

$$\log \left[-\ln(1 - \alpha) \right] = \log \left[\frac{A}{\phi} \left(\frac{0.368}{T^2} \right)^{\frac{E_a}{RT^2}} \cdot \frac{1}{\frac{E_a}{RT^2} + 1} \right] + (E_a RT^2 + 1) \log T \quad \text{for } n=1 \quad (15)$$

$$\log \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = \log \left[\frac{A}{\phi} \left(\frac{0.368}{T^2} \right)^{\frac{E_a}{RT^2}} \cdot \frac{1}{\frac{E_a}{RT^2} + 1} \right] + (E_a RT^2 + 1) \log T \quad \text{for } n \neq 1 \quad (16)$$

Sendo: T = temperature (K), R = constante dos gases, ϕ = taxa de aquecimento, T^2 = pico da curva DTG.

A equação $\log \left[-\ln(1 - \alpha) \right]$ ou $\log \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} \right]$ é plotada em função de $\log T$, resultando em uma reta cuja inclinação é dada pela formula $(E_a RT^2 + 1)$

4.2.3.3. Parâmetros termodinâmicos da degradação térmica

Os parâmetros termodinâmicos foram encontrados utilizaram-se as Equações 17, 18 e 19:

$$E_a = \Delta H - R \cdot T_s \quad (17)$$

$$A = \frac{K \cdot T_s}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad (18)$$

$$\Delta G = \Delta H - T_s \cdot \Delta S \quad (19)$$

Sendo k a constante de Boltzmann, h a constante de Planck, T_s o valor do pico da DTG, E_a a energia de ativação, ΔH a entalpia de ativação, ΔS a entropia de ativação e ΔG a energia de Gibbs de ativação (FARIA; PRADO, 2007). Essas equações consideram a diferença de entalpia do estado anterior para a fase de transição.

4.2.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para a análise das curvas DSC dos biodieseis e suas respectivas matérias-primas foi utilizado o calorímetro exploratório diferencial Exstar 6000 da SEIKO, em atmosfera de nitrogênio e ar sintético, com o aumento programado de temperatura na taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 30 a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram utilizadas amostras com massas em torno de 7,0 mg dentro do mesmo forno (Figura 21).

Figura 21- Forno do DSC com a amostra (A) e referência (R).

Fonte: (Próprio autor).

4.2.4.1. Análise da pureza por DSC

Na avaliação de pureza absoluta pelo método da Equação de van't Hoff, sabe-se que quanto maior a concentração de impurezas na amostra, menor é o ponto de fusão e mais larga é a faixa de fusão. Os dados obtidos numa curva de DSC referem-se à faixa de fusão e o calor de fusão do analito (ΔH_f) e a interpretação da pureza por DSC baseiam-se em uma modificação da Equação 20 de van't Hoff (BROWN, 2001; GABBOTT, 2008):

$$T_s = T_0 - \frac{RT_0^2 \chi}{\Delta H} \frac{1}{F} \quad (20)$$

Sendo: T_s = temperatura da amostra (K); T_0 = temperatura de fusão teórica do analito puro (K); R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); X_1 = fração molar da impureza; ΔH_f = calor de fusão do componente principal puro (J mol^{-1}) e F = fração da amostra que fundiu em T_s . Aplicando a Equação de van't Hoff, determinam-se alguns parâmetros de pureza, como a fração molar de impureza (X_1) e o ponto de fusão teórico do analito puro (T_0), determinando a pureza absoluta ao final do processo.

4.2.4.2. Estabilidade oxidativa por DSC

A estabilidade oxidativa dos óleos e gorduras foram obtidas através da temperatura de início de oxidação (Onset Oxidation Temperature-OOT) descrita pela norma ASTM E2009 – 08, método C (Figura 22), que utiliza ar sintético com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 22- Temperatura de início de oxidação (Onset Oxidation Temperature-OOT).

Fonte: (ASTM E2009-08).

4.3. Poder Calorífico

Para a análise do poder calorífico dos ácidos graxos, éteres etílicos, biodieseis etílicos e metílicos e suas respectivas matérias primas, foi utilizado o calorímetro de combustão IKA 200, com oxigênio 99,7% pressurizado a 30 bar. Para todas as amostras foram feitas triplicata utilizando-se aproximadamente 1,0 g de amostra. As amostras foram colocadas em um vaso onde ocorre a ignição com oxigênio pressurizado. O valor calorífico específico da amostra é calculado com a Equação 21:

$$\theta = (C * DT - Q_{External1} - Q_{External2})/m \quad (21)$$

Sendo: m = Peso da amostra de combustível, C = capacidade térmica do sistema calorímetro, DT = aumento de temperatura calculada de água no vaso interior da célula de medição, Q_{External1} = valor de correção para a energia térmica gerada pelo fio de algodão como ajuda de ignição, Q_{External2} = valor de correção para a energia térmica a partir de outras ajudas em chamas.

4.4. Número de cetano, índice de cetano, parâmetros de destilação T90 e T95

Para a análise do número de cetano, índice de cetano e parâmetros de destilação T90 e T95 e densidade das blendas de biodiesel de soja com o diesel mineral B5, B10, B15, B20 e B30 e diesel mineral foi utilizado o aparelho IROX DIESEL.

O número de cetano, índice de cetano e de destilação T90 e T95 foram medidas na unidade IROX DIESEL, calibrado com hexano 99% PA. O princípio de medição é baseado na metodologia de infravermelho (IV) medição de absorção na gama de 2,7-15,4μ, usando um espectrometro de infravermelho por Transformada de Fourier. O espectrograma resultante deste intervalo está correlacionado com uma matriz de espectros das substâncias a serem analisadas em concentrações variáveis. O princípio de medição de um interferômetro de Michelson é mostrado na Figura 23:

Figura 23- Esquema do aparelho IROX DIESEL.

Fonte: (Próprio autor).

A fonte de luz infravermelha (1) é colimada pelo espelho (2) e é dividida em dois feixes equivalentes com o divisor de feixe (3). Um feixe é reflectido pelo espelho fixo (4) e o segundo feixe é refletido pelo espelho de varrimento (5). Os dois feixes são recombinados no divisor de feixe e de viagens através da célula de medição (6), a qual é preenchida com a amostra de mistura do biodiesel. O feixe combinado é colimado (7) para o detector de infravermelho (8). No aparelho DIESEL IROX, uma resolução de 5 cm^{-1} obtido com um comprimento de varrimento de 1,2 mm.

4.5. Viscosidade

A viscosidade dinâmica e cinemática do biodiesel visceral de Tilápia metílica e etílica, e respectiva matéria-prima foram obtidas utilizando o aparelho Brookfield DV- I Prime.

4.6. Umidade

A umidade do óleo visceral de Tilápia foi obtida utilizando o aparelho Karl Fischer modelo DL18 da METTLER.

4.7. Centrífuga

A microalga foi centrifugada utilizando a centrífuga Modelo 206, Excelsa II, Fanem e liofilizada utilizando o liofilizador modelo LT100, Terroni.

5. Resultados e Discussão

5.1. Obtenção de biodiesel de canola e Tilápia por transesterificação

Foram obtidos os biodieseis de canola e de óleo visceral de Tilápia pela reação de transesterificação utilizando etanol e metanol. Depois foi realizada a análise de conversão por ^1H RMN de cada biodiesel obtido.

5.1.1. Biodiesel de canola etílico e metílico (1º Geração)

A Figura 24 mostra o ^1H RMN do óleo de canola para detectar os picos relacionados aos triglicerídeos e assim comparar com os biodieseis obtidos pela rota etílica e metílica para analisar a conversão da reação de transesterificação.

Figura 24- Espectro ^1H RMN do óleo de canola.

Fonte: (Próprio autor).

No espectro do biodiesel de canola etílico observa-se um quarteto que corresponde ao CH_2 do radical etílico, indicando que houve a reação de transesterificação (Figura 25).

Figura 25- Espectro ^1H RMN do biodiesel de canola etílico.

Fonte: (Próprio autor).

No biodiesel metílico aparece um singeto correspondente ao radical CH_3 metílico indicando que ocorreu a reação de transesterificação (Figura 26).

Figura 26- Espectro ^1H RMN do biodiesel de canola metílico.

Fonte: (Próprio autor).

Os outros sinais são correspondentes nos três espectros, pois representam as partes que não sofrem reação. Podendo-se afirmar que a conversão em biodiesel de canola etílico

e metílico foi quantitativa, ou seja, tiveram 100% de conversão já que os picos verificados no espectro da matéria prima desapareceram nos espectros do biodiesel etílico e metílico.

5.1.2. Biodiesel de óleo visceral da Tilápia etílico e metílico (2ª Geração)

Foi realizada a caracterização do óleo visceral de Tilápia quanto aos índices de iodo ($\text{gI}_2/100\text{g}$), de saponificação (mg KOH), de peróxido (mEq/Kg), de acidez (mg KOH/g) e teor de umidade. A viabilidade da transesterificação dos óleos é ditada pelo teor de ácido graxo livre (AGL) e teor de umidade. Depois de obtido o índice de acidez, foi possível encontrar a porcentagem de ácidos graxos livres (AGL) obtido pela seguinte fórmula:

$$\% \text{AGL} = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) \times \text{MM}_{\text{ácido graxo}} \times C_{\text{base}} \times 100}{m_{\text{amostra}}}$$

Sendo: V_{amostra} = Volume de solução de KOH gasto na titulação da amostra (mL)

V_{branco} = Volume de solução de KOH gasto na titulação do branco (mL)

MM_{base} = Massa Molar do KOH ($56,1 \text{ g mol}^{-1}$)

C_{base} = Concentração molar da solução de KOH (mol L^{-1})

$\text{MM}_{\text{ácido graxo}}$ = Massa Molar do ácido majoritário (282 g mol^{-1})

m_{amostra} = Massa de amostra (g)

Os resultados dos índices de acidez, de peróxido, de iodo e de saponificação, o AGL e teor de umidade do óleo de vísceras de Tilápia bem como os do óleo de soja obtido na literatura estão descritos na Tabela 15.

Tabela 15- Caracterização do óleo de Tilápia e soja.

Atributos	Tilápia	Soja *
Índice de acidez (mg KOH/g)	5,8	<2,0
Índice de peróxido (mEq/Kg)	23,0	<10,0
Índice de iodo ($\text{gI}_2/100\text{g}$)	72,35	120-141
Índice de saponificação (mg KOH)	177,8	180-200
Teor de umidade (%)	0,12	-
AGL%	3,11	-

*RDC Nº482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

O índice de iodo do óleo de Tilápia (72,35 g I₂/100g) que mede a quantidade de insaturações presente nos ácidos graxos constituintes do óleo está abaixo da faixa estabelecida para o óleo de soja (120-141 g I₂/100g). Mostrando que o óleo de Tilápia pode ser menos susceptível à oxidação em curto período de tempo por apresentar menor quantidade de insaturações em relação ao óleo de soja.

O índice de peróxido determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio (KI) sob as condições de teste. Estas substâncias são geralmente assumidas como peróxidos ou outros produtos similares provenientes da oxidação de óleos e gorduras. O índice de peróxido do óleo de Tilápia (23,0 mEq/Kg) está acima do previsto para o óleo de soja, mostrando que o óleo de Tilápia pode apresentar maior facilidade em se degradar em contato com oxigênio presente na atmosfera em um período longo de exposição. O índice de saponificação é importante para identificar a presença de óleos e gorduras que contenham uma grande porção de ácidos graxos de baixa massa molar em misturas com outros óleos e gorduras, pois quanto menor a massa molar do ácido graxo, maior será o índice de saponificação e conseqüentemente menor o rendimento na transesterificação. O índice de saponificação do óleo de Tilápia (177,8 mg KOH) é menor que o previsto para o óleo de soja (180-200 mg KOH) indicando que durante uma transesterificação utilizando catalisador básico será menos propenso à formação de sabão.

O resultado referente ao teor de umidade (0,12%) está satisfatório não precisando nenhum tipo de tratamento para desumidificação. Índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar os ácidos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. O índice de acidez do óleo de Tilápia (5,8 mg KOH/g) é maior que o previsto para o óleo de soja (<2,0 mg KOH/g). O resultado obtido para o teor de AGL é satisfatório, com o valor de 3,11%. Até cerca de 5% de AGL, a reação pode ainda ser catalisada com um catalisador alcalino com quantidade em excesso. O biodiesel metílico foi obtido sem precisar repetir o experimento.

No caso do biodiesel etílico, houve a necessidade de repetir o experimento, uma vez que visualmente foi detectado que não houve a separação das fases de biodiesel e glicerol, ou seja, a transesterificação não ocorreu de forma desejada. Para 80 g de óleo, ao invés de utilizar 0,8 g de hidróxido de potássio (KOH), foi utilizado 1,5 g desse catalisador. Ou seja,

ao invés de utilizar 1% de KOH, utilizou-se aproximadamente 1,8 % de catalisador já que o valor do AGL= 3,11 é relativamente alto. Com essa quantidade de catalisador e o descanso de um dia a fase de biodiesel e glicerol, houve a transesterificação com alta taxa de conversão (100 %).

Pela análise por RMN de ^1H é possível observar que na região entre 3,5 a 4,5 houve aparecimento de sinais característicos de material lipídico referente ao óleo visceral de Tilápia (Figura 27).

Figura 27- Espectro ^1H RMN do óleo visceral de Tilápia.

Fonte: (Próprio autor).

Para a rota metílica e etílica foi utilizada a razão molar 1:9 (óleo visceral de Tilápia: álcool). O biodiesel metílico foi obtido sem precisar repetir o experimento, já que houve alta taxa de conversão utilizando 1% de catalizador KOH.

Para a reação de transesterificação pela rota etílica e metílica foi utilizado um reator encamisado com temperatura de 60 °C durante 90 minutos. Para catalisador, foi utilizada a massa de 1% do peso do óleo visceral de Tilápia de hidróxido de potássio (KOH).

No espectro do éster etílico observa-se um quarteto que corresponde ao CH_2 do radical etílico, indicando que houve a reação de transesterificação (Figura 28). Além disso, os picos que estão presentes no espectro do óleo no intervalo de 4.1 a 4.3, desaparecem no

espectro do biodiesel etílico, mostrando assim a alta taxa de conversão na reação de transesterificação.

Figura 28- Espectro ^1H RMN do biodiesel etílico de óleo visceral de Tilápia.

Fonte: (Póprio autor).

No óleo visceral de Tilápia (reagente de partida para a preparação do biodiesel) observam-se sinais de dupletos enquanto que no biodiesel metílico aparece um singlete correspondente ao radical CH_3 metílico (Figura 29).

Figura 29- Espectro ^1H RMN do biodiesel metílico de óleo visceral de Tilápia.

Fonte: (Próprio autor).

Os outros sinais são correspondentes nos três espectros, pois representam as partes que não sofrem reação. Podendo-se afirmar que a conversão em biodiesel de óleo visceral de Tilápia etílico e metílico foi quantitativa, ou seja, tiveram alta taxa de conversão (100 %).

A viscosidade do óleo visceral de Tilápia também foi obtida (Tabela 16).

Tabela 16- Viscosidade cinemática e dinâmica do óleo visceral de Tilápia.

Amostra	Viscosidade cinemática (cSt) a 40 °C	Viscosidade dinâmica (cP) a 40 °C	Densidade a 20 °C (g cm ³)
Óleo de Tilápia	39,49	36,08	0,9135

As viscosidades de ambos os biodieseis obtidos pela rota metílica e etílica apresentam valores (Tabela 17) que estão dentro da norma ANP que determina a viscosidade cinemática a 40 °C de 3,0 a 6,0 cSt (ANEXO II).

Tabela 17- Densidade, viscosidade cinemática e dinâmica dos biodieseis metílico e etílico.

Amostra	Viscosidade cinemática (cSt) a 40 °C	Viscosidade dinâmica (cP) a 40 °C	Densidade a 20 °C (g cm³)
Biodiesel metílico	4,44	3,87	0,871
Biodiesel etílico	5,64	4,94	0,876

5.2. Análise térmica (TGA e DSC) e calorimetria de combustão das matérias-primas

- Foi realizada a análise térmica (TGA e DSC) e calorimetria de combustão dos ácidos graxos como padrão das matérias-primas.
- Foi realizada a análise térmica (TGA e DSC) e calorimetria de combustão de diferentes matérias-primas.

5.2.1. Termogravimetria(TGA) em nitrogênio dos ácidos graxos

A termogravimetria em atmosfera de nitrogênio possibilita verificar qual ácido graxo apresenta maior estabilidade térmica e analisar as etapas de perda de massa. Sendo o nitrogênio um gás inerte, é possível verificar apenas o efeito do aumento da temperatura na estabilidade desses ácidos graxos (as curvas de cada um separadamente encontram-se no APÊNDICE A). A Figura 30 apresenta as curvas TGA em nitrogênio dos ácidos graxos láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2).

Figura 30- Curvas TGA dos seis diferentes ácidos graxos estudados.

Fonte: (Próprio autor).

A Tabela 18 mostra os dados das curvas TGA/DTG dos ácidos graxos em atmosfera de nitrogênio. Nota-se que todos os ácidos graxos saturados (AGS) apresentam apenas uma etapa de perda de massa. Enquanto que os ácidos graxos insaturados (AGI): Ácido oleico (C18:1) e linoleico (C18:2) apresentam mais de uma etapa de perda de massa, mostrando que os AGIs apresentam maior susceptibilidade à degradação térmica devido a presença de insaturações. Nota-se que a segunda etapa é referente à degradação de um material mais

estável formado pela presença de insaturações desses ácidos graxos.

Tabela 18- Dados das curvas TGA dos ácidos graxos em atmosfera de nitrogênio com a porcentagem de perda de massa (Δm), e intervalo de temperatura (ΔT).

Ácido graxo	Δm (%)	ΔT (°C)	Dm (°C)
Láurico (C12:0)	99	187-218	208
Mirístico (C14:0)	99	212-248	237
Palmítico (C16:0)	99	220-255	243
Estearico (C18:0)	99	227-265	249
Oleico (C18:1)	90	235-291	277
(2 etapas)	5	291-395	357
Linoleico (C18:2)	80	237-291	276
(3 etapas)	11	291-382	349
	3	472-533	481

As curvas TGA/DTG dos ácidos graxos saturados em ar sintético mostraram perfis semelhantes aos encontrados em nitrogênio e estão no APÊNDICE B. As diferenças ocorrem na temperatura de início de degradação (T_{onset}). Nota-se que em atmosfera de ar sintético essa temperatura é menor, mostrando uma menor estabilidade térmica desses ácidos graxos devido à presença de oxigênio. Essa diferença de temperatura ainda é maior no caso dos ácidos graxos insaturados devido à presença de ligações duplas em suas cadeias carbônicas, vulneráveis ao ataque de oxigênio.

A Tabela 19 mostra os parâmetros cinéticos e termodinâmicos das etapas de perda de massa dos ácidos graxos estudados em atmosfera de nitrogênio utilizando as metodologias matemáticas Coats-Redfern (CR) e Van-Krevelen (VK). Nota-se que dentre os ácidos graxos saturados (AGS) o ácido mirístico (C14:0) é o que apresenta a menor estabilidade térmica indicado pelo seu menor valor de energia de ativação (E), entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) e entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$). Além disso, nota-se que o ácido estearico (C18:0) que apresenta a maior cadeia carbônica dentre os AGSs indica a maior estabilidade térmica com maiores valores para os parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

Os ácidos graxos insaturados (AGI): oleico (C18:1) e linoleico (C18:2), apresentam menor estabilidade térmica em relação aos AGSs mostrando menores valores para os parâmetros cinéticos e termodinâmicos. O ácido linoleico (C18:2) apresenta maior estabilidade térmica que o oleico (C18:1) apesar de ter o mesmo tamanho de cadeia carbônica e uma instauração a mais. Isso provavelmente é devido ao seu maior ponto de ebulição que também está influenciando na estabilidade térmica. O ponto de ebulição do

ácido oleico é P.E= 360 °C e do ácido linoleico é P.E= 366 °C (SOLOMONS, 2002). Nota-se que para todos os ácidos graxos estudados a energia de ativação Gibbs apresenta valores positivos mostrando que a reação de degradação térmica desses materiais é um processo não-espontâneo.

Tabela 19- Parametros cinéticos e termodinâmicos da degradação térmica dos ácidos graxos obtidos por TGA em atmosfera de nitrogênio.

Amostra	Método (r)	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
Láurico (C12:0)	CR (0,9994)	255,09	1,14	5,6848x10 ²⁸	259,09	301,58	114,03
	VK (0,9993)	257,81	1,19	2,4029x10 ²⁶	261,81	256,13	138,60
Mirístico (C14:0)	CR (0,9994)	220,78	1,04	3,1288x10 ²³	225,02	200,41	122,81
	VK (0,9993)	222,22	1,09	8,8680x10 ²⁰	226,46	151,64	149,12
Palmítico (C16:0)	CR (0,9992)	271,14	1,28	3,3598x10 ²⁸	275,43	296,62	122,37
	VK (0,9992)	273,98	1,33	1,303610 ²⁶	278,27	250,46	149,03
Estearíco (C18:0)	CR (0,9995)	293,42	1,39	2,8150x10 ³⁰	297,76	333,34	123,75
	VK (0,9992)	296,12	1,44	1,0322x10 ²⁸	300,46	286,71	150,80
Oleico (C18:1) (1º etapa)	CR (0,9700)	175,97	1,39	4,1078x10 ¹⁷	180,54	87,18	132,58
	VK (0,9992)	179,46	1,44	1,7346x10 ¹⁵	184,03	41,73	161,08
	CR (0,9786)	225,33	3,09	1,6046x10 ²¹	230,88	154,33	127,79
	VK (0,9793)	266,89	3,31	1,1944x10 ²²	272,44	171,02	158,20
Linoleico (C18:2) (1º etapa)	CR (0,9989)	191,07	1,18	1,3926x10 ¹⁹	195,64	116,49	131,68
	VK (0,9988)	195,32	1,26	6,9770x10 ¹⁶	199,88	72,46	160,10
	CR (0,9989)	123,91	1,85	2,6421x10 ¹¹	129,08	-32,36	149,21
	VK (0,9988)	129,26	1,98	1,4321x10 ⁹	134,43	-75,74	181,54
	CR (0,9988)	653,33	3,28	9,9081x10 ⁴⁵	659,59	-	-
	VK (0,9988)	658,69	3,42	-	664,96	-	-

Também foram determinados os parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos ácidos graxos em atmosfera de ar sintético visando analisar a influência da presença de oxigênio na estabilidade. Nota-se que apresentam valores semelhantes com os encontrados em atmosfera de nitrogênio (APÊNDICE B). Ou seja, os AGSs apresentam maiores valores para energia de ativação (E), entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) e entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$) que os AGIs.

5.2.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos ácidos graxos

Foi realizada a análise DSC, em atmosfera de nitrogênio, para os ácidos graxos saturados: ácido láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0) e para os ácidos graxos insaturados: ácido oleico (C18:1) e linoleico (C18:2). Desse modo é possível verificar que tipo de reações ocorrem (endotérmico ou exotérmico) durante a degradação de cada ácido graxo em atmosfera inerte.

A curva DSC do ácido láurico (C12:0) em atmosfera de nitrogênio (Figura 31) apresenta dois picos endotérmicos e um exotérmico. O primeiro pico ocorre no intervalo de temperatura de 41 a 46 °C, com a entalpia de fusão $\Delta H_f = +173,0 \text{ J g}^{-1}$, referente à fusão do material que se encontra no estado sólido e cristalino a temperatura ambiente. Com o pico de fusão foi possível encontrar a pureza do ácido láurico utilizando a Lei de Van't Hoff e plotando uma reta com aproximação de 6%. A pureza encontrada foi 99,10% (desvio padrão 0,072), muito próximo ao valor de 99% fornecido pelo fabricante. O segundo pico (endotérmico) ocorre entre as temperaturas de 135 a 176 °C, com a entalpia de volatilização $\Delta H_v = +358 \text{ J g}^{-1}$. O terceiro pico (exotérmico) ocorre entre as altas temperaturas de 300 a 345 °C, com a entalpia de carbonização $\Delta H_{ca} = -42 \text{ J g}^{-1}$.

Figura 31- Curva DSC do ácido láurico (C12:0).

Fonte: (Próprio autor).

Assim como a curva DSC do ácido láurico, a curva DSC do ácido mirístico (C14:0) em atmosfera de nitrogênio (Figura 32) apresenta dois picos endotérmicos e um exotérmico. O primeiro pico ocorre no intervalo de temperatura de 54 a 63 $^{\circ}C$, com a entalpia de fusão $\Delta H_f = +203 \text{ J g}^{-1}$, referente à fusão do material que se encontra no estado sólido e cristalino a temperatura ambiente. Desse modo, foi possível encontrar a pureza do ácido mirístico que apresenta um pico de fusão utilizando a Lei de Van't Hoff e plotando uma reta com aproximação de 6%. A pureza encontrada foi 98,82% (desvio padrão 0,054), muito próximo ao valor de 99% fornecido pelo fabricante. O segundo pico (endotérmico) ocorre no intervalo de temperatura de 149 a 220 $^{\circ}C$, com a entalpia de volatilização $\Delta H_v = +280 \text{ J g}^{-1}$. O terceiro pico (exotérmico) ocorre no intervalo de temperatura de 362 a 418 $^{\circ}C$, com a entalpia de carbonização $\Delta H_{ca} = -71 \text{ J g}^{-1}$.

Figura 32- Curva DSC do ácido mirístico (C14:0).

Fonte: (Próprio autor).

A Figura 33 mostra a curva DSC do ácido palmítico (ácido graxo de cadeia média e saturada - C16:0) em atmosfera de nitrogênio que apresenta dois picos endotérmicos e um exotérmico assim como o ácido láurico e mirístico. O primeiro pico ocorre no intervalo de temperatura de 60 a 67 °C, com a entalpia de fusão $\Delta H_f = +223 \text{ J g}^{-1}$, referente à fusão do material que se encontra no estado sólido e cristalino a temperatura ambiente. Foi possível encontrar a pureza do ácido palmítico que apresenta um pico de fusão utilizando a Lei de Van't Hoff e plotando uma reta com aproximação de 6%. A pureza encontrada foi 98,33% (desvio padrão 0,038), muito próximo ao valor de 98% fornecido pelo fabricante. O segundo pico (endotérmico) ocorre no intervalo de temperatura de 177 a 227 °C, com a entalpia de volatilização $\Delta H_v = +380 \text{ J g}^{-1}$. A terceira etapa ocorre no intervalo de temperatura de 331 a 398 °C, com a entalpia de carbonização $\Delta H_{ca} = -25 \text{ J g}^{-1}$.

Figura 33- Curva DSC do ácido palmítico (C16:0).

Fonte: (Próprio autor).

A curva DSC do ácido esteárico (ácido graxo de cadeia longa e saturada - C18:0) em atmosfera de nitrogênio (Figura 34) apresenta dois picos endotérmicos e um exotérmico assim como o ácido láurico (C12:0), mirístico (C14:0) e palmítico (C16:0). O primeiro pico ocorre no intervalo de temperatura de 51 a 59 °C, com a entalpia de fusão $\Delta H_f = +189 \text{ J g}^{-1}$, referente à fusão do material que se encontra no estado sólido e cristalino a temperatura ambiente. Foi possível encontrar a pureza do ácido palmítico que apresenta um pico de fusão utilizando a Lei de Van't Hoff e plotando uma reta com aproximação de 6%. A pureza encontrada foi 96,17% (desvio padrão 0,036), muito próximo ao valor de

95% fornecido pelo fabricante. O segundo pico (endotérmico) ocorre no intervalo de temperatura de 176 a 234 °C, com a entalpia de volatilização $\Delta H_v = 330 \text{ J g}^{-1}$. O terceiro pico ocorre no intervalo de temperatura de 319 a 397 °C, com entalpia de carbonização $\Delta H_{ca} = -38 \text{ J g}^{-1}$.

Nota-se que para todos os AGS estudados, as curvas DSC em atmosfera de nitrogênio apresentam o primeiro pico endotérmico referente à fusão do material que se encontra no estado sólido a temperatura ambiente. O segundo pico endotérmico é referente à volatilização de quase todo o material, como foi visto pelas curvas TGA em nitrogênio na qual todos os AGS apresentaram uma etapa de perda de massa. E o terceiro pico exotérmico referente à carbonização do pouco material que sobra depois da volatilização.

Figura 34- Curva DSC do ácido esteárico (C18:0).

Fonte: (Próprio autor).

A curva DSC do ácido oleico (ácido graxo de cadeia longa e insaturada - C18:1) em atmosfera de nitrogênio (Figura 35) apresenta um pico endotérmico e um exotérmico diferentemente de todos os ácidos graxos saturados estudados até agora. O ácido oleico se encontra no estado líquido a temperatura ambiente, portanto não apresenta o pico de fusão. O primeiro pico ocorre no intervalo de temperatura de 52 a 215 °C, com a entalpia de volatilização $\Delta H_v = +222 \text{ J g}^{-1}$, referente à degradação seguida de volatilização do material que se encontra no estado líquido a temperatura ambiente. O segundo pico exotérmico é referente à polimerização do oleico e ocorre no intervalo de temperatura de 271 a 422 °C, com a entalpia de polimerização de $\Delta H_p = -112 \text{ J g}^{-1}$. A atmosfera inerte de nitrogênio garante que o único fator que vai influenciar nas reações do ácido graxo é a temperatura,

portanto o ácido oleico que é um ácido graxo insaturado sofre polimerização a uma temperatura acima de 200 °C em ausência de oxigênio, já que o segundo pico mostrado na curva DSC é exotérmico. A curva TGA do ácido oleico em atmosfera de nitrogênio mostra duas etapas de perda de massa. Comparando-se com a curva DSC, sabe-se que a primeira etapa da curva TGA do ácido oleico refere-se à degradação seguida de volatilização enquanto que a segunda etapa refere-se a degradação de um material mais estável formado pela polimerização.

Figura 35- Curva do ácido oleico (C18:1).

Fonte: (Próprio autor).

A curva DSC do ácido linoleico (ácido graxo de cadeia longa e com duas insaturações - C18:2) em atmosfera de nitrogênio (Figura 36) apresenta o primeiro pico exotérmico, seguido por um pico endotérmico e um terceiro pico exotérmico. O primeiro pico ocorre no intervalo de temperatura de 110 a 159 °C com entalpia de auto-oxidação $\Delta H_{AO} = -19,0 \text{ J g}^{-1}$, por se tratar de um pico exotérmico abaixo de 200 °C na ausência de oxigênio. O segundo pico ocorre no intervalo de temperatura de 159 a 234 °C, com a entalpia de volatilização $\Delta H_v = +182,0 \text{ J g}^{-1}$, referente à degradação seguida de volatilização do material. O terceiro pico exotérmico é referente à polimerização do ácido linoleico que ocorre no intervalo de temperatura de 234 a 335 °C, com a entalpia de polimerização de $\Delta H_p = -223,0 \text{ J g}^{-1}$, maior que a entalpia de polimerização do ácido oleico. O ácido linoleico, apesar de ter o mesmo tamanho de cadeia que o ácido oleico, é um ácido graxo que apresenta duas insaturações sofrendo uma polimerização mais intensa que o ácido oleico que apresenta menor valor para a entalpia de polimerização ($\Delta H_p = -112,0 \text{ J g}^{-1}$). A curva TGA do ácido linoleico em atmosfera de nitrogênio mostra três etapas de perda de

massa. Comparando-se com a curva DSC, sabe-se que a segunda etapa da curva TGA do ácido linoleico refere-se à degradação seguida de volatilização enquanto que a terceira etapa refere-se à polimerização seguida de degradação desse ácido graxo insaturado.

Figura 36- Curva do ácido linoleico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Nota-se que em atmosfera de nitrogênio todos os ácidos graxos saturados que estão no estado sólido na temperatura ambiente mostram o primeiro pico de fusão, um segundo pico de volatilização e um terceiro pico de carbonização. Nas curvas TGAs dos AGSs verifica-se apenas a etapa de volatilização. Os eventos de fusão e carbonização não levam ao ácido graxo saturado a perder massa.

Nas mesmas condições, o ácido oleico (C18:1) que se encontra no estado líquido a temperatura ambiente, apresenta o primeiro pico endotérmico de volatilização e o segundo pico exotérmico mostrando que houve polimerização em temperaturas acima de 200 °C e na ausência de oxigênio. No caso do ácido linoleico (C18:2) o primeiro pico é exotérmico mostrando auto-oxidação, o segundo pico endotérmico referente à volatilização e o terceiro pico exotérmico referente à polimerização. Mas a partir do ácido palmítico (C16:0), ácido graxo de cadeia média, ocorre a combustão do material. Ou seja, quanto maior a cadeia carbônica mais será intensa o ataque do oxigênio disponibilizado. Os ácidos graxos insaturados, oleico (C18:1) e linoleico (C18:2), apresentaram apenas picos exotérmicos referentes à combustão do material durante todo o experimento mostrando que a insaturação facilita, ainda mais, a reação do oxigênio com o ácido graxo.

Os dados das curvas DSC dos ácidos graxos estudados em atmosfera de nitrogênio foram comparados com os resultados obtidos em ar sintético no trabalho de dissertação de Oliveira (2010) na Tabela 20. Em atmosfera de ar sintético, nota-se que a partir do ácido palmítico (C16:0) ocorre a oxi-polimerização (também pode-se categorizar como combustão) do ácido graxo (APÊNDICE C). Mostrando assim que os ácidos graxos de cadeias carbônicas a partir de 16 carbonos, com maior peso molecular sofrem combustão em atmosfera de ar sintético. Desse modo, todos os óleos que são compostos majoritariamente por triglicerídeos, nas mesmas condições não-isotérmicas e em atmosfera de ar sintético apresentarão sempre picos exotérmicos referente à combustão do óleo vegetal.

Tabela 20- Dados da curva DSC dos ácidos graxos estudados em atmosfera de nitrogênio e ar sintético com o intervalo de cada reação (ΔT), valor da entalpia de reação (ΔH) e o evento que ocorre.

Ácido graxo	ΔT (°C) N ₂	ΔH (J g ⁻¹) N ₂	Evento N ₂	ΔT (°C)* Ar sin	ΔH (J g ⁻¹)* Ar sin	Evento* Ar sin
Láurico (C12:0)	41-46	170	Fusão	42-58	+195	Fusão
	135-176	358	Volatilização	152-214	+280	Volatilização
	300-345	-42	Carbonização	260-350	-80	Carbonização
Mirístico (C14:0)	54-63	203	Fusão	51-67	+219	Fusão
	149-220	288	Volatilização	148-220	+243	Volatilização
	362-418	-71	Carbonização	250-350	-102	Carbonização
Palmítico (C16:0)	60-67	223	Fusão	60-78	+230	Fusão
	177-227	380	Volatilização	182-390	-586	Oxi-polimerização
	331-398	-25	Carbonização			
Esteárico (C18:0)	51-59	189	Fusão	52-68	+192	Fusão
	176-234	330	Volatilização	187-390	-854	Oxi-polimerização
	319-397	-38	Carbonização			
Oleico (C18:1)	52-215	222	Volatilização	124- 410	-722	Oxi-polimerização
	272-422	-112	Polimerização			
Linoleico (C18:2)	110-159	-19	Auto-oxidação	122-412	-930	Oxi-polimerização
	159-234	182	Volatilização			
	234-335	-223	Polimerização			

*Dados extraídos da dissertação de mestrado de Oliveira (2010).

Os diferentes tipos de reações que ocorrem com cada ácido graxo (auto-polimerização, oxi-polimerização, polimerização, volatilização) nessas condições não-

isotérmicas é um indicativo de que cada matéria-prima lipídica apresentará diferentes perfis de curvas TGA e DSC, uma vez que são compostos por diferentes quantidades de ácidos graxos. Ou seja, ocorrerão muitas reações paralelas nos óleos vegetais durante um experimento não-isotérmico interferindo nos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da degradação de cada matéria-prima estudada.

Outro comportamento importante verificado no estudo DSC dos ácidos graxos é que em altas temperaturas essas moléculas combinam-se formando produtos mais estáveis (produtos secundários de oxidação), seja através da carbonização ou polimerização como ocorre em atmosfera de nitrogênio, ou seja, através da carbonização e oxi-polimerização em atmosfera de ar sintético (Tabela 20). Como já descrito na literatura, a terceira etapa oxidação (término) leva a formação de materiais como aldeídos, cetonas e peróxidos conduzindo a reações de polimerização que levam aos produtos de maior massa molar e a um aumento da viscosidade desses óleos combustíveis. Isto leva a formação de espécies insolúveis que poderão entupir linhas e bombas de combustíveis (ANTONIASSI, 2001).

O estudo das curvas TGA dos ácidos oleico (C18:1) e linoleico (C18:2) mostraram que para ambos os ácidos graxos a segunda etapa de perda de massa ocorre na mesma temperatura de 291 °C (Tabela 18, p. 85). Também foi visto com o estudo DSC que a reação de polimerização ocorre a 272 °C para ácido oleico e 234 °C para o ácido linoleico. Assim, a segunda etapa de degradação, que é verificada pela curva TGA refere-se à degradação e volatilização de um material mais estável e por isso apresentará maiores valores para os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da degradação.

5.2.3. Calorimetria de combustão dos ácidos graxos

Um óleo ou biodiesel que apresente um maior poder calorífico terá maior rendimento no motor diminuindo seu consumo. Portanto, a determinação do poder calorífico dos óleos é importante na medida em que esses óleos podem servir diretamente como combustíveis. Para melhor entendimento do poder calorífico dos óleos, primeiro foi realizada a medida do poder calorífico dos ácidos graxos: láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oléico (C18:1) e linoléico (C18:2), uma vez que os óleos possuem diferentes quantidades de ácidos graxos em sua composição.

Os resultados, obtidos em triplicata, do poder calorífico dos ácidos graxos estão na Tabela 21.

Tabela 21- Poder Calorífico dos ácidos graxos estudados.

Ácido graxo	1º amostra (Jg ⁻¹)	2º amostra (J g ⁻¹)	3º amostra (Jg ⁻¹)	Média (Jg ⁻¹)	Desvio Padrão (%)
Láurico (12:0)	35850	35962	35752	35854	0,29
Mirístico (14:0)	37408	37433	37499	37446	0,12
Palmítico (C16:0)	38222	38611	38683	38505	0,64
Estearico (C18:0)	39033	39011	39012	39018	0,03
Oléico (C18:1)	38976	38956	39009	38980	0,06
Linoléico (C18:2)	38717	38689	38704	38703	0,03

Nota-se que entre os ácidos graxos saturados, quanto maior a cadeia carbônica, maior é o poder calorífico. O ácido láurico, com menor cadeia carbônica, apresenta o poder calorífico $\Delta H_c = 35854 \text{ J g}^{-1}$, seguido do ácido mirístico ($\Delta H_c = 37446 \text{ J g}^{-1}$), ácido palmítico ($\Delta H_c = 38505 \text{ J g}^{-1}$) e ácido estearico ($\Delta H_c = 39018 \text{ J g}^{-1}$). Nota-se também, que os ácidos esteárico, oléico e linoléico, apesar de apresentarem o mesmo tamanho de cadeia carbônica apresentam diferentes valores do poder calorífico, devido à presença da insaturação. O ácido linoléico apresenta duas insaturações e apresenta o poder calorífico $\Delta H_c = 38703 \text{ J g}^{-1}$, enquanto que o ácido oléico, que apresenta o mesmo tamanho de cadeia carbônica que o ácido linoléico, porém apresenta uma insaturação, possui o poder calorífico maior $\Delta H_c = 38980 \text{ J g}^{-1}$. E ainda, o ácido esteárico, que apresenta o mesmo tamanho de cadeia carbônica que o ácido oléico e linoléico, porém não apresenta insaturação, possui o poder calorífico maior ainda $\Delta H_c = 39018 \text{ J g}^{-1}$. A insaturação diminui o poder calorífico, na medida em que a quebra de ligação entre os átomos é um evento endotérmico.

Esses resultados foram representados pela Figura 37. Nota-se que o tamanho da cadeia carbônica influencia mais que a presença de insaturação em uma cadeia carbônica de mesmo tamanho. Portanto, espera-se que os óleos vegetais que apresentarem maiores quantidades de ácidos graxos de cadeias longas apresentem maior poder calorífico. Além disso, nota-se que a influência do tamanho de cadeia carbônica do ácido graxo tem uma maior influência no poder calorífico do que na estabilidade térmica, estudadas por TGA.

Figura 37- Poder calorífico dos ácidos graxos estudados.

Fonte: (Próprio autor).

5.2.4. Temogravimetria (TGA) em nitrogênio das matérias-primas

Serão discutidos os resultados em atmosfera de nitrogênio porque pode ser verificado além da estabilidade térmica, o total de gasto energético para degradar as matérias-primas para a produção de biodiesel por craqueamento térmico. Os resultados da TGA das matérias-primas em ar sintético mostraram perfis semelhantes aos apresentados em nitrogênio e encontram-se no APÊNDICE D.

Foi visto pela análise TGA e DSC de ácidos graxos que o tamanho da cadeia carbônica e a presença de insaturações influenciam na estabilidade. As Figuras 38 a 48 mostram as curvas TGAs de todas as matérias-primas estudadas.

Figura 38- Curva TGA/DTG do óleo de andiroba (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 39- Curva TGA/DTG do óleo de crambe (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 40- Curva TGA/DTG do óleo de pinhão manso (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 41- Curva TGA/DTG do óleo de palma (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 42- Curva TGA/DTG do óleo de babaçu (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 43- Curva TGA/DTG do óleo de soja (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 44- Curva TGA/DTG do sebo bovino (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 45- Curva TGA/DTG do óleo visceral de Tilápia (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 46- Curva TGA/DTG da microalga *Nannocloropsis oculata* (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 47- Curva TGA/DTG óleo extraído da *Nannocloropsis oculata* (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 48- Curva TGA/DTG do resíduo de extração do óleo microalgal (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

A Tabela 22 mostra os dados referentes às etapas de degradação verificadas nas curvas TGA/DTG das matérias-primas para produção de biodiesel. Nota-se que os óleos de andiroba, crambe, pinhão manso e palma apresentam a primeira etapa com menos de 4% de perda de massa referente à volatilização de cadeias carbônicas de menores tamanhos e com menores pontos de ebulição. Além disso, nota-se que a maioria dos óleos vegetais, apresentam de 3 a 4 etapas de perda de massa.

No caso dos lipídeos de origem animal, o sebo bovino e o óleo visceral de Tilápia, é observado apenas uma etapa de perda de massa e em mais altas temperaturas, mostrando alta estabilidade térmica dessas matérias-primas para a produção de biodiesel de segunda geração.

Em relação às matérias-primas para produção de biodiesel de terceira geração (microalga *Nannochloropsis oculata*, óleo microalgal e resíduo de extração do óleo), nota-se que a microalga e o óleo microalgal apresentam mais etapas de perda de massa (5 no total) se comparados aos óleos vegetais. Isso se deve à presença de ácidos graxos de cadeias muito longas e poli-insaturadas mostrando mais sítios de quebra da molécula carbônica dos ácidos graxos desse óleo. Nota-se que o resíduo de extração de óleo microalgal apresenta apenas 3 etapas de degradação.

Tabela 22- Dados das curvas TGA/DTG dos óleos em atmosfera de nitrogênio, com a porcentagem de perda de massa (Δm), maior velocidade de perda de massa (dm), e intervalo de temperatura (ΔT) delimitado pelo Tonset e Tendset.

Amostra	ΔT (°C)	dm (°C)	Δm (%)
Andiroba (3 etapas)	183-293	229	4
	379-450	425	87
	507-560	529	3
Crambe (3 etapas)	152-263	218	3
	393-467	491	89
	518-568	526	3
Pinhão manso (4 etapas)	154-251	213	3
			40
	347-393	383	
	426-474	451	42
	500-539	516	9
Palma (4 etapas)	202-265	232	3
	318-385	368	59
	420-462	437	24
	507-566	533	11
Soja (3 etapas)	358-402	385	59
	402-473	444	30
	473-581	566	8
Babaçu (1 etapa)	320-432	400	98
Sebo bovino	409-465	441	98
Óleo de Tilápia	395-561	438	98
Microalga (5 etapas)	59-117	87	13
	245-333	299	36
	389-465	419	12
	543-598	568	23
	798-846	835	3

(Continua)

(Conclusão)

Tabela 22- Dados das curvas TGA/DTG dos óleos em atmosfera de nitrogênio, com a porcentagem de perda de massa (Δm), maior velocidade de perda de massa (dm), e intervalo de temperatura (ΔT) delimitado pelo T_{onset} e T_{endset} .

Amostra	ΔT (°C)	dm (°C)	Δm (%)
Óleo microalgal (5 etapas)	127-293	246	50
	293-372	368	12
	391-461	413	19
	531-572	551	8
	629-732	649	3
Resíduo de extração (3 etapas)	41-91	62	10
	271-380	319	37
	543-576	563	11

A Tabela 23 mostra os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da degradação térmica dos materiais lipídicos estudados pela metodologia Coats-Redfern (CR) e Van-Krevelen (VK) em atmosfera de nitrogênio. De modo geral, os parâmetros energia de ativação (E), ordem da reação (n), fator pré-Exponencial (A), entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$), entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$) e energia de Gibbs de ativação (ΔG) aumentam a cada etapa. O aumento da energia de ativação (E) mostra que a degradação térmica vai se tornando cada vez mais difícil a cada etapa. Isso ocorre porque parte do material que não volatilizou começa a tornar-se um material cada vez mais estável formado pela polimerização como foi visto no estudo DSC dos ácidos graxos (Tabela 20, p. 93). Também ocorre uma mudança nos valores do fator pré-Exponencial (A) mostrando que em cada etapa ocorre um mecanismo diferente de reação de degradação térmica. Verifica-se também um aumento do valor da entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$), mostrando que a cada etapa existe uma demanda crescente de energia para ocorrer a degradação térmica do material mais estável que vai ficando em cada etapa. Isso também é observado para a entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$) que é a medida da diferença da ordem das moléculas, uma vez que o material que sobra no cadinho a cada etapa é mais estável. Finalmente a energia de Gibbs de ativação ($\Delta G^\ddagger$) mostrou valores positivos para todas as etapas de todas as amostras estudadas mostrando que a reação de degradação térmica nesse experimento é um processo não-espontâneo que cresce a cada etapa de degradação.

Tabela 23- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos das matérias-primas em nitrogênio.

Matéria-prima	Método (r)	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
Andiroba (1º etapa)	CR (0,9976)	80,16	1,33	2,8073x10 ⁸	84,33	-87,51	128,26
	VK (0,9972)	78,34	1,50	3,8028x10 ⁵	82,52	-142,41	154,01
2º etapa	CR (0,9992)	249,24	1,28	3,6885x10 ¹⁹	255,05	122,59	169,47
	VK (0,9991)	253,67	1,36	1,2151x10 ¹⁷	259,48	75,08	207,07
3º etapa	CR (0,9985)	554,96	2,06	1,4862x10 ³⁷	561,63	458,47	193,93
	VK (0,9984)	558,82	2,13	3,3503x10 ³⁴	565,49	407,80	238,43
Crambe (1º etapa)	CR (0,9992)	85,17	1,66	4,7774x10 ⁹	89,25	-63,76	120,56
	VK (0,9991)	88,51	1,86	2,6275x10 ⁷	92,59	-107,02	145,14
2º etapa	CR (0,9992)	256,99	1,33	5,4858x10 ¹⁹	262,93	125,71	173,17
	VK (0,9992)	260,82	1,40	1,5564x10 ¹⁷	266,76	76,94	211,82
Pinhão manso (1º etapa)	CR (0,9998)	96,53	1,28	8,4010x10 ¹⁰	100,58	-39,84	119,94
	VK (0,9997)	98,87	1,43	3,4715x10 ⁸	102,91	-85,47	144,45
2ª etapa	CR (0,9987)	306,01	1,19	3,4249x10 ²⁵	311,46	237,36	155,75
	VK (0,9986)	311,01	0,99	1,3771x10 ²³	316,47	191,49	190,84
3º etapa	CR (0,9987)	443,90	1,83	1,3540x10 ³³	449,92	381,97	173,37
	VK (0,9986)	447,55	1,89	3,5048x10 ³⁰	453,57	332,45	212,87
4º etapa	CR (0,9989)	764,05	2,10	5,8456x10 ⁵¹	770,61	738,00	188,32
	VK (0,9988)	767,80	2,15	-	774,36	-	-
Babaçu	CR (0,9990)	253,61	1,36	4,2860x10 ²⁰	259,22	143,28	162,65
	VK (0,9990)	258,49	1,44	1,6294x10 ¹⁸	264,09	96,95	198,75

(Continua)

(Continuação)

Tabela 23- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos das matérias-primas em nitrogênio.

Matéria-prima	Método (r)	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
Palma (1º etapa)	CR (0,9984)	129,40	1,05	4,9789x10 ¹³	133,60	12,92	127,07
	VK (0,9983)	127,62	1,14	6,6047x10 ¹⁰	131,82	-42,15	127,62
2º etapa	CR (0,9979)	206,54	1,37	7,7426x10 ¹⁷	211,87	91,18	153,42
	VK (0,9983)	212,04	1,45	3,7396x10 ¹⁵	217,37	46,84	187,34
3º etapa	CR (0,9983)	537,93	2,03	3,9703x10 ⁴⁰	543,83	525,08	171,02
	VK (0,9984)	540,21	2,09	8,2410x10 ³⁷	546,12	473,72	209,77
4º etapa	CR (0,9978)	469,69	1,92	2,4320x10 ³¹	476,39	347,66	196,17
	VK (0,9978)	470,64	1,98	3,5113x10 ²⁸	477,34	293,28	240,95
Soja (1º etapa)	CR (0,9992)	329,65	1,36	1,8999x10 ¹⁷	335,11	270,73	157,23
	VK (0,9992)	332,89	1,41	5,4107x10 ²⁴	338,36	222,00	192,50
2º etapa	CR (0,9979)	256,99	1,33	5,4858x10 ¹⁹	211,87	91,18	153,42
	VK (0,9978)	260,82	1,40	3,7396 x10 ¹⁵	217,37	46,84	187,34
3º etapa	CR (0,9974)	555,65	1,67	9,7591x10 ³⁵	562,58	435,50	199,37
	VK (0,9973)	560,45	1,72	2,3798x10 ³³	567,38	385,48	245,88
Sebo bovino	CR (0,9994)	375,23	1,59	2,7989x10 ²⁸	381,17	292,40	172,39
	VK (0,9993)	378,12	1,65	6,5430x10 ²⁵	384,06	242,03	211,24
Óleo de Tilápia	CR (0,9994)	298,38	1,30	7,9658x10 ²²	304,29	186,27	171,85
	VK (0,9993)	301,96	1,36	2,1480x10 ²⁰	307,87	137,09	210,39

(Continua)

(Continuação)

Tabela 23- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos das matérias-primas em nitrogênio.

Matéria-prima	Método (r)	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
Microalga (1º etapa)	CR (0,9977)	86,56	1,68	1,5150x10 ¹³	89,55	5,84	87,45
	VK (0,9976)	87,79	1,82	6,9382x10 ¹⁰	90,79	-38,93	104,80
2º etapa	CR (0,9986)	137,00	1,48	1,7541x10 ¹³	141,76	3,21	139,92
	VK (0,9985)	139,98	1,60	6,3593x10 ¹⁰	144,74	-43,51	169,62
3º etapa	CR (0,9973)	255,03	1,94	8,8523x10 ¹⁹	260,78	129,94	170,86
	VK (0,9973)	255,43	2,04	1,4201x10 ¹⁷	261,19	76,44	208,28
4º etapa	CR (0,9986)	631,70	2,13	2,4794x10 ⁴⁰	638,70	519,76	201,57
	VK (0,9986)	635,97	2,19	5,4754x10 ³⁷	642,96	468,92	248,60
5º etapa	CR (0,9976)	881,75	1,50	1,2029x10 ⁴³	890,96	568,89	260,63
	VK (0,9976)	893,90	1,54	-	903,11	-	-
Óleo microlagal (1º etapa)	CR (0,9993)	83,65	1,31	7,8392x10 ⁸	87,96	-79,24	129,09
	VK (0,9991)	85,75	1,48	2,8243x10 ⁶	90,06	-126,02	155,47
2ª etapa	CR (0,9944)	154,46	1,64	9,0710x10 ¹³	159,79	15,92	149,58
	VK (0,9943)	165,24	1,76	1,3816x10 ¹²	170,57	-18,86	182,66
3º etapa	CR (0,9984)	311,73	1,96	1,9110x10 ²⁴	317,43	212,99	171,32
	VK (0,9983)	309,75	2,05	1,9859x10 ²¹	315,46	155,88	208,52
4º etapa	CR (0,9989)	660,96	1,87	1,1775x10 ⁴³	667,81	738,00	188,32
	VK (0,9979)	662,77	1,91	-	669,62	-	-
5º etapa	CR (0,9990)	720,64	2,53	6,9725x10 ⁴¹	728,31	546,74	224,22
	VK (0,9990)	724,52	2,61	1,2623x10 ³⁹	732,18	494,24	276,49

(Continua)

(Conclusão)

Tabela 23- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos das matérias-primas em nitrogênio.

Materia- prima	Método (r)	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
Resíduo (1º etapa)	CR (0,9979)	98,06	1,88	$8,5093 \times 10^{15}$	100,85	59,07	81,06
	VK (0,9979)	98,83	2,01	$3,5632 \times 10^{13}$	101,62	13,55	97,08
2º etapa	CR (0,9988)	145,74	1,84	$2,4504 \times 10^{13}$	150,66	5,70	147,28
	VK (0,9987)	146,62	1,99	$5,3025 \times 10^{10}$	151,54	-45,30	178,36
3º etapa	CR (0,9981)	796,31	1,60	$1,2885 \times 10^{51}$	803,26	724,95	170,86
	VK (0,9981)	800,34	1,63	-	807,29	-	-

Nota-se que o sebo bovino apresenta a maior estabilidade térmica dentre as matérias-primas estudadas indicado pelos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da etapa única de degradação devido a grande quantidade de ácidos graxos saturados (esse material é sólido a temperatura ambiente). Por outro lado, o óleo de andiroba apresenta a menor estabilidade térmica indicado pelos menores valores dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da primeira etapa de degradação devido à grande quantidade de ácidos graxos insaturados.

Dentre os óleos vegetais o óleo de soja apresenta a maior estabilidade térmica indicada pelos maiores valores dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

Nota-se que o sebo bovino e óleo visceral de Tilápia apresentam energia de ativação (E) elevada em relação aos óleos vegetais estudados porque apresentam maiores quantidades de ácidos graxos saturados conferindo-lhes maior estabilidade térmica. Além disso, nota-se que ambas as matérias-primas de origem animal apresentam apenas uma etapa de degradação térmica, semelhante ao do óleo de babaçu que também tem grandes quantidades de ácidos graxos saturados em sua composição.

Em relação às matérias primas para a produção de biodiesel de terceira geração, verifica-se que a biomassa seca da microalga e o óleo microalgal apesar de apresentarem mais etapas de perda de massa, se comparados aos óleos vegetais e gordura animal, apresentam para a primeira etapa de degradação baixos valores para a energia de ativação

(E), entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) e entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$) mostrando baixa estabilidade térmica desses materiais. Isso se deve à grande quantidade de insaturações presentes nos ácidos graxos poli-insaturados presentes em sua composição (HU; GAO, 2006).

A Tabela 23 mostra a entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) de cada etapa de degradação de cada amostra. Assim, quando somados pode-se obter a quantidade de energia total ($\Delta H_T^\ddagger$) para degradação completa de cada matéria-prima estudada. Desse modo é possível verificar qual matéria-prima requer menos energia para degradação total sendo o mais vantajoso em relação a economia de energia para a produção de biodiesel por craqueamento. Pela metodologia Coats-Redfern a entalpia total de ativação do óleo de andiroba é $\Delta H_T^\ddagger = 901,01 \text{ kJ mol}^{-1}$, óleo de crambe $\Delta H_T^\ddagger = 352,1873 \text{ kJ mol}^{-1}$, óleo de pinhão manso $\Delta H_T^\ddagger = 1632,58 \text{ kJ mol}^{-1}$, óleo de palma $\Delta H_T^\ddagger = 1365,71 \text{ kJ mol}^{-1}$, óleo de soja $\Delta H_T^\ddagger = 982,49 \text{ kJ mol}^{-1}$, óleo de babaçu $\Delta H_T^\ddagger = 259,22 \text{ kJ mol}^{-1}$, sebo bovino $\Delta H_T^\ddagger = 381,17 \text{ kJ mol}^{-1}$, óleo visceral de Tilápia $\Delta H_T = 304,29 \text{ kJ mol}^{-1}$, biomassa seca da microalga *Nannocloropsis oculata* $\Delta H_T = 2021,77 \text{ kJ mol}^{-1}$, óleo microalgal $\Delta H_T^\ddagger = 1961,31 \text{ kJ mol}^{-1}$, resíduo de extração de óleo microalgal $\Delta H_T^\ddagger = 1054,78 \text{ kJ mol}^{-1}$. Portanto o óleo de babaçu se destaca por apresentar o menor valor de entalpia de ativação total sendo o mais vantajoso para a produção de biodiesel por craqueamento térmico.

Em relação à produção de bio-óleo por craqueamento térmico, verifica-se que o resíduo de extração também pode ser vantajoso para a produção de biocombustíveis dentro do conceito de biorefinarias. Primeiro, porque no processo de extração, uma indústria já teria ao seu dispor o óleo microalgal extraído para a produção de biodiesel de terceira geração pelo processo de transesterificação. Segundo, essa biomassa (resíduo de extração) é rica em carboidratos podendo ser aproveitada para a produção de bioetanol de terceira geração. Terceiro, essa mesma biomassa pode ser aproveitada para a produção de biogás se tratado em condições anaeróbicas (HU; GAO, 2006).

Os resultados obtidos dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos em atmosfera de ar sintético apresentaram valores semelhantes aos encontrados para atmosfera de nitrogênio (APÊNDICE D).

5.2.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) em ar sintético das matérias-primas

As curvas DSC dos diferentes óleos vegetais seguindo a metodologia ASTM E2009 – 08, método C, que consiste em analisar a estabilidade oxidativa das matérias-primas lipídicas para produção de biodiesel. As Figuras 49 a 55 mostram as curvas DSC para os óleos estudados.

Figura 49- Curva DSC do óleo de babaçu.

Fonte: (Próprio autor).

.Figura 50- Curva DSC do óleo de palma.

Fonte: (Próprio autor).

Figura 51- Curva DSC do óleo de Crambe.

Fonte: (Próprio autor).

Figura 52- Curva DSC do óleo de pinhão manso.

Fonte: (Próprio autor).

Figura 53- Curva DSC do óleo visceral de Tilápia.

Fonte: (Próprio autor).

Figura 54- Curva DSC do óleo de andiroba.

Fonte: (Próprio autor).

Figura 55- Curva DSC do óleo de soja.

Fonte: (Próprio autor).

A Tabela 24 mostra os dados referentes à temperatura de início de oxidação (OOT) e a entalpia de combustão (ΔH_C) dos óleos estudados. Nota-se que existe pouca relação entre a quantidade de ácidos graxos insaturados (Tabela 8, p. 54) e a temperatura OOT (°C). Isso se deve a ocorrência de antioxidantes naturais que estão presentes em diferentes quantidades em cada óleo vegetal. Sharma (2010) relacionou a estabilidade oxidativa com a quantidade de ácidos graxos insaturados e encontrou baixa correlação linear ($r = 0,4374$). Mesmo assim encontrou uma tendência, na qual quanto maior a quantidade de insaturação menor a estabilidade oxidativa.

O óleo de babaçu apresenta a maior estabilidade oxidativa influenciada pela alta quantidade de ácidos graxos saturados seguidos do óleo de soja, andiroba, palma, óleo de Tilápia, pinhão manso e o óleo de crambe.

A entalpia de combustão referente à degradação termo-oxidativa dos óleos vegetais apresenta valores que variam de -2954 e -5565 J g⁻¹, não apresentando relação com a temperatura OOT (°C).

Tabela 24 - OOT (°C) e entalpia total de combustão (J g⁻¹).

Matéria-prima	OOT (°C)	ΔH_c (J g⁻¹)
Babaçu	214	-3615
Palma	163	-4316
Crambe	141	-2127
Pinhão manso	142	-5428
Tilápia	162	-5407
Andiroba	163	-2954
Soja	175	-5565

5.2.6. Poder calorífico das matérias-primas para produção de biodiesel

Foi realizada a medida do poder calorífico das matérias-primas do biodiesel. Os resultados estão dispostos na Tabela 25. Nota-se que o óleo de crambe apresenta o maior poder calorífico ($\Delta H_c = 40049 \text{ J g}^{-1}$) influenciado pela alta porcentagem do ácido erúico (C22:1) em sua composição (57,2%), um ácido graxo de cadeia longa. Como foi visto, no comportamento térmico dos ácidos graxos, quanto maior a cadeia carbônica, maior o poder calorífico (Tabela 22). Já o óleo de babaçu apresenta o menor poder calorífico ($\Delta H_c = 37795 \text{ J g}^{-1}$) influenciado pela alta porcentagem do ácido do ácido láurico (C12:0) em sua composição (44,7%), um ácido graxo de cadeia curta.

Tabela 25- Poder calorífico dos óleos estudados.

Lípídeo	1º amostra (J g⁻¹)	2º amostra (J g⁻¹)	3º amostra (J g⁻¹)	Média (J g⁻¹)	Desvio Padrão (%)
Babaçu	37759	37721	37906	37795	0,25
Soja	39439	39312	39691	39480	0,39
Tilápia	38728	38815	38919	38820	0,19
Canola	39579	39316	39124	39339	0,58
Andiroba	39098	38974	39049	39049	0,17
Pinhão Manso	39378	39573	39361	39337	0,29
Crambe	40035	400083	40029	40049	0,07
Palma	38475	38263	38324	38357	0,04

Não existe relação direta da entalpia de combustão obtida pela análise de calorimetria de combustão e DSC em ar sintético (Tabela 24). As condições de análise são diferentes. Na calorimetria de combustão a amostra sofre combustão em ambiente pressurizado com oxigênio enquanto que na calorimetria exploratória diferencial a amostra sofre degradação termo-oxidativa em condições não-isotérmicas no intervalo de temperatura de 30 a 600 °C.

5.3. Análise térmica (TGA) e calorimetria de combustão dos biodieseis

- Foram realizadas a termogravimetria (TGA) e a calorimetria de combustão de ésteres etílicos como padrão para os biodieseis estudados.
- Foram realizadas a termogravimetria (TGA) e calorimetria de combustão de biodieseis oriundos de diferentes matérias-primas.
- Foram realizadas a termogravimetria (TGA) das blendas de biodiesel de soja etílico B5, B10, B15, B20 e B30.

5.3.1. Análise térmica (TGA) dos ésteres etílicos (componentes do biodiesel)

As Figuras 56 a 59 mostram as curvas TGA/DTG em ar sintético dos ésteres etílicos saturados palmitato ($C_{18}H_{36}O_2$), estearato etila ($C_{20}H_{40}O_2$) e insaturados oleato ($C_{20}H_{38}O_2$) e linoleato de etila ($C_{20}H_{36}O_2$).

As curvas TGA/DTG dos ésteres etílicos em atmosfera de nitrogênio apresentam perfis semelhantes aos mostrado em atmosfera de ar sintético e encontram-se no APÊNDICE E. Serão discutidas as curvas TGA/DTG em atmosfera de ar sintético, pois permitem estudar a estabilidade termo-oxidativa (pelas metodologias CR e VK) e o índice de cetano (τ) (Equação 11, p. 69).

Figura 56- Curva TGA/DTG dos palmitato de etila (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 57- Curva TGA/DTG do estearato de etila (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 58- Curva TGA/DTG dos oleato de etila (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 59- Curva TGA/DTG dos linoleato de etila (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Os resultados obtidos em ar sintético dos ésteres etílicos estudados encontram-se na Tabela 26. As curvas TGA/DTG dos ésteres saturados palmitato de etila ($C_{18}H_{36}O_2$) e estearato de etila ($C_{20}H_{40}O_2$) apresentam apenas uma etapa de perda de massa, enquanto que os ésteres insaturados oleato de etila ($C_{20}H_{38}O_2$) com uma insaturação e o linoleato de etila ($C_{20}H_{36}O_2$) com duas insaturações apresentam duas etapas de perda de massa mostrando que houve degradação dos asfaltenos formados através da reação de polimerização devido às insaturações (HÉLLIN, CLAUSSEL, 1984).

Como foi visto nos resultados das curvas DSC dos ácidos graxos insaturados, em altas temperaturas ocorrem reações exotérmicas referente à polimerização das cadeias carbônicas insaturadas em altas temperaturas formando assim os asfaltenos (VAN GERPEN, 2005).

Tabela 26- Dados das curvas TG/DTG dos ésteres em atmosfera de ar sintético, com a porcentagem de perda de massa (Δm), maior velocidade de perda de massa (dm), e intervalo de temperatura (ΔT).

Amostra	Δm (%)	dm (°C)	ΔT (°C)
Palmitato de etila ($C_{18}H_{36}O_2$)	94	237	191-248
Estearato de etila ($C_{20}H_{40}O_2$)	94	249	201-262
Oleato de etila ($C_{20}H_{38}O_2$)	93	234	195-253
	5	320	253-362
Linoleato de etila ($C_{20}H_{36}O_2$)	89	244	201-264
	6	324	264-370

A Tabela 27 mostra os parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos ésteres etílicos estudados em atmosfera de ar sintético utilizando a metodologia Coats-Redfern e Van-Krevelen. Nota-se que o linoleato de etila, apesar de apresentar duas insaturações, mostrou a maior estabilidade termo-oxidativa e índice de cetano (τ). Seguido do palmitato de etila, estearato de etila e oleato de etila que apresenta a menor estabilidade termo-oxidativa. Esses resultados mostram que o oleato de etila apesar de conter apenas uma insaturação, é o mais sensível ao ataque do oxigênio disponibilizado, mais que o linoleato de etila que apresenta duas insaturações. Além disso, nota-se que o índice de cetano é também influenciado pelo tamanho de cadeia e insaturação (LEIVA, 2006).

Tabela 27- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos ésteres etílicos em ar sintético.

Éster etílico	Método	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
Palmitato	CR (0,9987)	161,56	1,05	7,1058x10 ¹⁷	165,73	92,52	119,38
	VK (0,9987)	165,59	1,12	4,0844x10 ¹⁵	169,75	49,62	144,89
Estearato	CR (0,9991)	158,76	1,06	7,1441x10 ¹⁶	163,10	73,08	124,95
	VK (0,9991)	163,11	1,14	4,1303x10 ¹⁴	167,45	30,23	151,67
Oleato (1º etapa)*	CR (0,9992)	146,10	1,22	8,3728x10 ¹⁵	150,32	55,49	122,18
	VK (0,9988)	149,51	1,31	4,0782x10 ¹³	153,73	11,23	148,03
Linoleato (1º etapa)	CR (0,9992)	166,68	1,32	5,4777x10 ¹⁷	170,97	90,11	124,47
	VK (0,9991)	169,34	1,40	2,1131x10 ¹⁵	173,63	43,90	150,97
2º etapa	CR (0,9935)	204,93	3,37	1,1992x10 ²⁰	209,92	133,65	129,72
	VK (0,9940)	233,20	3,74	1,0936x10 ²⁰	238,19	132,89	158,45

4.3.2. Poder calorífico dos ésteres etílicos (componentes do biodiesel)

Para melhor entendimento do poder calorífico do biodiesel de soja e babaçu, foi realizado o estudo do poder calorífico dos ésteres etílicos para verificar a influencia do tamanho da cadeia carbônica e presença de insaturações nos valores do poder calorífico.

O palmitato de etila ($C_{18}H_{34}OH$) apresenta o menor poder calorífico $\Delta H_c = 41011 \text{ J g}^{-1}$, seguido do estearato de etila ($C_{20}H_{38}OH$) que apresenta $\Delta H_c = 41548 \text{ J g}^{-1}$. Esse aumento ocorre por causa do aumento do tamanho da cadeia carbônica assim como foi visto para o estudo do poder calorífico com os ácidos graxos (Tabela 21, p. 95). O oleato de etila ($C_{20}H_{36}OH$) que possui o mesmo tamanho de molécula que o estearato, porém apresenta uma insaturação na cadeia, apresenta menor poder calorífico $\Delta H_c = 41450 \text{ J g}^{-1}$, que o estearato de etila. Isso se deve à presença de uma insaturação (dupla ligação) que absorve mais energia na sua quebra do que na ligação simples (Tabela 28). Desse modo a porcentagem de diferentes ésteres etílicos ou metílicos do biodiesel irá influenciar no valor de poder calorífico dos diferentes biodieseis estudados.

Tabela 28- Poder calorífico dos ésteres etílicos estudados.

Éster etílico	1º amostra (J g^{-1})	2º amostra (J g^{-1})	3º amostra (J g^{-1})	Média (J g^{-1})	Desvio Padrão (%)
Palmitato	41034	41022	40977	41011	0,07
Estearato	41765	41558	41321	41548	0,53
Oleato	41441	41408	41501	41450	0,11

Ao comparar o poder calorífico dos ésteres etílicos com os ácidos graxos que lhe deram origem, observa-se que o éster etílico apresenta um aumento do poder calorífico devido aos 2 carbonos a mais incorporados na reação de esterificação dos ácidos graxos.

4.3.4. Análise térmica (TGA) em ar sintético de diferentes biodieseis

As Figuras 60 a 71 mostram as curvas TGA/DTG em atmosfera de ar sintético dos biodieseis estudados. O estudo em atmosfera de ar sintético possibilita verificar a estabilidade termo-oxidativa (metodologias CR e VK) e índice de cetano (τ) de forma indireta (Equação 11, p. 69). A maioria dos biodieseis estudados apresenta duas etapas de degradação térmica enquanto que o diesel mineral apresenta uma etapa. A primeira etapa de perda de massa refere-se à volatilização de parte de ésteres etílicos que foram degradados enquanto que a segunda etapa refere-se à degradação do asfalto formado pela polimerização de parte dos ésteres etílicos formados devido à presença de insaturações.

As curvas TGA dos biodieseis estudados em atmosfera de ar sintético apresentam perfil semelhante às curvas TGA/DTG em atmosfera de nitrogênio (APÊNDICE F).

Figura 60. Curva TGA/DTG do diesel mineral (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 61- Curva TGA/DTG do biodiesel de pinhão manso etílico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 62- Curva TGA/DTG do biodiesel de andiroba etílico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 63- Curva TGA/DTG do biodiesel de sebo bovino etílico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 64- Curva TGA/DTG do biodiesel de palma etílico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 65- Curva TGA/DTG do biodiesel de crambe etílico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 66- Curva TGA/DTG do biodiesel de Tilápia metílico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 67- Curva TGA/DTG do biodiesel de Tilápia etílico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 68- Curva TGA/DTG do biodiesel de canola metílico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 69- Curva TGA/DTG do biodiesel de canola etílico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 70- Curva TGA/DTG do biodiesel de babaçu etílico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 71- Curva TGA/DTG do biodiesel de soja etílico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Os dados das curvas TGA/DTG dos biodieseis e diesel mineral estudados em atmosfera de ar sintético foram colocados na Tabela 29. Nota-se que a maioria dos biodieseis apresenta duas etapas de degradação termo-oxidativa com exceção dos biodieseis de canola metílico, canola etílico e Tilápia metílico. Além disso, a faixa de temperatura na qual ocorre a degradação dos biodieseis está entre 170 a 349 °C, acima da temperatura do motor a diesel em funcionamento (97 °C). Mesmo assim, a exposição desses biodieseis ao longo do tempo leva a sua degradação e formação de asfaltenos como já descrito na literatura (SHARMA, 2012). O diesel, como esperado, apresenta o menor T_{onset} (°C), uma vez que apresenta o menor ponto de ebulição. Isso não é problema, pois o diesel não apresenta insaturações em sua molécula logo não se degrada e não forma asfaltenos.

Tabela 29- Dados das curvas TGA/DTG dos biodieseis em atmosfera de ar sintético, com a porcentagem de perda de massa (Δm), maior velocidade de perda de massa (dm) e intervalo de temperatura Tonset e Tendset (ΔT).

Combustível	ΔT (°C)	dm (°C)	Δm (%)
Diesel (1 etapa)	142-238	211	99
Soja (2 etapas)	204-260	245	95
	260-298	280	2
Babaçu (2 etapas)	162-251	211	92
	251-289	262	2
Canola metílico (1 etapa)	170-248	225	99
Canola etílico (1 etapa)	178-261	241	99
Tilápia metílico (1 etapa)	174-251	232	97
Tilápia etílico (2 etapas)	208-262	245	95
	262-310	290	3
Crambe (2 etapas)	228-301	258	92
	301-349	314	3
Palma (1 etapa)	207-264	251	94
Sebo bovino (2 etapas)	210-267	254	92
	267-309	300	2
Andiroba (2 etapas)	207-258	244	87
	258-404	327	5

Foram encontrados os parâmetros cinéticos e termodinâmicos desses biodieseis em atmosfera de ar sintético. Analisando comparativamente a primeira etapa de degradação térmica (Tabela 30), nota-se que o biodiesel de Tilápia etílico mostrou ser o mais vantajoso em relação à estabilidade termo-oxidativa e índice de cetano (τ) devido aos maiores valores para a energia de ativação (E), entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) e entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$) para a primeira etapa de degradação. Isso se deve a alta quantidade de ésteres etílicos de cadeias longas presente nesse biodiesel. Enquanto que o biodiesel de babaçu é mais instável nas mesmas condições devido à alta quantidade de ésteres etílicos de cadeias curtas.

O biodiesel de andiroba etílico é o segundo que apresenta a maior estabilidade termo-oxidativa e índice de cetano seguido do biodiesel de soja etílico. Apesar disso, o biodiesel de andiroba mostra a maior porcentagem para a segunda etapa (5%) mostrando ser o biodiesel mais problemático em relação à formação de asfaltenos. Isso se deve à grande quantidade de ésteres etílicos insaturados.

Os melhores biodieseis, que apresentaram apenas uma etapa, são os biodieseis de canola etílico, metílico, Tilápia metílico e palma etílico. Ou seja, tem menor quantidade de ésteres etílicos insaturados, portanto os menos propensos a formação de asfaltenos.

Em relação aos biodieseis obtidos pelas rotas metílicas e etílicas (canola e Tilápia) em atmosfera de ar sintético, nota-se que os biodieseis obtidos utilizando o etanol apresentam maior estabilidade térmica e índice de cetano devido à presença de um carbono a mais em suas cadeias carbônicas.

Tabela 30-Parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos biodieseis e diesel mineral em ar sintético.

Combustível	Método (r)	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
Diesel	CR (0,9991)	74,79	0,68	2,4986x10 ⁸	78,79	-88,12	121,17
	VK (0,9989)	75,33	0,82	6,5661x10 ⁵	79,33	-137,52	145,48
Andiroba Etílico (1º etapa)	CR (0,9991)	177,51	1,13	7,5332x10 ¹⁸	181,81	111,88	123,96
	VK (0,9990)	187,81	1,20	3,3803x10 ¹⁶	185,11	66,93	150,51
	CR (0,9824)	128,23	3,24	7,0399x10 ¹²	133,22	-4,77	136,08
	VK (0,9843)	153,37	3,81	4,1076x10 ¹²	158,36	-9,25	163,91
Sebo bovino Etílico (1º etapa)	CR (0,9987)	158,28	1,16	4,5980x10 ¹⁶	162,67	69,33	126,13
	VK (0,9986)	162,50	1,24	2,5248x10 ¹⁴	166,88	26,06	153,14
Palma Etílico	CR (0,9989)	157,35	1,10	4,4086x10 ¹⁶	161,71	69,03	125,54
	VK (0,9987)	161,53	1,18	2,4273x10 ¹⁴	165,89	25,78	152,38
Crambe Etílico (1º etapa)*	CR (0,9988)	137,93	1,15	6,5367x10 ¹³	142,57	14,35	134,56
	VK (0,9986)	142,26	1,24	3,3673x10 ¹¹	146,90	-29,44	163,33
Babaçu Etílico (1º etapa)	CR (0,9987)	98,23	1,39	1,3075x10 ¹¹	102,26	-36,12	119,75
	VK (0,9985)	99,53	1,53	4,0920x10 ⁸	103,55	-84,07	144,24

(Continua)

(Conclusão)

Tabela 30 - Parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos biodieseis e diesel mineral em ar sintético.

Combustível	Método (r)	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
Tilápia Etílico (1º etapa)	CR (0,9993)	178,40	1,21	8,2662x10 ¹⁸	182,70	112,64	124,35
	VK (0,9992)	181,38	1,28	3,4144x10 ¹⁶	181,51	67,00	150,98
Tilápia Metílico	CR (0,9988)	103,84	1,10	3,2119x10 ¹¹	108,04	-29,00	122,69
	VK (0,9986)	107,74	1,22	1,8721x10 ⁹	111,93	-71,78	148,19
Canola Etílico	CR (0,9985)	103,73	1,24	4,3613x10 ¹¹	107,87	-26,35	120,99
	VK (0,9984)	107,17	1,36	2,3084x10 ⁹	111,31	-69,92	146,13
Canola Metílico	CR (0,9994)	96,09	0,85	2,2354x10 ¹⁰	100,36	-51,31	126,73
	VK (0,9992)	98,80	0,97	9,3645x10 ⁷	103,07	-96,83	152,85
Soja Etílico (1º etapa)*	CR (0,9989)	175,21	1,33	6,0473x10 ¹⁸	179,52	110,04	122,52
	VK (0,9988)	178,80	1,41	4,2819x10 ¹⁶	180,36	68,88	148,98

4.3.5. Termogravimetria das blendas de biodiesel de soja B5, B10, B15, B20 e B30 em ar sintético

As curvas TGA das blendas de biodiesel de soja mostram informações importantes sobre a influência da quantidade de biodiesel na estabilidade termo-oxidativa das blendas com diesel mineral estudadas.

A Figura 72 mostra a curva TGA/DTG das blendas de biodiesel de soja B5, B10, B15, B20 e B30 todas com apenas uma etapa de degradação.

Figura 72- Curvas TGA das blendas de soja B5, B10, B15, B20 e B30.

Fonte: (Próprio autor).

Os dados das curvas TGA das blendas de biodiesel de soja estudados estão na Tabela 31. Verifica-se que quanto maior a quantidade de biodiesel presente na blenda, maior a temperatura de início de degradação (T_{onset}).

Tabela 31- Dados das curvas TGA/DTG das blendas de biodiesel de soja em atmosfera de ar sintético, com a porcentagem de perda de massa (Δm), maior velocidade de perda de massa (dm) e intervalo de temperatura (ΔT).

Blenda de soja	Δm (%)	dm (°C)	ΔT (°C)
B5	99	204	146-235
B10	99	208	151-238
B15	99	213	155-242
B20	98	219	159-246
B30	97	237	174-257
Diesel mineral	99	211	142-238

A Tabela 32 mostra que a presença de biodiesel na blenda melhora sua estabilidade termo-oxidativa (aumento da energia de ativação, fator pré-Exponencial, entalpia de ativação, entropia de ativação e energia de Gibbs de ativação) e índice de cetano. Nota-se que a blenda B30 apresenta maior índice de cetano, seguido da blenda B20, B15, B10 e B5.

Tabela 32- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos das blends de biodieseis de soja etílico e diesel mineral em ar sintético.

Combustível	Método (r)	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
B5	CR (0,9991)	77,53	0,73	4,5190x10 ⁸	81,57	-83,28	122,05
	VK (0,9989)	78,17	0,86	1,2015x10 ⁶	82,21	-132,58	146,65
B10	CR (0,9989)	87,54	1,27	1,6817x10 ¹⁰	91,50	-53,05	116,81
	VK (0,9988)	90,29	1,41	8,1587x10 ⁷	94,26	-97,35	140,70
B15	CR (0,9989)	94,75	1,37	8,5456x10 ¹⁰	98,79	-39,69	118,09
	VK (0,9978)	98,37	1,51	5,0472x10 ⁸	102,41	-82,36	142,44
B20	CR (0,9980)	106,49	1,30	8,4245x10 ¹¹	110,71	-21,04	121,40
	VK (0,9992)	112,03	1,42	7,4772x10 ⁹	116,25	-60,32	146,89
B30	CR (0,9986)	125,70	1,68	1,6187x10 ¹⁴	129,94	110,04	118,39
	VK (0,9986)	134,34	1,41	3,1337x10 ¹²	180,36	138,58	143,76

4.3.6. Poder calorífico dos biodieseis

Na Tabela 33 encontram-se os dados do poder calorífico para os biodieseis estudados e diesel mineral. Nota-se que em relação aos biodieseis de canola e Tilápia, o biodiesel obtido pela rota etílica apresenta maior poder calorífico devido a um carbono a mais em sua cadeia. Ao compararmos o poder calorífico dos biodieseis com sua respectiva matéria-prima (Tabela 21, p. 95), nota-se que houve um aumento na mesma proporção do

poder calorífico para os biodieseis obtidos. Desse modo a determinação do poder calorífico de óleos vegetais é uma ótima previsão para o poder calorífico do biodiesel que se pretende obter com a mesma matéria-prima.

Tabela 33- Resultados do poder calorífico dos biodieseis estudados.

Biodiesel	1º amostra (J g⁻¹)	2º amostra (J g⁻¹)	3º amostra (J g⁻¹)	Média (J g⁻¹)	Desvio Padrão (%)
Soja (etílico)	39814	39835	39859	39836	0,05
Babaçu (etílico)	38790	38602	38729	38707	0,24
Canola (etílico)	39438	39467	39471	39458	0,04
Canola (metílico)	39282	39413	39334	39343	0,02
Tilápia (etílico)	39604	39538	39657	39604	0,15
Tilápia (metílico)	38980	38901	39055	38978	0,02
Diesel Mineral	45837	45865	45828	45843	0,04

Como esperado, o diesel mineral apresenta maior poder calorífico ($\Delta H_c = 45843 \text{ J g}^{-1}$) que os biodieseis estudados. Isso se deve a quantidade de ligações C-C presentes no diesel que apresentam uma entalpia de ligação que varia em torno de 350 kJ mol^{-1} enquanto que as ligações C=C e C=O presentes no biodiesel varia em torno de 600 kJ mol^{-1} (WANDALAS et al., 2012). Apesar de o diesel mineral apresentar em sua composição cadeias carbônicas curtas ($\sim \text{C}_{12}\text{H}_{23}$), o que vai ser determinante nas condições de uma combustão sob pressão é justamente a quantidade de ligação presente na estrutura do biodiesel estudado. O diesel mineral apesar de ser mais volátil que o biodiesel, libera mais calor que o biodiesel durante uma combustão sob pressão. Ao compararmos somente biodieseis, como todos são constituídos por ésteres etílicos ou metílicos, o que influencia no poder calorífico é o tamanho da cadeia carbônica e suas insaturações. Ou seja, como foi visto no estudo do poder calorífico dos ácidos graxos e ésteres etílicos, quanto maior a cadeia carbônica maior o poder calorífico. Portanto biodieseis que apresentarem maiores quantidades de ésteres etílicos de cadeia carbônica longa apresentarão maior poder calorífico em relação a outro biodiesel, mas nunca maior que o diesel mineral (BUNCE et al, 2011).

Dentre os biodieseis estudados, o biodiesel de soja etílico apresenta o maior poder calorífico ($\Delta H_c = 39814 \text{ J g}^{-1}$), seguido do biodiesel de Tilápia etílico ($\Delta H_c = 39604 \text{ J g}^{-1}$) ambos influenciados por altas quantidades de ácidos graxos de cadeias longas. Por outro lado, o biodiesel de babaçu apresenta o menor poder calorífico ($\Delta H_c = 38707 \text{ J g}^{-1}$) influenciado pela alta porcentagem de ésteres etílicos oriundos do ácido láurico (C12:0) em sua composição (44,7%), isto é, um ácido graxo de cadeia curta.

4.4. Poder calorífico das blendas de biodiesel (B5, B10, B15, B20, B30 e B100)

Os resultados obtidos de poder calorífico para as blendas do diesel mineral e biodiesel de soja mostram a influencia de diferentes quantidades de biodiesel presente na blenda. A Tabela 34 mostra os valores obtidos para o poder calorífico das blendas de soja etílico com o diesel mineral. Os resultados mostram que o diesel mineral apresenta maior poder calorífico seguido da blenda B5, B10, B15, B20, B30, e B100.

Tabela 34- Poder calorífico das blendas de soja e do diesel mineral.

Combustível	1º amostra (J g⁻¹)	2º amostra (J g⁻¹)	3º amostra (J g⁻¹)	Média (J g⁻¹)	Desvio Padrão (%)
B5 (soja)	45396	45360	45330	45362	0,07
B10 (soja)	45232	45238	45211	45227	0,03
B15 (soja)	44736	44763	44755	44751	0,03
B20 (soja)	44447	44465	44478	44463	0,03
B30 (soja)	43916	43925	43941	43927	0,02
B100 (soja)	39814	39835	39859	39836	0,05
Diesel Mineral	45837	45865	45828	45843	0,04

O mesmo estudo do poder calorífico foi feito para as blendas de biodiesel de babaçu etílico. A Tabela 35 mostra os valores obtidos para o poder calorífico das blendas de babaçu (inclusive o B100) e do diesel mineral.

Tabela 35- Poder calorífico das blendas de babaçu e do diesel mineral.

Combustível	1º amostra (J g⁻¹)	2º amostra (J g⁻¹)	3º amostra (J g⁻¹)	Média (J g⁻¹)	Desvio Padrão (%)
B5 (babaçu)	44903	45286	45250	45131	0,004
B10 (babaçu)	44928	44714	44855	44832	0,002
B15 (babaçu)	44711	44700	44689	44700	0,0002
B20 (babaçu)	44280	44283	44304	44289	0,0002
B30 (babaçu)	43296	43507	43570	43457	0,003
B100 (babaçu)	38790	38602	38729	38707	0,24
Diesel Mineral	45837	45865	45828	45843	0,04

Observa-se que o biodiesel de babaçu em maior quantidade na blenda diminui o poder calorífico do combustível, como era de se esperar. O biodiesel de babaçu diminui ainda mais o poder calorífico em sua blenda se comparada à blenda de biodiesel de soja. Isso se deve a maior quantidade de ésteres de cadeias curtas presentes no biodiesel de babaçu. O mesmo estudo do poder calorífico foi feito para as blendas de biodiesel de canola etílico e metílico (Tabela 36). Nota-se que o biodiesel de canola etílico apresenta

maior poder calorífico que a mesma blenda do biodiesel metílico devido a um carbono a mais presente na cadeia.

Tabela 36- Poder calorífico das blends de canola metílico e etílico.

Combustível (J g ⁻¹)	1º amostra (J g ⁻¹)	2º amostra (J g ⁻¹)	3º amostra (J g ⁻¹)	Média (J g ⁻¹)	Desvio Padrão (%)
B5 (canola etílico)	44590	44610	44573	44591	0,004
B10 (canola etílico)	44200	44320	44341	44287	0,1
B15 (canola etílico)	44150	44149	44118	44139	0,04
B20 (canola etílico)	43620	43900	43889	43803	0,3
B30 (canola etílico)	42990	43350	42600	42980	0,8
B100 (canola etílico)	39438	39467	39471	39458	0,04
B5 (canola metílico)	44343	44347	44360	44350	0,02
B10 (canola metílico)	44110	44124	44111	44115	0,01
B15 (canola metílico)	43714	43734	43727	43725	0,02
B20 (canola metílico)	43310	43419	43390	43373	0,1
B30 (canola metílico)	42502	42390	42440	42444	0,1
B100 (canola metílico)	39282	39413	39334	39343	0,02

O mesmo estudo do poder calorífico foi feito para as blends de biodiesel de Tilápia etílico e metílico com o diesel mineral (Tabela 37). Assim como o biodiesel de canola, o biodiesel de Tilápia obtido pela rota etílico apresenta maior poder calorífico se comparado com o mesmo biodiesel obtido pela rota metílico.

Tabela 37- Poder calorífico das blends de Tilápia metílico e etílico.

Combustível (J g ⁻¹)	1º amostra (J g ⁻¹)	2º amostra (J g ⁻¹)	3º amostra (J g ⁻¹)	Média (J g ⁻¹)	Desvio Padrão (%)
B5 (tilápia etílico)	44389	44533	44542	44488	0,19
B10 (tilápia etílico)	44333	44125	44367	44275	0,3
B15 (tilápia etílico)	44042	44061	44056	44053	0,02
B20 (tilápia etílico)	43837	43830	43820	43829	0,02
B30 (tilápia etílico)	42885	42902	42898	42895	0,02
B100 (tilápia etílico)	39619	39538	39657	39604	0,15
B5 (tilápia metílico)	44611	44632	44626	44623	0,02
B10 (tilápia metílico)	44420	44426	44399	44415	0,03
B15 (tilápia metílico)	44052	44119	44090	44087	0,07
B20 (tilápia metílico)	43872	43887	43869	43876	0,02
B30 (tilápia metílico)	42447	42469	42458	42458	0,02
B100 (tilápia metílico)	38728	38815	38919	38820	0,02

4.5. Número de Cetano, Índice de Cetano e parâmetros de destilação T90 e T95 das blendas de Biodiesel de Soja (B5, B10, B15, B20 e B30)

O número de cetano corresponde ao atraso de ignição que um combustível provoca no motor a diesel. Valores elevados do número de cetano de um combustível significam um menor atraso na combustão, portanto um melhor combustível. Dessa forma, é importante que seja determinado o valor do número de cetano para todos os combustíveis, como parâmetro de comparação entre eles. A ANP exige que o biodiesel tenha um valor de número de cetano igual ou maior que 42, servindo como parâmetro de um bom biocombustível.

Foi encontrado o número de cetano, índice de cetano e os parâmetros de destilação T90 e T95 e a densidade com o aparelho IROX DIESEL para as blendas de biodiesel de soja B5, B10, B15, B20 e B30 e diesel mineral e os resultados encontram-se na Tabela 38. Nota-se que os resultados obtidos para o índice de cetano confirmam os resultados obtidos por TGA em atmosfera de ar sintético para as diferentes blendas de biodiesel, ou seja, quanto maior a quantidade de biodiesel na blenda com o diesel mineral, maior o índice de cetano. Isso mostra que o estudo para o índice de cetano utilizando a curva TGA para diferentes blendas do mesmo biodiesel pode trazer resultados bastante confiáveis.

Tabela 38- Índice de cetano, número de cetano e parâmetros de destilação (T90, T95) das blendas de biodiesel de soja.

	B30	B20	B15	B10	B5	Diesel
Número de Cetano (Vol%)	71,8	65,4	62,4	58,8	55,3	51,8
Índice de Cetano (Vol%)	81,7	71,4	66,8	61,0	55,0	49,6
T90 (°C)	404,7	386,4	379,5	369,8	359,1	346,7
T95 (°C)	419,4	400,8	393,4	384,4	372,8	359,4
Densidade a 30 °C	861,0	858,0	857,0	856,0	855,0	854,0

O índice de cetano e número de cetano diminuem com a redução da porcentagem de biodiesel presente na blenda. A blenda B30 possui o maior número de cetano, seguido do B20, B15, B10, B5 e finalmente o diesel mineral que possui o menor número de cetano. Portanto, o biodiesel de soja contido nas blendas melhora a qualidade referente à facilidade de ignição. Pode-se estimar que o biodiesel puro (B100) possuirá um número de cetano

ainda maior. Essa relação ocorre devido a um aumento na presença de ésteres etílico de cadeias longas presentes nas blendas.

Em relação aos dois parâmetros de destilação (T90 e T95), determinados pelo mesmo aparelho, a blenda B30 é o combustível menos volátil, seguido do B20, B15, B10, B5 e finalmente o diesel mineral que é o mais volátil. Esse resultado mostra que o combustível mais volátil (diesel mineral), não é aquele que apresenta uma maior facilidade de entrar em combustão, que no caso estudado é a blenda B30 (maior número de cetano).

Pode-se relacionar o poder calorífico e o número de cetano das blendas de biodiesel de soja estudados. A Figura 73 mostra a comparação entre o poder calorífico crescente e o número de cetano decrescente das blendas de soja e do diesel mineral.

Figura 73- Número de cetano e poder calorífico das blendas de soja e do diesel mineral.

Fonte: (Próprio autor).

Esse resultado mostra que em relação ao número de cetano o biodiesel leva vantagem sobre o diesel mineral, sendo um combustível que possui maior facilidade de entrar em combustão. Por outro lado, em relação ao poder calorífico o diesel mineral se mostra melhor que o biodiesel, ou seja, quanto menor a quantidade de biodiesel presente em uma blenda maior o poder calorífico.

O número de cetano é previsto pela ANP, que exige um número igual ou superior a NC= 42 (ANEXO), porém não faz exigência em relação ao poder calorífico, um parâmetro importante em relação ao rendimento de um combustível no motor.

Nota-se também, a importância da volatilidade para os combustíveis em relação ao número de cetano. Quanto menor a volatilidade (parâmetro T90) maior o número de

cetano. Observa-se pela Figura 74 um bom ajuste linear para ambos os valores ($R^2=0,99825$).

Figura 74-Relação entre o número de cetano e parâmetro de volatilidade T90 das blendas do biodiesel de soja.

Fonte: (Próprio autor).

Também existe uma relação direta entre a densidade do diesel mineral e blendas do biodiesel de soja e o número de cetano com um bom ajuste linear de ambos os valores ($R^2=0,97776$) (Figura 75). Na temperatura de 30 °C o diesel mineral apresenta a densidade $d=854 \text{ Kg m}^{-3}$ e $\text{NC}=51,8 \text{ vol\%}$, a blenda de soja B5 ($d=855 \text{ kg m}^{-3}$ e $\text{NC}=55,3 \text{ vol\%}$), B10 ($d=856 \text{ Kg m}^{-3}$ e $\text{NC}=58,8 \text{ vol\%}$), B15 ($d=857 \text{ Kg m}^{-3}$ e $\text{NC}=62,4 \text{ vol\%}$), B20 ($d=858 \text{ Kg m}^{-3}$ e $\text{NC}=65,4 \text{ vol\%}$) e B30 ($d=861 \text{ Kg m}^{-3}$ e $\text{NC}=71,8 \text{ vol\%}$).

Figura 75- Relação entre a densidade das blendas de soja e diesel mineral a 30 °C e número de cetano.

Fonte: (Próprio autor).

6. Conclusões

- Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da degradação térmica utilizando a curva TGA em atmosfera de nitrogênio mostraram que os ácidos graxos insaturados apresentam menor estabilidade térmica comparados com os ácidos graxos saturados.
- Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da degradação térmica utilizando a curva TGA em atmosfera de nitrogênio mostraram que o sebo bovino seguido do óleo de soja e óleo visceral de Tilápia apresentou a maior estabilidade térmica dentre os materiais lipídicos estudados.
- O óleo de babaçu se mostrou ser a matéria-prima mais vantajosa para a produção de biodiesel por craqueamento térmico.
- Em relação aos biodieseis, os resultados dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da degradação termo-oxidativa em atmosfera de ar sintético mostraram que os biodieseis de Tilápia etílico seguido do biodiesel de andiroba etílico e soja etílico apresentam os melhores índices de cetano e poder calorífico.
- O estudo cinético e termodinâmico das blendas de biodiesel de soja etílico com o diesel mineral B5, B10, B15, B20 e B30 mostraram que a presença do biodiesel melhora a estabilidade termo-oxidativa e índice de cetano da blenda.
- O DSC em atmosfera de ar sintético realizado para os óleos vegetais mostrou que o óleo de babaçu apresentou a maior estabilidade oxidativa.

REFERÊNCIAS

- AGEITEC -Agencia Embrapa de Informação Tecnológica . **Craqueamento**. (<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5eo0sawqe3wx8euqg.html>). Acesso em: 14 set. 2014.
- AHMAD, A.L; YASIN, N.H.M; DEREK, C.J.C; LIM, J.K. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 584-593, 2011.
- AKTAS, N.; KAYA M. Detection of beef body fat and margarine in butterfat by differential scanning calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 66, n. 3, p.795–801, 2006.
- ALLINGER, N. L. et al. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1978.
- ANP- Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustível. **Portaria n 255 de 15/09/2003 – Especificações do Biodiesel Puro**. Brasília, 2004. 10 p.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustível. **Resolução nº. 7, de 19 de março de 2008 (DOU 20.3.2008)**. Regulamento Técnico nº 01/ 2008. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2008.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustível. www.anp.org. Acesso em Agosto de 2014.
- ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação de estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa e processamento de alimentos (CEPPA)**, v. 19, p. 353, 2001.
- ANTT - Agência Nacional de Transportes Terrestres, **Registro nacional de transporte rodoviário de cargas**. Disponível em: < <http://www.antt.gov.br/index.php/content/view/4734.html> >. Acesso em: 02 set. 2014.
- ASTME2009-08. Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry, 2008.
- BAN-WEISS, G.; CHEN, J.; BUCHHOLTZ, B.; DIBBLER, R. A numerical investigation into the anomalous slight NO_x increase when burning biodiesel; a new (old) theory. **Fuel Process Technology**, v. 88, p. 659–667, 2007.
- BENOIT, P. M. D.; FERRILLO, R. G.; GRANZOW, A. H. Kinetic application :A comparison of dynamic and isothermal methods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 30, p. 869-877, 1985.
- BOROWITZKA, M.A. Algae oils for biofuels: Chemistry, physiology, and production. In: Cohen, Z, Ratledge, C (eds), Single Cell Oils. Microbial and algal oils. **AOCS Press**, Urbana: p. 271-289, 2010.
- BRADLEY, W. S.; WENDLANDT, W. W. Automated thermoanalytical techniques: automated thermobalance. **Analytical Chemistry**, v. 43, p. 223-227, 1971.

Brasil. MME; Ministério do Meio Ambiente, **Energia em 2013 – Brasil dados preliminares – abril 2010**). Disponível em < http://www.mme.gov.br/mme/menu/todas_publicacoes.html> Acesso em out. 2014.

BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae—a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable Sustainable Energy Review**, v. 14, p. 557–577, 2010.

BRITISH PHARMACOPEIA 2007; version 11.0. London: The Stationery Office, 2007.

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

BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: Techniques and Applications**. 2nd ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2001.

BRUCE, P. Y. **Química Orgânica**. 4 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006..

BUZA'S, I.; SIMON, J.; HOLLO, J. Study of the thermooxidative behavior of edible oils by thermal analysis. **Journal of American Oil Chemistry Society**, v. 56, p. 685–688, 1979.

BUNCE, M.; SNYDER, D.; ADI, G.; HALL, C.; KOEHLER, J.; DAVILA, B.; KUMAR, S.; GARIMELLA, P.; SANTON, D.; SHAVER, G. Optimization of soy-biodiesel combustion in a modern diesel engine. **Fuel**, v. 90, p. 2560–2570, 2011.

BURNHAM, A. K.; BRAUN, R. L. Global kinetic analysis of complex materials. **Energy Fuel**, v. 13, p. 1–22, 1999.

CARDONE, M.; MAZZONCINI, M.; MENINI, S.; ROCCO, V.; SENATORE, A.; SEGGINI, M.; VITOLO, S. Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: agronomic evaluation, fuel production by transesterification and characterization. **Biomass Bioenergy**, v. 25, p. 623–636, 2003.

CARIOCA, J.O.B.; FILHO, J.J.H.; LEAL, M.; MACAMBIRA, F.S. The hard choice for alternative biofuels to diesel in Brazil. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 1043–1050, 2009.

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

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

CHEN, P.; MIN, M.; CHEN, Y.; WANG, L.; LI, Y.; CHEN, Q.; WANG, C.; WAN, Y.; WAG, X.; CHENG, Y.; DENG, S.; HENNESSY, K.; LIN, X.; LIU Y.; WANG, Y.; MARTINEZ, B.; RUAN, R. Review of biological and engineering aspects of algae to fuel approach. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v. 2, p. 1–30, 2010.

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

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

COSTAS G. B. Differential Scanning Calorimetry in Food Research A Review. **Food Chemistry**, v.10, p. 239-265, 1983.

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

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

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

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho**. 2006. Dissertação (2006) – Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, Brasil.

DARNOKO, D.; CHERVAN M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. **J Am Oil Chem Soc**, v. 77, p. 1263 a 1267, 2000.

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

DEMIRBAS, A.; DEMIRBAS M. F., Importance of algae oil as a source of biodiesel, **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 163-179, 2011.

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

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

DEMIRBAS A. **Biodiesel**: a realistic fuel alternative for Diesel engines. London: Springer; 2008.

DMYTRYSHYN, S.L.; DALAI, A.K.; CHAUDHARI, S.T.; MISHRA, H.K.; REANEY M.J. Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 55–64, 2004.

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

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

FAO.**Globefish, Fish oil market report** – January 2009. New York. Food and Agric. Org. of the United Nations, New York; 2009.

FAOSTAT, **FAO Statistical Database – Fishery**. New York. Food and Agric. Org. of the United Nations, New York; 2008.

FARIA, E.P.; PRADO, A.G.S. Kinetic studies of the thermal degradation of cellulose acetate/niobium and chitosan/niobium composites. **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, p. 655–661, 2007.

FORNES, T.D.; YOON, P.J.; PAUL, D.R., Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. **Polymer**,v. 44, n. 24, p.7545–7556, 2003.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of American Oil Chemistry Society**, v. 61, p. 1638–1643, 1984.

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

GARCIA, M.J.A.; LUQUE, C.M.D.; VALCARCEL, M. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. **Journal of the American oil Chemists' Society**, 70: 3, 1993.

GIMZEWSKI, E., A multi-sample high-pressure DTA for measuring oxidation induction times. **Thermochim Acta**,v. 170, p. 97–105, 1990.

GLORIA, H.; AGUILERA, J.M. Assessment of the quality of heated oils by differential scanning calorimetry. **Journal of Agricultural Food Chemistry**,v. 46, n. 4, p. 1363–1368, 1998.

GABOTT, P. **Principles and applications of thermal analysis**. Oxford:Blackwell Publishing: Oxford, 2008.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 1-6, 2009.

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

GUILHERME R., OTAVIO M. **Análises térmicas, revisão bibliográfica**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

HELLÍN, L.C.; CLAUSELL, M. P.R. Incidencia de la fritura en la composición de la fracción lipídica de diversos aperitivos de consumo generalizado en nuestro país. **Anal. Bromatol.**, v.36, n.1, p.5 – 31, 1984.

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

HU, H.; GAO, K. Response of growth and fatty acid composition of *Nannocloropsis* sp. to environmental factors under elevated CO₂ concentration. **Biotechnology Letters**, v. 28, p. 987-992, 2006.

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

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 83, p. 823–833, 2006.

KNOTHE, G., Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition. **Energy Environ Sci.** v. 2, p 759 - 766, 2009.

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

KOWALSKI, B. Thermal-oxidative decomposition of studies. **Thermochim Acta**, v. 184, n. 1, p. 49-57, 1991.

KOWALSKI, B. Determination of specific heats of some edible oils and fats by differential scanning calorimetry. **J Therm. Anal.** v. 34, p. 1321–1326, 1988.

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

LI, X.H.; MENG, Y.Z.; ZHU, Q.; TJONG, S.C. Thermal decomposition characteristics of poly(propylene carbonate) using TG/IR and Py-GC/MS techniques. **Polym.Degrad. Stabil.** v. 81, n. 1, p. 157–165, 2003.

LICHTY, L. C. **Combustion Engine Process**, New York: Mc Graw-Hill, 1967.

LIN,L.; ZHOU, C.; SARITPORN, V.; SHEN, X.; DONG, M. **Applied Energy**, v. 88, p.1020-1031, 2011.

LIU, K.S. Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials. **J. Am. Oil Chem. Soc.** v.71, p. 1179–1187, 1994.

LUCAS, A. V. **Determinação de número de cetanos em misturas modelo de ésteres graxos através do nariz eletrônico e redes neurais artificiais**. Lorena: EEL-USP. Relatório final PIBIQ-CNPq, 2011.

MAGOSHI, J.; BECKER, M. A.; HAN, Z.; NAKAMURA, S. Thermal properties of seed proteins. **J. Therm. Anal. Calorim.** v. 70, p. 833-839, 2003.

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

MATHKAR, S.; KUMAR, S.; BYSTOL, A.; OLAWOORE. K.; MIN, D.; MARKOVICH, R.; RUSTUM, A. The use of differential scanning calorimetry for the purity verification of pharmaceutical reference standards. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis** v. 49, n. 3, p. 627–631, 2009.

MA, F.; CLEMENTS, L.D.; HANNA, H.A. The effect of mixing on transesterification of beef tallow. **Bioresour Technol.** v. 69, p. 289–293, 1999.

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

MME, Ministério de Minas e Energia, Relatório anual da produção de biocombustíveis. www.mme.org. Acessado em Agosto de 2014.

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

MITTELBAACH M., REMSCHMIDT C. **Biodiesel: The Comprehensive Handbook**. Viena: Boersedruck Ges. M.B.H., 2004.

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

MUNIYAPPA, P.R.; BRAMMER, S.C.; NOUREDDINI, H. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. **Bioresour. Technol.** v. 56, p. 19–24, 1996.

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

PARILKH, J.; CHANNIWALA, S.A.; GHOSAL, G. A. correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v.84, p. 487-494, 2005.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, p. 5393–5398, 2007.

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

RAMIREZ-VERDUZCO, L.F.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUES, J. E.; JACOB, A. R. J. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition, **Fuel**, v. 91, p. 102–111, 2012.

RELKIN, P.; SOURDT, S.; FOSSEUX, P.Y. Fat crystallization in complex food emulsions. **J Therm. Anal. Calorim.** v. 71, p. 187–195, 2003.

RIBEIRO, E. P; SERAVALLI, E. A. **Química de alimentos**, 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2007.

RODRIGUES, J. A. E.; CARDOSO, F. P. Correlating chemical structure and physical properties of vegetable oil esters, **J.A.O.C.S.** v. 83, p. 353, 2006.

ROOS, Y.H. Thermal analysis, state transitions and food quality. **J Therm. Anal. Calorim.** v. 71, p. 197-203, 2003.

SANTOS, N. A. **Propriedades termo-oxidativas e de fluxo do biodiesel de babaçu (*Orbignya phalerata*)**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba-UFPB, João Pessoa, Brasil, 2008.

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

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

SHARMA, B. K.; STIPANOVIC, A. J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry. **Thermochim. Acta**, v. 402, p. 1-18, 2003.

SHENG, C.; AZEVEDO, J.L.T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass Bioenergy**. v.28, p 499-507, 2005.

SILVA, G. A. **Síntese enzimática, caracterização físico-química e térmica de biodiesel de sebo bovino por rota etílica**. 2209. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP, Lorena, Brasil, 2009.

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

STONE, R. **Introduction to internal combustion engines**. 2nd ed. New York: Society of Automotive Engineers, 1992.

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

SZYBIST, J.; SONG, J.; ALAM, M.; BOEHMAN, A. Biodiesel combustion, emissions, and emission control. **Fuel Process Technol.** v. 88, p. 679-691, 2007.

TAN, C.P.; MAN, Y.B. Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: comparison of thermal properties and chemical composition. **J. Am. Oil Chem. Soc.** v. 77, p. 143-155, 2000.

TAN C.P.; MAN Y.B. Differential scanning calorimetric analysis for monitoring the oxidation of heated oils. **Food Chem.** v. 67, p. 177-184, 1999.

UNITED NATIONS GENERAL ASSEMBLY 2009. **Sixty-fourth session. Climate change and its possible security implications**. Disponível em < <http://daccess-ddsny.un.org/doc/UNDOC/GEN/N09/509/46/PDF/N0950946.pdf?OpenElement> > Acesso em out de 2011.

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

UNITED NATIONS DEVELOPMENT PROGRAMME: World Energy Assessment – WEA. **Energy and the challenge of sustainability**. Disponível em: http://www.undp.org/content/undp/en/home/librarypage/environment-energy/sustainable_energy/world_energy_assessment/energyandthechallengeofsustainability.html >. Acesso em: 14 setembro. 2014.

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

VAN GERPEN, J. 2005. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology** 86 (10): 1097-1107. *stice*, v. 41, p.107-111, 2001.

VICHI F. M.; MANSOR M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 757-767, 2009.

VISENTAINER, J. V; FRANCO, M. R. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação**. São Paulo: Varela, 2006.

WANDALAS, C.; ARAUJO, MURILLO S. DUARTE, ROMULO DAVI A. ANDRADE, ALEXANDRE G. S. PRADO. Determinação calorimétrica de blenda do tipo diesel/biodiesel.VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. **Anais do congresso**. Campos de Jordão: Ed. Abratec. 2012.

WAN NIK, W.B.; ANI, F.N.; MASJUKI, H.H. Thermal stability evaluation of palm oil as energy transport media. **Energy ConversionManagement**, v. 46, p.2198–2215, 2005.

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

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

APÊNDICE A

Curvas TGA/DTG dos ácidos graxos em atmosfera de nitrogênio

Figura 1. Curva TGA/DTG do ácido láurico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 2. Curva TGA/DTG do ácido mirístico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 3. Curva TGA/DTG do ácido palmítico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 4. Curva TGA/DTG do ácido esteárico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 5. Curva TGA/DTG do ácido oleico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 6. Curva TGA/DTG do ácido linoleico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

APÊNDICE B

Curvas TGA/DTG dos ácidos graxos em atmosfera de ar sintético e respectivos dados em tabela

Figura 1.Curva TGA/DTG do ácido láurico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 2.Curvas TGA/DTG do ácido mirístico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 4. Curva TGA/DTG do ácido estearico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 5. Curva TGA/DTG do ácido oleico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 6. Curva TGA/DTG do ácido linoleico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Tabela 1- Dados das curvas TGA/DTG dos ácidos graxos estudados em atmosfera de ar sintético com a porcentagem de perda de massa (Δm), maior velocidade de perda de massa (dm), temperatura de início de degradação (T_{onset}) e intervalo de temperatura (ΔT).

<i>Ácido graxo</i>	<i>Δm (%)</i>	<i>dm (°C)</i>	<i>T_{onset} (°C)</i>	<i>ΔT (°C)</i>
Ác. láurico (C12:0)	97	200	173	173-224
Ác. mirístico (C14:0)	97	217	192	192-229
Ác. palmítico (C16:0)	97	234	209	209-247
Ác. esteárico (C18:0)	94	251	223	223-368
Ác. oleico (C18:1)	87	248	217	217-261
(2 etapas)	6	305		261-350
Ác. linoleico (C18:2)	72	249	214	214-266
(3 etapas)	12	306		266-337
	16	494		401-573

Tabela 2- Parametros cinéticos e termodinâmicos da degradação térmica dos ácidos graxos obtidos por TGA em atmosfera de ar sintético.

Amostra	Método (r)	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
Láurico (C12:0)	CR (0,9981)	212,01	1,04	2,7296x10 ²⁴	215,95	219,05	112,34
	VK (0,9981)	215,30	1,47	1,4019x10 ²²	234,79	175,22	136,35
Mirístico (C14:0)	CR (0,9994)	222,72	1,15	2,3352x10 ²⁵	226,65	173,02	144,81
	VK (0,9994)	230,72	1,20	7,9522x10 ²²	234,79	189,35	142,01
Palmítico (C16:0)	CR (0,9992)	243,08	1,21	1,1687x10 ²⁶	247,30	249,70	120,70
	VK (0,9992)	245,49	1,26	4,2186x10 ²³	249,70	202,94	146,81
Estearico (C18:0)	CR (0,9992)	235,85	1,42	3,3613x10 ²⁴	240,21	219,92	124,96
	VK (0,9991)	238,54	1,48	1,2380x10 ²²	242,89	173,33	152,06
Oleico (C18:1)	CR (0,9987)	210,24	1,22	1,2667x10 ²²	214,57	173,57	124,14
	VK (0,9987)	214,18	1,29	6,4569x10 ¹⁹	218,51	129,68	150,95
Linoleico (C18:2)	CR (0,9991)	188,08	1,25	5,7292x10 ¹⁹	195,64	128,67	125,25
	VK (0,9990)	191,07	1,32	2,3279x10 ¹⁷	195,41	82,90	152,14
2º etapa	CR (0,9930)	202,85	2,53	5,8160x10 ¹⁹	207,67	127,93	133,59
	VK (0,9982)	213,26	2,69	1,0600x10 ¹⁸	218,08	94,64	163,28
3º etapa	CR (0,9983)	305,28	1,57	6,2260x10 ¹⁹	311,65	164,41	185,55
	VK (0,9982)	309,31	1,64	1,6031x10 ¹⁹	315,69	114,88	227,57

APÊNDICE C

Curvas DSC dos ácidos graxos em atmosfera de ar sintético e gráfico de pureza por Van't Hoff

Figura 1. Curva DSC do ácido láurico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 2. Pureza do ácido láurico obtido pela Lei de Van't Hoff.

Fonte: (Próprio autor).

Figura 3. Curva DSC do ácido mirístico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 4. Pureza do ácido mirístico obtido pela Lei de Van't Hoff.

Fonte: (Próprio autor).

Figura 5. Curva DSC do ácido palmítico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 6. Pureza do ácido palmítico obtido pela Lei de Van't Hoff.

Fonte: (Próprio autor).

Figura 7. Curva DSC do ácido esteárico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 8. Pureza do ácido esteárico obtido pela Lei de Van't Hoff.

Fonte: (Próprio autor).

Figura 9. Curva do ácido oleico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 10. Curva do ácido linoleico (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

APÊNDICE D

Curvas TGA/DTG das matérias-primas em atmosfera de ar sintético e respectivos dados em tabela

Figura 1. Curva TGA/DTG do óleo de andiroba (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 2. Curva TGA/DTG do óleo de crambe (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 3. Curva TGA/DTG do óleo de pinhão manso (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 4. Curva TGA/DTG do sebo bovino (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 5. Curva TGA/DTG do óleo de palma (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 6. Curva TGA/DTG do óleo de babaçu (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 7. Curva TGA/DTG do óleo de soja (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 8. Curva TGA/DTG do óleo visceral de Tilápia (ar sintético).

Fonte: (Próprio autor).

Tabela 1- Dados das curvas TGA/DTG dos óleos em atmosfera de ar sintético, com a porcentagem de perda de massa (Δm), maior velocidade de perda de massa (dm), e intervalo de temperatura (ΔT) delimitado pelo T_{onset} e T_{endset} .

Matéria-prima	ΔT (°C)	dm (°C)	Δm (%)
Andiroba (3 etapas)	173-278	209	3
	374-429	415	76
	505-545	520	5
Crambe (3 etapas)	136-240	207	3
	372-434	418	61
	444-482	556	24
	518-560	533	5
Pinhão manso (4 etapas)	152-266	226	3
	388-365	433	91
Palma (4 etapas)	198-280	231	4
	358-438	408	85
	438-475	461	5
Soja (3 etapas)	338-389	369	56
	389-467	372	30
	504-575	538	11
Babaçu (3 etapas)	265-311	295	77
	311-384	358	15
	498-561	519	4
Sebo bovino (4 etapas)	107-236	139	3
	304-367	346	64
	404-445	422	21
	507-549	539	14
Óleo de Tilápia (3 etapas)	379-431	416	80
	431-480	460	12
	503-549	520	6

Tabela 2- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos das matérias-primas em ar sintético.

Matéria-prima	Método (r)	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
Andiroba	CR (0,9733)	89,82	1,61	6,6783x10 ⁹	93,83	-60,82	123,15
	VK (0,9970)	87,23	1,78	7,4899x10 ⁶	91,24	-117,30	201,44
2º etapa	CR (0,9989)	296,86	1,26	4,4344x10 ²³	302,58	200,82	164,41
	VK (0,9989)	302,14	1,32	1,7238x10 ²¹	307,86	154,68	207,07
3º etapa	CR (0,9895)	540,07	2,32	3,8261x10 ⁴⁰	546,11	524,58	164,74
	VK (0,9896)	557,36	2,38	3,5745x10 ³⁸	557,36	485,73	204,23
4º etapa	CR (0,9974)	699,71	2,07	1,3620x10 ⁴⁷	706,30	649,27	191,42
	VK (0,9973)	673,50	2,00	-	680,09	-	-
Crambe	CR (0,9996)	77,51	1,11	9,8112x10 ⁸	81,50	-76,73	118,33
	VK (0,9995)	80,49	1,27	5,1178x10 ⁶	84,48	-120,43	142,29
2º etapa	CR (0,9989)	257,05	1,17	2,6664x10 ²⁰	262,79	139,12	166,65
	VK (0,9989)	262,03	1,24	9,8630x10 ¹⁷	267,77	92,57	203,81
3º etapa	CR (0,9989)	718,25	2,33	3,0682x10 ⁵²	724,31	752,44	175,77
	VK (0,9989)	632,71	2,00	-	638,77	-	-
4º etapa	CR (0,9984)	769,24	2,27	7,6756x10 ⁵⁰	775,94	720,95	194,85
	VK (0,9979)	692,72	2,00	-	699,42	-	-
Pinhão manso	CR (0,9997)	103,10	1,11	5,0866x10 ¹¹	107,11	-24,81	119,10
	VK (0,9997)	105,59	1,85	2,2022x10 ⁹	109,60	-70,06	143,44
2ª etapa	CR (0,9994)	257,90	1,44	8,7323x10 ¹⁹	263,77	129,66	172,22
	VK (0,9994)	261,08	1,52	2,2466x10 ¹⁷	266,95	80,09	210,40

(Continua)

(Continuação)

Tabela 2- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos das matérias-primas em ar sintético.

Matéria-prima	Método (r)	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
Palma (1º etapa)	CR (0,9983)	104,23	1,15	8,8537x10 ¹⁰	108,42	-39,70	128,44
	VK (0,9981)	101,74	1,27	9,9128x10 ⁷	105,93	-96,19	154,41
2º etapa	CR (0,9990)	211,68	1,38	1,1669x10 ¹⁷	217,34	74,94	166,30
	VK (0,9989)	215,20	1,47	3,4369x10 ¹⁴	220,86	26,49	202,81
3º etapa	CR (0,9914)	809,59	3,28	1,0768x10 ⁶⁰	815,69	896,83	157,41
	VK (0,9915)	835,72	3,38	-	841,82	-	157,41
Babaçu (1º etapa)	CR (0,9991)	262,40	1,41	1,5020x10 ²⁵	267,13	231,70	135,52
	VK (0,9991)	265,67	1,47	5,5069x10 ²²	270,39	185,07	155,47
2ª etapa	CR (0,9950)	252,38	2,62	4,2661x10 ²²	257,62	182,07	142,73
	VK (0,9951)	266,72	2,77	1,2932x10 ²¹	271,96	153,01	175,41
3º etapa	CR (0,9976)	448,64	2,04	2,3858x10 ³⁰	455,23	328,50	195,05
	VK (0,9976)	449,37	2,12	3,4012x10 ²⁷	455,95	274,02	238,93
Soja (1º etapa)	CR (0,9993)	310,34	1,44	1,6293x10 ²⁶	315,68	250,50	154,85
	VK (0,9992)	312,92	1,50	4,2432x10 ²³	329,52	201,03	189,19
2º etapa	CR (0,9955)	191,51	1,34	8,0754x10 ¹⁴	197,46	33,18	173,70
	VK (0,9954)	196,64	1,43	2,9801x10 ¹²	202,59	-13,39	212,18
3º etapa	CR (0,9979)	370,88	1,78	5,9111x10 ²⁴	377,63	220,99	198,40
	VK (0,9979)	373,69	1,86	1,1425x10 ²²	380,43	169,03	243,34

(Continua)

(Conclusão)

Tabela 2- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos das matérias-primas em ar sintético.

Matéria-prima	Método (r)	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
Sebo bovino	CR (0,9916)	54,65	1,93	6,2981x10 ⁶	58,08	-117,43	106,46
	VK (0,9910)	48,01	2,00	2,1170x10 ³	51,44	-183,93	127,22
2º etapa	CR (0,9993)	212,05	1,25	6,1758x10 ¹⁸	217,19	108,73	149,88
	VK (0,9975)	215,83	1,33	2,2335x10 ¹⁶	220,97	61,99	182,60
3º etapa	CR (0,9976)	518,22	2,07	1,2041x10 ⁴⁰	524,00	515,34	165,83
	VK (0,9896)	499,58	2,00	6,2699x10 ³⁵	505,36	433,34	204,18
4º etapa	CR (0,9981)	422,75	1,77	1,6151x10 ²⁸	429,50	286,76	196,64
	VK (0,9981)	426,74	1,84	3,7119x10 ²⁵	433,49	236,25	241,65
Óleo de Tilápia	CR (0,9990)	318,91	1,23	1,7662x10 ²⁵	324,63	231,44	165,17
	VK (0,9992)	323,79	1,29	6,3259x10 ²²	329,52	184,62	202,32
2º etapa	CR (0,9917)	457,19	2,41	1,6123x10 ³⁴	463,28	402,46	168,28
	VK (0,9989)	394,56	2,00	4,6100x10 ²⁶	400,66	258,05	211,51
3º etapa	CR (0,9978)	608,82	2,04	1,1375x10 ⁴	615,41	532,91	192,80
	VK (0,9978)	590,23	2,00	8,0043x10 ³⁶	596,83	453,42	237,26

APÊNDICE E

Curvas TGA/DTG dos ésteres etílicos em atmosfera de nitrogênio e respectivos dados em tabela

Figura 1. Curvas TGA/DTG dos palmitato de etila (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 2. Curvas TGA/DTG do estearato de etila (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 3. Curvas TGA/DTG dos oleato de etila (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 4. Curvas TGA/DTG dos linoleato de etila (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Tabela 1- Dados das curvas TGA/DTG dos ésteres etílicos em atmosfera de nitrogênio com a porcentagem de perda de massa (Δm), maior velocidade de perda de massa (dm), temperatura de início de degradação (T_{onset}) e intervalo de temperatura (ΔT).

Éster etílico	Δm (%)	dm (°C)	ΔT (°C)
Palmitato de etila ($C_{18}H_{36}O_2$)	98	234	194-245
Estearato de etila ($C_{20}H_{40}O_2$)	98	238	203-250
Oleato de etila ($C_{20}H_{38}O_2$)	98	236	198-247
	3	300	247-310
Linoleato de etila ($C_{20}H_{36}O_2$)	96	242	200-265
	7	326	267-390

Tabela 2- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos ésteres etílicos em N_2 .

Éster etílico	Método (r)	E ($kJ\ mol^{-1}$)	n	A (s^{-1})	$\Delta H^\ddagger$ ($kJ\ mol^{-1}$)	$\Delta S^\ddagger$ ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)	$\Delta G^\ddagger$ ($kJ\ mol^{-1}$)
Palmitato	CR (0,9988)	160,64	1,01	$3,1788 \times 10^{17}$	164,85	85,73	121,39
	VK (0,9987)	164,28	1,08	$1,6216 \times 10^{15}$	168,49	41,85	147,28
Estearato	CR (0,9992)	178,42	0,93	$1,3902 \times 10^{19}$	182,67	117,07	122,84
	VK (0,9992)	181,16	0,99	$5,5043 \times 10^{16}$	185,40	71,08	149,08
Oleato (1º etapa)	CR (0,9989)	173,54	1,06	$5,9891 \times 10^{18}$	177,78	110,11	121,73
	VK (0,9988)	177,21	1,13	$3,0279 \times 10^{16}$	181,44	66,15	147,77
Linoleato (1º etapa)	CR (0,9994)	146,67	1,21	$4,4447 \times 10^{15}$	150,96	50,08	122,84
	VK (0,9993)	149,47	1,30	$1,7970 \times 10^{13}$	153,76	4,27	149,08
	2º etapa	CR (0,9994)	2,02	$2,6852 \times 10^{25}$	374,62	234,00	194,43
		VK (0,9993)	2,10	$1,5839 \times 10^{22}$	369,59	172,18	237,01

APÊNDICE F

Curvas TGA/DTG dos biodieseis em atmosfera de nitrogênio e respectivos dados em tabela

Figura 1. Curva TGA/DTG do diesel mineral etílico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 2. Curva TGA/DTG do biodiesel de andiroba etílico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 3. Curva TGA/DTG do biodiesel de sebo bovino etílico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 4. Curva TGA/DTG do biodiesel de palma etílico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 5. Curva TGA/DTG do biodiesel de crambe etílico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 6. Curva TGA/DTG do biodiesel de tilápia metílico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 7. Curva TGA/DTG do biodiesel de tilápia etílico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 8. Curva TGA/DTG do biodiesel de canola metílico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 9. Curva TGA/DTG do biodiesel de canola etílico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 10. Curva TG/DTG do biodiesel de babaçu etílico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Figura 11. Curva TGA/DTG do biodiesel de soja etílico (nitrogênio).

Fonte: (Próprio autor).

Tabela 1- Dados das curvas TGA/DTG dos biodieseis em atmosfera de nitrogênio, com a porcentagem de perda de massa (Δm), maior velocidade de perda de massa (dm) e intervalo de temperatura T_{onset} e T_{endset} (ΔT).

Combustível	ΔT (°C)	dm (°C)	Δm (%)
Diesel (1 etapa)	153-206	225	99
Soja etílico (2 etapas)	223-274	259	95
	273-360	292	4
Babaçu etílico (2 etapas)	171-248	235	92
	248-295	260	2
Canola metílico (1 etapa)	178-261	241	96
Canola etílico (2 etapas)	192-265	247	95
	265-384	298	4
Tilápia metílico (1 etapa)	208-258	246	95
Tilápia etílico (1 etapa)	210-264	245	96
Crambe (2 etapas)	231-302	286	92
	302-350	320	4
Palma (2 etapas)	208-263	250	94
	263-298	-	2
Sebo bovino (2 etapas)	212-270	255	93
	270-338	-	4
Andiroba (2 etapas)	213-263	250	92
	263-340	-	6

Tabela 2- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos biodieseis e diesel mineral em N₂.

Combustível	Método (r)	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
Diesel	CR (0,9990)	76,42	1,24	4,0751x10 ⁸	80,56	-84,34	122,57
	VK (0,9988)	79,79	1,41	2,2345x10 ⁶	83,93	-127,62	147,49
Andiroba Etílico (1º etapa)*	CR (0,9990)	184,02	1,13	2,3201x10 ¹⁹	188,36	121,14	125,01
	VK (0,9990)	187,81	1,20	1,1472x10 ¹⁷	192,16	77,00	151,89
Sebo bovino Etílico (1º etapa)*	CR (0,9988)	159,80	1,19	5,6157x10 ¹⁶	164,19	292,40	172,39
	VK (0,9987)	163,62	1,27	2,7833x10 ¹⁴	168,01	242,03	211,24
Palma Etílico (1ª etapa)	CR (0,9988)	161,16	1,12	1,1383x10 ¹⁷	165,51	76,93	125,27
	VK (0,9987)	165,29	1,20	6,1985x10 ¹⁴	169,64	33,59	152,07
Crambe Etílico (1º etapa)*	CR (0,9988)	145,71	1,24	3,6975x10 ¹⁴	150,35	28,74	134,28
	VK (0,9987)	150,82	1,34	2,2703x10 ¹²	155,47	-13,59	163,07
Babaçu Etílico (1º etapa)*	CR (0,9990)	90,01	1,17	1,5521x10 ¹⁰	94,10	-53,98	120,66
	VK (0,9987)	92,73	1,30	7,0562x10 ⁷	96,82	-98,82	145,45

(Continua).

(Conclusão)

Tabela 2- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos biodieseis e diesel mineral em N₂.

Combustível	Método (r)	E (kJ mol ⁻¹)	n	A (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
Tilápia Etílico	CR (0,9990)	173,65	1,00	2,5842x10 ¹⁸	177,96	102,96	124,53
	VK (0,9989)	177,19	1,07	1,2227x10 ¹⁶	181,51	58,45	151,17
Tilápia Metílico	CR (0,9984)	171,93	1,29	1,5205x10 ¹⁸	176,29	98,47	125,01
	VK (0,9983)	176,50	1,37	9,1170x10 ¹⁵	180,85	55,93	151,89
Canola Etílico (1º etapa)	CR (0,9989)	118,27	1,09	4,7858x10 ¹²	122,59	-6,79	126,12
	VK (0,9987)	121,85	1,19	2,3899x10 ¹⁰	126,17	-50,85	152,62
2º etapa	CR (-)	-	-	-	-	-	-
	VK (-)	-	-	-	-	-	-
Canola Metílico	CR (0,9985)	97,95	1,14	5,1811x10 ¹⁰	102,22	-44,32	125,01
	VK (0,9983)	102,12	1,27	3,1722x10 ⁸	106,39	-86,69	150,95
Soja Etílico (1º etapa)*	CR (0,9983)	206,82	1,26	2,8270x10 ²¹	211,24	160,93	125,63
	VK (0,9983)	211,98	1,33	1,8613x10 ¹⁹	216,41	119,17	153,01

ANEXO I

RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – RET. DOU 19.4.2005

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, em exercício, no uso das atribuições que lhe foram conferidas pela Portaria ANP nº 139, de 14 de julho de 2004, com base nas disposições da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 e na Resolução de Diretoria nº 499, de 18 de novembro de 2004 e

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Art. 4. Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado, armazenado em embalagem cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa inviolável, mantida em local refrigerado em torno de 4°C em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

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

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

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

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

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

onde:

Característica – item da especificação do produto

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

Art. 5. Os Produtores de biodiesel deverão enviar os dados de qualidade do produto comercializado à ANP conforme Resolução ANP nº 17, de 1º de setembro de 2004 ou legislação que venha substituí-la.

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

da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

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

Parágrafo único. Para a mistura autorizada óleo diesel/biodiesel deverá ser atendida a Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003.

Art. 8. A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel à auditoria de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

Art. 9. É proibida a adição de corante ao biodiesel.

Art. 10. O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

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

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

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO A

REGULAMENTO TÉCNICO Nº 4/2004

1. Objetivo

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

2. Normas Aplicáveis

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

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

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

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

MÉTODO	TÍTULO
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e API – Método do densímetro
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 9842	Produtos de petróleo – Determinação do teor de cinzas
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D 1298	Massa Específica, Densidade Relativa e Grau API de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo pelo Método do Hidrômetro Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 4052	Massa Específica e Densidade Relativa pelo Densímetro Digital Digital Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D 445	Viscosidade Cinemática de Líquidos Transparentes e Opacos Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 2709	Água e Sedimentos nos Combustíveis Destilados Médios por Centrifugação Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge
ASTM D 93	Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky-Martens Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 1160	Destilação de Produtos de Petróleo a Pressão Reduzida Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure
ASTM D 4530	Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D	Resíduo de Carbono Conradson de Produtos de Petróleo

189	Conradson Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 874	Cinzas Sulfatadas de Óleos Lubrificantes e Aditivos Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D 4294	Enxofre em Produtos de Petróleo por Espectrometria de Fluorescência de Raios X- Energia Dispersiva Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Enxofre Total em Hidrocarbonetos Líquidos, Combustíveis para Motor e Óleos por Fluorescência de Ultravioleta Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D 4951	Determinação de Elementos de Aditivos em Óleos Lubrificantes por Espectrometria de Emissão de Plasma Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D 130	Detecção da Corrosividade ao Cobre de Produtos de Petróleo pelo Teste de Lâmina de Cobre Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D 613	Número de Cetano de Óleo Diesel Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D 6371	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Óleo Diesel e Óleos de

Aquecimento Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels	
ASTM D 664	Índice de Acidez dos Produtos de Petróleo por Titulação Potenciométrica Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D 6584	Determinação da Glicerina Livre e Total em Biodiesel Metil Ésteres por Cromatografia Gasosa Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography

2.3. Métodos ISO/EN

MÉTODO	TÍTULO
EN ISO 3104	Produtos de Petróleo – Líquidos opacos e transparentes – Determinação de viscosidade cinemática e cálculo de viscosidade dinâmica Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity

EN ISO 12937	Produtos de Petróleo – Determinação de água – Método de Titulação Karl Fischer Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration Method
EN ISO 12662	Produtos Líquidos de Petróleo – Determinação de contaminação em destilados médios Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
ISSO/CD 3679	Produtos de Petróleo – Determinação de ponto de fulgor – Equilíbrio de fases em vaso fechado Petroleum Products – Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup
EN 14103	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de éster e ácido linolênico metil éster Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN ISO 10370	Produtos de Petróleo – Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
ISO 3987	Produtos de Petróleo – Óleos Lubrificantes e Aditivos – Determinação de Cinzas Sulfatadas Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 14596	Produtos de Petróleo – Determinação de Enxofre – Espectrometria de Fluorescência de Raio X Petroleum Products – Determination of sulfur content – Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of

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

EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14538	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Ca e Mg por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca and Mg content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma(ICP OES)
EN 14107	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Fósforo por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN ISO 2160	Produtos de Petróleo – Corrosividade ao Cobre – Teste de Lâmina de Cobre Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 5165	Óleo Diesel – Determinação de Qualidade de Ignição – Método Cetano Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine method
EN 14104	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação do Índice de Acidez Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Glicerina livre e mono-, di- e triglicerídeo – (Método de Referência) Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Glicerina Livre Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14110	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Metanol Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of

methanol content

EN 14111	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Índice de Iodo Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação da estabilidade à oxidação (teste de oxidação acelerada) Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)

Tabela I: Especificação do Biodiesel B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C,	Mm ² /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598 -	93 -	- EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	- -	4530, 189	EN ISO 10370, -
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	- -	4294 5453 -	- EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	- -	- -	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538

Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de	°C	(7)	14747	6371	-

filtro a frio, máx.					
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	- EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	- - -	6584 (8) (9) - -	- EN 14105 (8) (9) EN 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Monoglicerídeos (6).	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Diglicerídeos (6)	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Triglicerídeos (6)	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo (6)	Anotar	-	-	EN 14111 (8)	
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas.

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

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

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

(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

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

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

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

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

ANEXO B

Metodologias para análise de biodiesel de mamona

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

CENPES/PDEDS/QM

Novembro /2004

I – Introdução

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

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

Capítulo 1:

DETERMINAÇÃO DE GLICERINA LIVRE EM BIODIESEL POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

1. OBJETIVO

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

2. DEFINIÇÕES

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

3. RESUMO DO MÉTODO

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

4. APARELHAGEM

4.1. Cromatógrafo a gás.

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

4.2. Computador

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos.

4.3. Coluna

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

4.4. Amostrador automático.

4.5. Balança analítica.

5. MATERIAIS E REAGENTES

5.1. Etanol, pureza maior que 99%.

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

5.3. Frasco de solvente e descarte para amostrador automático.

5.4. Frasco com capacidade de 10 mL com tampa.

5.5. Microseringa com capacidade de 5.0µL ou 10.0µL.

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

5.7. Glicerina, pureza maior que 99%.

5.8. Hidrogênio, pureza 99,999%.

5.9. Nitrogênio, pureza 99,999%.

5.10. Ar sintético, pureza 99,999%.

5.11. Hélio, pureza 99,999%.

6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparo da aparelhagem.

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

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

6.1.3. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo:

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

b) Rampa 1:

Programação = 10°C/min.

Temperatura final = 210°C.

Tempo final = 52min.

c) Gás de arraste: hélio.

d) Temperatura do detector: 300°C.

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

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

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

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

i) Volume a ser injetado: 1.0µL.

j) Estabelecer o tempo de análise em 66min.

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

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

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

6.2. Preparo da Curva de Calibração.

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

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

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

6.2.4. Injetar cada solução pelo menos três vezes.

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

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

Onde:

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

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

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

n = número correspondente à solução preparada

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

6.3. Preparo da amostra contendo padrão interno.

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

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

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

6.4. Execução do ensaio.

6.4.1. Injetar 1.0µL da solução da amostra de biodiesel + padrão interno, pelo menos três vezes.

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

7. CÁLCULOS E RESULTADOS

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

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

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

ANEXO

Capítulo 2:

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

1. OBJETIVO

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

2. DEFINIÇÕES

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

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

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

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

3. RESUMO DO MÉTODO

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

4. APARELHAGEM

4.1. Cromatógrafo a gás.

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

4.2. Computador.

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos.

4.3. Coluna.

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

4.4. Amostrador automático.

4.5. Balança analítica.

5. MATERIAIS E REAGENTES

5.1. Clorofórmio P.A..

5.2. Piridina P.A..

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

5.4. Frasco de solvente e descarte para amostrador automático.

5.5. Frasco âmbar de 20mL, com tampa.

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

5.7. Pipetas Pasteur.

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

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

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

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

5.12. Hidrogênio, pureza de 99,999%.

5.13. Nitrogênio, pureza de 99,999%.

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

5.15. Hélio, pureza de 99,999%.

6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparação da aparelhagem.

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

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

6.1.3. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo:

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

b) Rampa 1:

Programação = 15°C/min.

Temperatura final = 180°C.

Tempo final = 0 min.

Rampa 2: Programação = 7°C/min.

Temperatura final = 230°C.

Tempo final = 0 min.

Rampa 3: Programação = 20°C/min.

Temperatura final = 380°C.

Tempo final = 10min.

c) Gás de arraste: hélio.

- e) Temperatura do detector: 380°C.
- f) Temperatura do injetor: desligado.
- g) Vazão de nitrogênio auxiliar para o detector (make-up): 30mL/min (Nota 1).
- h) Vazão de hidrogênio para o detector: 35mL/min (Nota 1).
- i) Vazão de ar sintético para o detector: 350mL/min (Nota 1).
- j) Volume a ser injetado: 1.0µL.
- k) Estabelecer o tempo total de análise em 35min.

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

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

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

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

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

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

– Fatores absolutos:

$$fabssubstância = \frac{\text{concentraçãosubstância}}{\text{áreasubstância}}$$

onde:

fabssubstância = fator de resposta absoluto de cada substância

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

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

– Fatores relativos:

$$frelsubstância = \frac{fabssubstância}{fabstricaprina}$$

onde:

frelsubstância = fator de resposta de cada substância em relação ao tricaprina

substância = monooleína, dioleína, e éster .

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

6.3. Preparo da amostra contendo padrão interno.

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

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

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

6.4. Execução do ensaio.

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

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

6.4.3. Injetar 1.0µL da solução da amostra + padrão interno, pelo menos duas vezes.

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

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

7. CÁLCULOS E RESULTADOS

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

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

Onde:

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

% Tricaprina = concentração da Tricaprina, em % massa.

Asubstância = área da substância.

frelsubstância = fator relativo da substância.

ATricaprina = área da Tricaprina (Padrão Interno).

frelTricaprina = 1,0

7.3. A concentração, em %mm, de cada substância é obtida a partir de uma média entre os valores encontrados para as 2 injeções da amostra. Capítulo 3:

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

1. OBJETIVO

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

2. DEFINIÇÕES

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

3. RESUMO DO MÉTODO

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

4. APARELHAGEM

4.1 Cromatógrafo a gás.

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

4.2. Computador.

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos.

4.3. Coluna.

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

4.4. Amostrador automático.

4.5. Balança analítica.

5. MATERIAIS E REAGENTES

5.1. Metanol, pureza maior que 99%.

5.2. Etanol, pureza maior que 99%.

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

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

5.5. Hidrogênio, pureza 99,999%.

5.6. Ar sintético, pureza 99,999%.

5.7. Nitrogênio, pureza 99,999%.

5.8. Micro-seringa com capacidade de 10,0µL.

5.9. Pipetas Pasteur.

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

6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparo da Aparelhagem.

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

6.1.2. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo:

a) Temperatura no injetor: 175°C.

b) Temperatura no detector: 260°C.

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

d) Rampa 1:

Programação: 20°C/min.

Temperatura final: 260°C.

Tempo final: 50min.

e) Gás de arraste: hidrogênio.

f) Pressão na entrada da coluna: 12Psi.

g) Vazão de split: 50mL/min.

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

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

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

6.1.3. Testar vazamentos.

6.1.4. Volume a ser injetado: 1,0µL.

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

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

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

6.2. Preparo da Curva de Calibração.

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

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

6.2.3. Injetar cada solução pelo menos três vezes.

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

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

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

Onde:

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

A_m – área obtida do componente m.

API – área obtida do padrão interno (terc-Butanol).

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

6.3. Preparo da Amostra.

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

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

6.4. Execução do ensaio.

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

6.4.2. Em seguida, injetar 1,0 μ L da amostra adicionada do padrão interno.

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

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

7. CÁLCULOS E RESULTADOS

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

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

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

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

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