UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Pós - graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

TATIANA FERNANDES DE OLIVEIRA

COMPORTAMENTO TÉRMICO DE MISTURAS DIESEL - BIODIESEL

Rio de Janeiro
2012

TATIANA FERNANDES DE OLIVEIRA

COMPORTAMENTO TÉRMICO DE MISTURAS DIESEL-BIODIESEL

Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do programa de pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientadores:

Prof^{o}. Jo Dweck, Dr.

Prof^{a}. Cheila Gonçalves Mothé, D. Sc.

Rio de Janeiro
2012

COMPORTAMENTO TÉRMICO DE MISTURAS DIESEL - BIODIESEL

TATIANA FERNANDES DE OLIVEIRA

Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do programa de pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada em: 19 de setembro de 2012

BANCA EXAMINADORA

Prof. Jo Dweck, Dr. Eng. EQ/UFRJ.

Profª . Cheila Gonçalves Mothé, D. Sc. EQ/UFRJ.

Maria Luisa Aleixo Gonçalves, D. Sc . IQ/UFRJ.

Maria Elizabeth Ferreira Garcia, D. Sc. COPPE/UFRJ.

Profª. Carla Reis de Araújo, D. Sc. EQ/UFRJ.

FICHA CATALOGRÁFICA

OLIVEIRA, Tatiana Fernandes

Comportamento térmico de misturas diesel-biodiesel / Tatiana Fernandes de Oliveira – 2012.

103 f

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadores: Jo Dweck e Cheila Gonçalves Mothé.

1. Óleo diesel 2. Biodiesel 3. Análises térmicas 4. Estudo cinético.I. Dweck, Jo. II. Mothé, Cheila Gonçalves. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

“Ninguém vale pelo que sabe, mas pelo que faz com aquilo que sabe.”
(Leonardo Boff)

AGRADECIMENTOS

Ao meu Professor Orientador Doutor Jo Dweck por toda paciência e dedicação e por acreditar no futuro deste projeto e contribuir para o meu crescimento e por ser também um exemplo a ser seguido. Sua participação foi imprescindível para a realização dessa Dissertação.

A minha Professora co-Orientadora Doutora Cheila Gonçalves Mothé por todo seu carinho e auxílio desde a minha graduação.

Aos meus gestores na Ipiranga Produtos de Petróleo S/A: Sergio Luiz Camacho Viscardi e Roberta Miranda Teixeira pelo apoio incondicional.

Ao meu ex-chefe na Ipiranga Produtos de Petróleo S/A: Nelson de Almeida Ribeiro o responsável por eu ter iniciado este trabalho.

A todos os colegas de trabalho da Ipiranga de Produtos de Petróleo S/A em especial a Alex Neves de Mendonça quem participou diretamente deste trabalho e me auxiliou em todos os momentos.

Aos meus pais, por todo amor, carinho e incentivo.

A minha grande amiga e “anjo-da-guarda” Maria de Lourdes Ribeiro Magalhães por todo o seu amor, força e apoio, sem ela nada disto teria sido possível.

Ao meu grande amigo João José Anísio que sempre está ao meu lado não só indicando o caminho a seguir como também a maneira mais correta de conviver com os obstáculos presentes na minha vida.

RESUMO

OLIVEIRA, Tatiana Fernandes. **Comportamento térmico de misturas diesel-biodiesel**. Orientadores: Jo Dweck e Cheila Gonçalves Mothé. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicoss) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Atualmente, a comercialização do biodiesel tem que atender a Resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) nº 6, de 16.9.2009, que estabelece em 5 % o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel (B 5). Essa Resolução também já prevê futuros aumentos do percentual de obrigatoriedade do uso de biodiesel em até 20 % em volume (B 20). O objetivo principal da presente Dissertação foi um melhor conhecimento de propriedades térmicas de misturas biodiesel-diesel (B 2,5, B 5, B 10 e B 20), da influência do teor de biodiesel no comportamento térmico dessas misturas, assim como das matérias-primas utilizadas para seu preparo. Esse estudo, visando sua aplicação prática para escolha de combustíveis alternativos para motores diesel, foi feito em sua grande parte utilizando análises por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória diferencial, utilizando diferentes razões de aquecimento constantes em presença de ar. Utilizando métodos isoconversionais de Osawa Flyn-Wall com aproximação de Doyle, Kissinger-Akahira-Sunose e de Blazejowsky, que não dependem do modelo cinético das transformações, foram obtidas as energias de ativação em função dos graus de conversão a partir das análises TG e DTG. Os resultados indicaram ser a mistura B 5 a de menor energia de ativação inicial, portanto a que apresentará, entre as misturas estudadas e em relação ao próprio diesel usado nas mesmas, o menor atraso de ignição em seu uso em motores diesel. Nas condições das análises realizadas apenas as misturas B 5, B10, B 20 e o biodiesel puro (B 100) apresentaram autoignição durante as mesmas, o que foi evidenciado pelos respectivos picos exotérmicos ocorridos após fases iniciais de volatilização. Aplicando-se os métodos cinéticos de Kissinger, que também não é dependente da cinética das transformações, verificou-se que o mesmo apenas poderia ser utilizado para os casos B 0, B 2,5 e B 5 que apresentaram basicamente um mecanismo apenas de perda de massa, confirmando que a volatilização da mistura B5 apresenta a menor energia de ativação média.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Tatiana Fernandes. **Thermal behavior of diesel-biodiesel blends**. Advisors: Jo Dweck and Cheila Gonçalves Mothé. Rio de Janeiro, 2012. Dissertation (MSc in Chemical Process Technology and Biochemical) - School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro.

Nowadays the commercialization of biodiesel has to attend the resolution #6 of Sept/16/2009 of the Brazilian National Council of Energy Politics, which establishes a minimum addition of 5 % of biodiesel in diesel (B 5). This resolution also forecasts a future increase in up to 20 % of biodiesel addition (B 20). The main objective of this Master Dissertation was to have a better knowledge of the thermal properties of the diesel/biodiesel blends and of the influence of the biodiesel content in their thermal behavior, as well as of the raw materials used to their preparation. This study, which aims its practical application to choose alternative fuels for diesel motors, has been done, in its majority, by thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG) and by Differential Scanning Calorimetry (DSC), by using different constant heating rates in air. By using Osawa Flynn-Wall with Doyle approximation, Kissinger-Akahira-Sunose and Blazejowsky isoconversional methods, which are free-kinetics methods, activation energies were obtained as a function of conversion degrees, from TG and DTG data. The results have indicated that B5 blend is the one that presents the lower initial activation energy, which consequently will present the lowest ignition delay when used in diesel engines, when compared to the use of other blends and to the diesel itself (B 0). At the operating conditions that were used during the analyses, only B 5, B 10 and B 20, as well as the biodiesel (B 100) presented auto-ignition, which was evidenced by the respective exothermic DSC peaks, which occurred after their initial volatilization steps. When Kissinger free-kinetics method was used, it was realized that it only could be applied for B 0, B 2.5 and B 5 cases, which presented, basically, only one mass loss mechanism, also confirming that B 5 blend volatilization presents the lowest mean activation energy.

SUMÁRIO

RESUMO vii

ABSTRACT viii

SUMÁRIO ix

ÍNDICE DE FIGURAS xi

ÍNDICE DE TABELAS xviii

1 INTRODUÇÃO 1

Os objetivos específicos 2

2 REVISÃO DA LITERATURA 3

2.1 Matérias-Primas 3

2.1.1 Óleo Diesel 3

2.1.1.1 Composição e Obtenão 3

2.1.1.2 Propriedades e Classificação 4

2.1.2 Biodiesel 6

2.1.2.1 Origem Química 6

2.1.2.2 Vantagens 7

2.1.2.3 A utilização do Biodiesel 7

3 MATERIAIS E MÉTODOS 17

3.1 MATERIAIS 17

3.1.1 Óleo Diesel A S500 17

3.1.2 Biodiesel 18

3.1.3 Amostras avaliadas 19

3.2 Métodos Analíticos 19

3.2.1 Análises Termogravimétricas 19

3.2.2 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial 20

3.2.3 Determinação de Ponto de Fulgor e Estabilidade Térmica 22

3.2.3.1 Ponto de Fugor 22

3.2.3.2 Estabilidade térmica 22

3.2.4 Métodos para Determinação de Energias de Ativação 23

3.2.4.1 Método de Ozawa Flynn-Wall com aproximação de Doyle 24

3.2.4.2 Método de Kissenger-Akahira-Sunose (KAS) 25

3.2.4.3 Método de Blazejowsky 26

3.2.4.4 Método de Kissenger 27

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 30

4.1 Análises do comportamento térmico das matérias-primas e misturas 30

4.1.1 Diesel Puro (B 0) 30

4.1.2 Biodiesel Puro (B100) 31

4.1.3 Misturas de B 2.5 a B 20 32

4.1.4 Comparação dos diversos casos 36

4.1.5 Medidas de Ponto de Fulgor 38

4.1.6 Medidas de estabilidade térmica 39

4.2. Determinações de Energias de Ativação 40

4.2.1 Análises do diesel puro 40

4.2.2 Análises do Biodiesel puro 46

4.2.3 Análises da Mistura B 2.5 52

4.2.4 Análises da Mistura B 5.0 57

4.2.5 Análises da Mistura B 10 63

4.2.6 Análises da Mistura B 20 68

4.7 Análise da Energia de Ativação pelo Método de Kissinger 74

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES 78

6 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS 80

7 REFERÊNCIAS 81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Vista global do equipamento de TGA Q500 utilizado.....19

Figura 3.2: Detalhe do forno abaixado para inserção da amostra..... 20

Figura 3.3: Vista global do equipamento de DSC Q 2000 utilizado.....21

Figura 3.4: Detalhe do mostrador automático. 22

Figura 3.5: Detalhe da câmara de aquecimento... 22

Figura 4.1:Curvas TG, DTG e DSC para amostra de Diesel puro obtidas em aquecimento a 10ºC min^{-1}..... 30

Figura 4.2:Curvas TG, DTG e DSC para amostra de Biodiesel obtidas em aquecimento a 10ºC min^{-1} 31

Figura 4.3: Curvas TG, DTG e DSC para misturas de 2,5% de Biodiesel em Óleo Diesel (B2.5) obtidas em aquecimento a 10ºC min^{-1}..... 33

Figura 4.4: Curvas TG, DTG e DSC para misturas de 5,0% de Biodiesel em Óleo Diesel (B5.0) obtidas em aquecimento a 10ºC min^{-1}..... 34

Figura 4.5: Curvas TG, DTG e DSC para misturas de 10% de Biodiesel em Óleo Diesel (B10) obtidas em aquecimento a 10ºC min^{-1}..... 34

Figura 4.6: Curvas TG, DTG e DSC para misturas de 20% de Biodiesel em Óleo Diesel (B20) obtidas em aquecimento a 10ºC min^{-1} 35

Figura 4.7: Curvas DTG para mistura de Biodiesel em Óleo Diesel obtidas em aquecimento a 10ºC min^{-1} 36

Figura 4.8: Curvas DSC para mistura de Biodiesel em Óleo Diesel obtidas em aquecimento a 10ºC min^{-1}.....37

Figura 4.9: Curvas DSC para mistura de Biodiesel em Óleo Diesel obtidas em aquecimento a 10ºC min^{-1} 37

Figura 4.10: Vraiação das temperaturas de onset e ponto de fulgor com o teor de biodiesel das misturas B2.5 a B20 39

Figura 4.11: Curvas TG e DTG para Óleo Diesel obtidas com razões de aquecimento desde 5 até 20ºC min^{-1} 41

Figura 4.12: Correlação do método OFW obtidas para a amostra de diesel na faixa de 10 a 40% de conversão..... 42

Figura 4.13: Correlação do método OFW obtidas para a amostra de diesel na faixa de 50 a 90% de conversão..... 42

Figura 4.14: Correlação do método KAS obtidas para a amostra de diesel na faixa de 10 a 40% de conversão.....43

Figura 4.15: Correlação do método KAS obtidas para a amostra de diesel na faixa de 50 a 90% de conversão.....…….....43

Figura 4.16: Correlação do método BLZ obtidas para a amostra de diesel na faixa de 10 a 40% de conversão..... .....…….....44

Figura 4.17: Correlação do método BLZ obtidas para a amostra de diesel na faixa de 50 a 90% de conversão .....……..... 44

Figura 4.18: Comparativo dos valores de Energia de ativação obtidos pelos métodos cinéticos OFW-KAS-BLZ em graus conversões de 10 a 90%.....45

Figura 4.19: Curvas TG e DTG para biodiesel puro obtidas com razões de aquecimento desde 5 até 20ºC min^{-1} .....….....46

Figura 4.20: Correlação do método OFW obtidas para a amostra de biodiesel na faixa de 10 a 40% de conversão.....……..... 48

Figura 4.21: Correlação do método OFW obtidas para a amostra de biodiesel na faixa de 50 a 90% de conversão ....…….....48

Figura 4.22: Correlação do método KAS obtidas para a amostra de biodiesel na faixa de 10 a 40% de conversão 49

Figura 4.23: Correlação do método KAS obtidas para a amostra de biodiesel na faixa de 50 a 90% de conversão..... 49

Figura 4.24: Correlação do método BLZ obtidas para a amostra de biodiesel na faixa de 10 a 40% de conversão.....50

Figura 4.25: Correlação do método BLZ obtidas para a amostra de biodiesel na faixa de 50 a 90% de conversão..... 50

Figura 4.26: Comparativo dos valores de Energia de ativação obtidos pelos métodos cinéticos OFW-KAS-BLZ em graus conversões de 10 a 90%.....51

Figura 4.27: Curvas TG e DTG para a mistura B2.5 obtidas com razões de aquecimento desde 5 até 20ºC min^{-1} .....…….....52

Figura 4.28: Correlação do método OFW obtidas para a mistura B2.5 na faixa de 10 a 40% de conversão.....…….....53

Figura 4.29: Correlação do método OFW obtidas para a mistura B2.5 na faixa de 50 a 90% de conversão .....…….....54

Figura 4.30: Correlação do método KAS obtidas para a mistura B2.5na faixa de 10 a 40% de conversão .....…….....54

Figura 4.31: Correlação do método KAS obtidas para a mistura B2.5 na faixa de 50 a 90% de conversão.....….....…….....…….....55

Figura 4.32: Correlação do método BLZ obtidas para a mistura B2.5 na faixa de 10 a 40% de conversão.....55

Figura 4.33: Correlação do método BLZ obtidas para a mistura B2.5 na faixa de 50 a 90% de conversão……...……..56

Figura 4.34: Comparativo dos valores de Energia de ativação obtidos pelos métodos cinéticos OFW-KAS-BLZ em graus conversões de 10 a 90%……....57

Figura 4.35: Curvas TG e DTG para a mistura B5.0 obtidas com razões de aquecimento desde 5 até 20ºC min^{-1} ……...……58

Figura 4.36: Correlação do método OFW obtidas para a mistura B5.0 na faixa de 10 a 40% de conversão 59

Figura 4.37: Correlação do método OFW obtidas para a mistura B5.0 na faixa de 50 a 90% de conversão 59

Figura 4.38: Correlação do método KAS obtidas para a mistura B5.0 na faixa de 10 a 40% de conversão ……60

Figura 4.39: Correlação do método KAS obtidas para a mistura B5.0 na faixa de 50 a 90% de conversão……60

Figura 4.40: Correlação do método BLZ obtidas para a mistura B5.0 na faixa de 10 a 40% de conversão ……61

Figura 4.41: Correlação do método BLZ obtidas para a mistura B5.0 na faixa de 50 a 90% de conversão…….……61

Figura 4.42: Comparativo dos valores de Energia de ativação obtidos pelos métodos cinéticos OFW-KAS-BLZ em graus conversões de 10 a 90%……...….62

Figura 4.43: Curvas TG e DTG para a mistura B10 obtidas com razões de aquecimento desde 5 até 20ºC min^{-1} …….……..63

Figura 4.44: Correlação do método OFW obtidas para a mistura B10 na faixa de 10 a 40% de conversão……...……..64

Figura 4.45: Correlação do método OFW obtidas para a mistura B10 na faixa de 50 a 90% de conversão…….……65

Figura 4.46: Correlação do método KAS obtidas para a mistura B10 na faixa de

10 a 40% de conversão……65

Figura 4.47: Correlação do método KAS obtidas para a mistura B10 na faixa de 50 a 90% de conversão.....66

Figura 4.48: Correlação do método BLZ obtidas para a mistura B10 na faixa de 10 a 40% de conversão.....66

Figura 4.49: Correlação do método BLZ obtidas para a mistura B10 na faixa de 50 a 90% de conversão.....67

Figura 4.50: Comparativo dos valores de Energia de ativação obtidos pelos métodos cinéticos OFW-KAS-BLZ em graus conversões de 10 a 90%.....68

Figura 4.51: Curvas TG e DTG para a mistura B20 obtidas com razões de aquecimento desde 5 até 20ºC min^{-1} 69

Figura 4.52: Correlação do método OFW obtidas para a mistura B20 na faixa de 10 a 40% de conversão 70

Figura 4.53: Correlação do método OFW obtidas para a mistura B20 na faixa de 50 a 90% de conversão 70

Figura 4.54: Correlação do método KAS obtidas para a mistura B20 na faixa de 10 a 40% de conversão 71

Figura 4.55: Correlação do método KAS obtidas para a mistura B20 na faixa de 50 a 90% de conversão 71

Figura 4.56: Correlação do método BLZ obtidas para a mistura B20 na faixa de 10 a 40% de conversão.....72

Figura 4.57: Correlação do método BLZ obtidas para a mistura B20 na faixa de 50 a 90% de conversão 72

Figura 4.58: Comparativo dos valores de Energia de ativação obtidos pelos métodos cinéticos OFW-KAS-BLZ em graus conversões de 10 a 90%…….....73

Figura 4.59: Correlação de Kissinger para a amostra B0.....74

Figura 4.60: Correlação de Kissinger para a amostra de B2,5.....75

Figura 4.61: Correlação de Kissinger para a amostra B5.....75

Figura 4.62: Correlação de Kissinger para a amostra de B10.....76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Características Físico-químicas do Óleo Diesel A S500.....17

Tabela 3.2 Características Físico-químicas do Biodiesel utilizado.....18

Tabela 4.1 Valores dos pontos de fulgor para as amostras de B0 a B100.....38

Tabela 4.2 Temperaturas correspondentes a cada grau de conversão durante as análises de diesel (B0) para as diferentes razões de aquecimentos utilizadas.....41

Tabela 4.3 Valores de Energia de ativação (em J/mol) obtidas para a amostra de diesel pelos diferentes métodos de análise cinética utilizadas..... 45

Tabela 4.4 Temperaturas correspondentes a cada grau de conversão durante as análises de biodiesel (B100) para as diferentes razões de aquecimentos utilizadas....47

Tabela 4.5 Valores de Energia de ativação (em J/mol) obtidas para a amostra de biodiesel pelos diferentes métodos de análise cinética utilizadas.....51

Tabela 4.6 Temperaturas correspondentes a cada grau de conversão durante as análises da mistura de B2.5 para as diferentes razões de aquecimentos utilizadas.....53

Tabela 4.7 Valores de Energia de ativação (em J/mol) obtidas para a amostra de B2.5 pelos diferentes métodos de análise cinética utilizadas..... 56

Tabela 4.8 Temperaturas correspondentes a cada grau de conversão durante as análises da mistura de B5.0 para as diferentes razões de aquecimentos utilizadas.....58

Tabela 4.9 Valores de Energia de ativação (em J/mol) obtidas para a amostra de B5.0 pelos diferentes métodos de análise cinética utilizadas..... 62

Tabela 4.10 Temperaturas correspondentes a cada grau de conversão durante as análises da mistura de B10 para as diferentes razões de aquecimentos utilizadas.....64

Tabela 4.11 Valores de Energia de ativação (em J/mol) obtidas para a amostra de B10 pelos diferentes métodos de análise cinética utilizadas.....67

Tabela 4.12 Temperaturas correspondentes a cada grau de conversão durante as análises da mistura de B20 para as diferentes razões de aquecimentos utilizadas.....69

Tabela 4.13 Valores de Energia de ativação (em J/mol) obtidas para a amostra de B20 pelos diferentes métodos de análise cinética utilizadas..... 73

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Desde que o homem passou a produzir trabalho a partir das máquinas térmicas, tem-se buscado o aprimoramento do seu desempenho e a adequação das mesmas, aos mais variados tipos de combustível.

Os motores de combustão interna, através da utilização de fontes energéticas disponíveis no mercado, podem ser operados com diferentes combustíveis, incluindo materiais líquidos, gasosos e até mesmo sólidos, sendo os combustíveis líquidos derivados do petróleo os mais utilizados.

As características do combustível usado podem ter considerável influência sobre o projeto do motor, pois, aquelas podem influenciar na potência, na eficiência, no consumo e, em muitos casos, reduzir a confiabilidade e durabilidade do motor.

A decisão por uma fonte energética leva em conta fatores técnicos, econômicos, sociais, políticos e ambientais.

Há necessidade de se racionalizar o uso dos combustíveis convencionais já existentes, aliada ao aumento da eficiência dos motores atuais e à imposição de legislações rigorosas ao nível de controle de emissões. A demanda crescente de energia, tanto nos paises industrializados como nos países em desenvolvimento, tem exigido o desenvolvimento de combustíveis alternativos para uso em motores diesel.

Nos dias atuais, estudos têm sido feitos com diversos tipos de combustíveis como o biodiesel, suas misturas binárias com óleo diesel, óleos vegetais, diesel e álcool, misturas ternárias de diesel, óleos vegetais e álcool.

Em Janeiro de 2005, com o lançamento do Programa Nacional de Biodiesel, introduziu-se o biodiesel na matriz energética brasileira e foi ampliada a competência administrativa da ANP, que passou desde então a denominar-se Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis. Em 2008 foi o início da obrigatoriedade do uso de 2% de biodiesel no diesel (B2). (ANP, 2012).

Atualmente, a sua comercialização deve atender a Resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) nº 6, de 16.9.2009 - DOU 26.10.2009, que aumentou para 5% (B5) o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel, em vigor desde janeiro de 2010, antecipando a mudança prevista para janeiro de 2013. Essa Resolução também já prevê futuros aumentos do percentual de obrigatoriedade do uso de biodiesel ao óleo diesel em até 20% em volume (B 20).

O objetivo principal da presente Dissertação foi um melhor conhecimento de propriedades térmicas de misturas biodiesel-diesel (B 2,5, B 5, B 10 e B 20), através de estudo da influência do teor de biodiesel no comportamento térmico dessas misturas, assim como das matérias-primas utilizadas para seu preparo.

Os objetivos específicos foram:

- Analisar por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), um biodiesel industrial (B100) fabricado a partir de óleo de soja, e um diesel de origem mineral (B0), assim como misturas dos mesmos, denominadas B2,5 a B20, identificando as principais transformações térmicas;
- Analisar a estabilidade térmica das misturas em função do teor de biodiesel presente por TG e DTG, e comparar os resultados com os respectivos pontos de fulgor;
- Analisar a qualidade de ignição das misturas referidas, por métodos cinéticos isoconversionais, pela determinação das energias de ativação em função do grau de conversão, em tratamentos térmicos das misturas e das matérias primas, efetuados a diferentes razões de aquecimento constantes;
- Confirmar a ocorrência ou não de mais de um mecanismo de perda de massa, durante aquecimentos efetuados com razões de aquecimento constantes, utilizando o método de análise cinética de Kissinger.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA

O presente capítulo está dividido em duas partes: a primeira consta de um breve histórico das matérias-primas utilizadas no presente estudo. Serão abordadas características desde a origem da matéria-prima até os processos de obtenção do produto final – Óleo Diesel e Biodiesel. A segunda parte trata do levantamento de trabalhos realizados através de calorimetria e análises térmicas bem, como estudos cinéticos aplicados para o estudo do processamento térmico de óleo diesel, biodiesel e das respectivas misturas de biodiesel em óleo diesel (blendas).

2.1 Matérias-Primas

2.1.1 Óleo Diesel

O óleo diesel recebeu este nome em homenagem ao engenheiro Rudolf Christian Karl Diesel, nascido em Paris, França, em 1858, sendo, portanto, o primeiro a usar óleo de amendoim como combustível em motor de combustão interna a pistões (MOTHÉ *et al*, 2005; ANDRADE, 2009).

2.1.1.1 Composição e Obtenção

Destinado a motores de combustão interna com ignição por compressão, o óleo diesel é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, contendo em sua maioria de 10 a 22 átomos de carbono por molécula. É uma fração do petróleo ligeiramente mais densa do que o querosene e destila na faixa entre 250 e 400ºC. Diferentes proporções relativas dessas três classes de hidrocarbonetos influenciam nas propriedades do combustível final. Compostos que possuem heteroátomos, como enxofre, oxigênio e nitrogênio, que estão presentes em pequenas quantidades no óleo diesel, mas têm grande influência em certas propriedades deste combustível, tais como densidade, viscosidade, ponto de fulgor entre outras. (CHEVRON, 2012; ANP, 2012)

O petróleo “cru” contém vários tipos de hidrocarbonetos com variados pesos moleculares. Em uma refinaria, o mesmo, após passar nas etapas iniciais de dessalinização e pré-aquecimento, passa por um tambor de flash onde os mais voláteis

são separados, seguindo os mais pesados para uma segunda etapa de aquecimento em fornos para alcançar temperaturas necessárias para seu processamento na torre de destilação atmosférica, onde são separados os produtos mais leves (nafta pesada, querosene, diesel leve e pesado). O produto de fundo dessa torre, que contém a fração mais pesada, é enviado para a torre de destilação a vácuo, onde são volatilizados e separados seus componentes mais leves (gasóleo: leve e pesado). O produto de fundo da torre de vácuo (resíduo de vácuo) contém os componentes de maior peso molecular, os quais, por processamento térmico subsequente como o craqueamento e/ou reforma, são transformados em produtos de peso molecular menor e de maior valor agregado (FISCHETTI, 2006).

No processo inicial de destilação atmosférica obtêm-se, entre outras, as frações denominadas: óleo diesel leve e óleo diesel pesado que são essenciais para a produção do óleo diesel, às quais podem ser agregadas outras frações como a nafta, o querosene e o gasóleo leve da etapa a vácuo, dependendo da demanda global de derivados de petróleo pelo mercado consumidor (PETROBRAS, 2012).

2.1.1.2 Propriedades e classificação

Há uma série de propriedades críticas do óleo diesel que precisam ser examinadas e controladas para que haja desempenho adequado do motor diesel. Dentre as características aferidas, têm-se a qualidade de ignição, volatilidade, densidade, teor de enxofre, viscosidade e o escoamento a baixas temperaturas. Todas elas são listadas nas especificações, estabelecidas conforme os critérios adotados por cada país.

A qualidade de ignição é definida pelo tempo de atraso de ignição do combustível no motor (LEIVA *et al*, 2006), que é o tempo decorrido entre o início da injeção do combustível na câmara de combustão e o início da combustão. O atraso de ignição por sua vez, é proporcional à energia de ativação do processo de volatilização/combustão do combustível, que pode ser determinado através de métodos cinéticos usando dados de análises térmicas, conforme será discutido e mostrado nessa dissertação.

A medida da qualidade de ignição, é atualmente feita pelo número de cetano ou, de modo alternativo, o índice de cetano, que é função da densidade e do ponto de

destilação médio, que guarda boa correlação com o número de cetano. Sabe-se que quanto menor o tempo de atraso de ignição, maior é o número de cetano. O número de cetano apropriado para motores diesel, em geral, situa-se na faixa de 40 a 60, e valores fora desse intervalo podem causar problemas operacionais (como a combustão incompleta), produzindo fumaça adicional e forte ruído característico, chamado batida diesel (PETROBRAS, 2012).

Em termos de volatilidade, as frações mais leves do óleo diesel, isto é, de menor ponto de ebulição, são controladas por questões de segurança, devido ao risco que sua inflamabilidade representa para o seu manuseio, transporte e armazenagem. Já as frações mais pesadas, de maior ponto de ebulição, são controladas pela necessidade de vaporização completa do óleo diesel, quando da injeção na câmara de combustão. Quanto à densidade, se for muito elevada aumenta as emissões indesejáveis, se for baixa demais acarreta perda de potência e problemas de dirigibilidade. Seu valor gira em torno de 850 kg/m3, em temperatura ambiente. O teor de enxofre é limitado porque os óxidos de enxofre formados pela combustão do óleo diesel podem ser descarregados na atmosfera ou se transformar em ácidos na câmara de combustão. Viscosidade, ponto de névoa e ponto de entupimento de filtro a frio são propriedades que estão relacionadas ao escoamento em baixas temperaturas e são controladas para permitir bom escoamento, boa lubrificação e boa pulverização (PETROBRAS, 2012).

Mundialmente o óleo diesel costuma ser dividido em duas categorias representativas: automotiva e marítima. Ambas com subdivisões para usos específicos, permitindo sua adequação às necessidades ambientais e dos usuários.

No Brasil, de acordo com a Resolução ANP nº 42/2009 (ANP, 2012), os óleos diesel de uso rodoviário classificam- se em:

(a) Óleo diesel A: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel;

(b) Óleo diesel B: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel,

de uso rodoviário, com adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

As seguintes nomenclaturas são atribuídas aos óleos diesel A e B, conforme o teor máximo de enxofre:

(a) Óleo diesel A S50 e B S50: combustíveis com teor de enxofre máximo, de 50 mg/kg.

(b) Óleo diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre máximo, de 500 mg/kg.

(c) Óleo diesel A S1800 e B S1800: combustíveis com teor de enxofre máximo, de 1.800 mg/kg.

2.1.2 Biodiesel

O nome biodiesel muitas vezes é confundido com a mistura diesel com biodiesel. A designação correta para a mistura deve ser precedida pela letra B (do inglês *Blend*). No caso, a mistura de 2% (em volume) de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100.

2.1.2.1 Origem química

Biodiesel é éster alquílico ou um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, obtido pela reação química de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal ou de rejeitos oleosos chamados triacilglicerol, com um álcool (etanol ou metanol) na presença de um catalisador, os produtos dessa reação forma o biodiesel e o glicerol (KNOTHE *et al*, 2006; GONÇALVES *et al*, 2011; PERKIN ELMER, 2012).

2.1.2.1 Vantagens e Produção

O biodiesel é uma alternativa em relação aos combustíveis fósseis, porque o seu uso diminui significativamente a poluição atmosférica devido à baixa emissão de substâncias como: CO_2, SO_x e hidrocarbonetos aromáticos.

Quanto ao aspecto social, o biodiesel abre oportunidades de geração de emprego no campo, valorizando o trabalhador rural e no setor industrial valoriza a mão-de-obra especializada.

O biodiesel substitui parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores do ciclo diesel, abaixando assim o consumo do óleo diesel no país. No Brasil, a produção de B100 está em constante crescimento desde 2005, com uma capacidade total cerca de 11.400 toneladas por dia a partir de 2010, segundo (ANP 2010, 2012).

2.1.3.4 A utilização do biodiesel

A atual legislação nacional permite que frotas veiculares, cativas ou específicas, possam fazer uso de diesel com percentuais até 5% em volume de biodiesel. Como tal utilização não implica em mudanças ou adequações nos motores, nem mesmo perda da garantia dada pelos fabricantes, as vantagens de se aumentar a porcentagem de biodiesel misturado ao diesel convencional são muito atrativas. A qualidade do biodiesel pode ser influenciada por vários fatores, incluindo a qualidade da matéria-prima, a composição em ácidos graxos do óleo vegetal ou gordura animal de origem, o processo de produção, o emprego de outros materiais no processo e parâmetros posteriores à produção (KNOTHE *et al*, 2006).

Andrade (2009) estudou a combustão das blendas biocombustível / diesel usando biodiesel de óleo de soja. Utilizou uma bomba calorimétrica modelo PAR 6272 com uma carga de 40 atm de pressão de oxigênio. Os resultados mostram que, embora os calores de combustão dos biocombustíveis sejam 17% inferiores aos valores de combustão do diesel de petróleo, o calor de combustão do B5 foi semelhante ao do diesel de petróleo utilizado. Entretanto ao analisar diversas blendas, à medida que o teor de biodiesel era crescente os calores de combustão tinham comportamento linearmente decrescente variando de 41,36 MJ/kg para o óleo diesel e 36,71 MJ/kg para o biodiesel.

Okoro (2011) também utilizou uma bomba calorimétrica para avaliar o poder calorífico de blendas de ésteres metílicos de ácidos com diesel de petróleo em concentrações volumétricas de 2%, 5%, 10%, 20% e 30%. Os dados assim obtidos mostram que o valor poder calorífico das blendas diminui à medida que aumenta o percentual de biodiesel.

Leiva *et al* (2005) estudaram a performance de óleos combustíveis utilizados em motores de ciclo diesel que são motores de ignição por compressão. Uma característica importante do combustível está relacionada com o atraso de ignição que o mesmo pode provocar. Quanto menor o atraso de ignição melhor a qualidade de queima. Este atraso está relacionado diretamente com a energia de ativação e desta forma pode ser utilizada como parâmetro de avaliação da qualidade de ignição do combustível. Ou seja, quanto menor a energia de ativação do processo de combustão, melhor o desempenho do combustível e conseqüentemente do motor. A determinação da energia de ativação da combustão foi feita através de análises termogravimétricas. Cabe observar que os autores optaram em estudar a região de oxidação a baixa temperatura, devido a respectiva perda de massa corresponder à liberação dos componentes mais voláteis. As conversões foram calculadas a partir das curvas TG destas regiões. Os métodos cinéticos aplicados foram os baseados na suposição que a decomposição obedece a cinética de primeira ordem e os parâmetros cinéticos foram obtidos através dos dados termogravimétricos.

Dweck e Sampaio (2004) estudaram a decomposição térmica de óleos vegetais comerciais na presença de ar em equipamento simultâneo TG/DTA. Obtiveram uma boa correlação entre os calores de combustão dos óleos de oliva, canola, girassol e soja em função do "Tonset" da temperatura de decomposição (temperatura inicial de decomposição extrapolada). Concluiram que, quanto maior é a temperatura de "onset" (também considerada temperatura máxima de estabilidade térmica) menor é o calor de combustão do óleo, como foi evidenciado pela correlação linear obtida entre a estabilidade térmica e o poder calorífico dos óleos, exceto para o de milho o qual não apresentou o referido comportamento. O poder calorífico foi determinado através das análises DTA simultâneas com o uso de hidróxido de cálcio P.A. (analisado por DTA e DSC) para transformação das áreas dos picos exotérmicos de combustão do DTA nas respectivas energias liberadas nos processos de combustão de cada óleo analisado.

Mothé *et al* (2004-2012) estudaram a obtenção ou seja, a síntese utilizando um planejamento experimental estatístico (Statistic 5.5) variando o tempo de reação, quantidade de catalisador, temperatura da reação e caracterização por análise térmica de biodiesel a partir de óleos vegetais de: soja, mamona, pinhão manso e gorduras animais de: frango, sebo e também rejeitos oleosos tais como: de fritura e de peixe.

A análise térmica pelas técnicas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA), segundo os autores, mostrou-se uma ferramenta valiosa na caracterização de amostras de biodiesel de diferentes fontes renováveis e suas matérias-primas. Assim foi possível identificar um único estágio de decomposição pelas curvas de termogravimetria na faixa de decomposição dessas amostras de biodiesel de 150-180ºC e o rendimento obtido dessas amostras foram de 95% quando obtidos de óleos de soja, mamona e valores menores (88-90%) para os rejeitos oleosos e observou-se também um pequeno estágio de decomposição na temperatura de 250ºC na amostra do óleo de pinhão manso, sugerindo a presença de ácidos graxos livres; conferido pelas curvas de DTG. Nas curvas de DTA, os autores observaram um evento endotérmico em 250ºC, 270ºC e 280ºC, sugerindo decomposição de biodiesel a partir de óleo de soja, mamona e pinhão manso respectivamente.

Jain e Sharma (2011) fizeram uma revisão dos métodos utilizados para determinação da estabilidade térmica do biodiesel e suas blendas. Diferentemente do diesel de petróleo, os óleos vegetais e gorduras e os biodiesel obtidos a partir destes, sofrem a desvantagem da deterioração da sua qualidade quando o seu tempo de estocagem é longo, devido a diversos fatores, tornando a sua estabilidade e qualidade questionáveis. Nessa revisão, que apresenta métodos utilizados para avaliação da estabilidade à oxidação e térmica, os autores concluíram que os métodos TGA/DTA são métodos efetivos para checar a deterioração de óleos em função da temperatura a que são aplicados, usando a energia de ativação calculada por curvas TGA/DTA obtidas a diferentes razões de aquecimento em presença de ar, como parâmetros para acompanhar a deterioração de um óleo.

Aboul-Gheit (1991) estudou as características de evaporação e volatilidade de frações comerciais do petróleo (gasolina, querosene e gasóleo). Para analisar a evaporação das frações citadas, utilizaram dados de análises por DSC, obtidos após as mesmas serem realizadas em panelas abertas e panelas fechadas com pequeno furo na

tampa. O gás de purga utilizado foi o nitrogênio. Durante a evaporação, as temperaturas dos máximos dos picos DSC e de seu término, obtidos com panelas abertas foram: gasolina 80ºC e 135ºC, querosene 124ºC e 160ºC e gasóleo 213ºC e 245ºC. Para as panelas fechadas foram: gasolina 119ºC e 204ºC, querosene 207ºC e 245ºC e gasóleo 305ºC e 340ºC. Como esperado, no caso das panelas abertas, o processo de vaporização ocorre em faixas de temperatura mais baixas do que no caso das panelas tampadas, com um pequeno furo na tampa, pois nessas, a pressão da fase gasosa diretamente em contato sobre o líquido residual é maior numa mesma temperatura de análise. Os autores compararam as integrais das curvas DSC obtidas com curvas de destilação ASTM respectivas, concluindo que o início da evaporação, verificado quando do uso de panelas abertas ou fechadas com tampas furadas, ocorre em temperaturas muito menores do que os pontos de ebulição iniciais das curvas de destilação ASTM das respectivas frações. No entanto, as curvas DSC integrais são muito similares às curvas que correlacionam as pressões de vapor das frações de hidrocarbonetos com a temperatura. Também verificaram que, as temperaturas finais de ebulição dadas pelas curvas de destilação ASTM mostraram-se muito próximas às temperaturas finais obtidas nas análises feitas de mesmas frações por DSC usando panelas fechadas com tampas com mínimo furo.

Lapuerta *et al* (2007) citam que em 2008, o nível máximo regulamentado para material particulado gerado em motores a diesel para serviços leves e para os veículos e motores rodoviários será 0.005 g km^{-1} na Europa. Medidas e análises da massa do material particulado baseado na extração química tem um alto custo, consomem tempo e são perigosas, porque usam solventes orgânicos com efeito cancerígeno. Diante disto os autores propõem uma análise alternativa destes materiais particulados por análise térmica para medir a fração volatilizada (VOF) bem como a fração de fuligem e de material particulado (PM) coletado na limpeza feita em filtros com fibra de vidro. Este estudo divulga esta nova medida por TGA como uma possível alternativa à extração química convencional, e apresenta os resultados obtidos pelos dois métodos usando um diesel de referência (REF), paras ser comparado com um biodiesel puro (B100) e duas blendas com 30% e 70% v/v de biodiesel (B30 e B70, respectivamente). A temperatura máxima de operação foi de 450ºC em atmosfera de nitrogênio, pois esta temperatura selecionada é alta o bastante para assegurar a volatilização dos compostos orgânicos. Além disso, a taxa de perda de massa,

observada pela curva DTG (%m/◦C) é muito baixa a essa temperatura, indicando que os componentes mais voláteis já foram volatilizados. Esta fração inclui água e compostos orgânicos voláteis. A temperatura máxima alcançada em atmosfera de ar para oxidar a fuligem foi de 500 ºC. Em temperaturas mais altas o filtro se decompõe. A temperatura final foi mantida por 30 minutos para se ter certeza que toda a fuligem tinha sido oxidada. Esse método assume que não existe cinza ou material particulado residual no diesel. Partículas de diesel são supostamente formadas somente por água, por compostos orgânicos volatilizados e por fuligem, que é material carbonoso formado por pirólise dos componentes mais pesados. Os experimentos realizados mostram também que uma perda adicional de massa ocorre quando a atmosfera do forno de TGA é mudada de nitrogênio para ar, pois nesse caso ocorre a queima de resíduos carbonosos gerados.

Vasconcelos *et al* (2009) estudaram por DSC a influência da secagem na estabilidade oxidativa do biodiesel de milho. O biodiesel foi seco por processos químicos e térmicos. Eficiências dos processos citados foram monitoradas por técnica de absorção no infravermelho. Em geral o tempo de indução oxidativa diminui com o grau de aquecimento, exceção para o aquecimento por micro-ondas, a qual é seletiva à água e menos sensível para a insaturação do biodiesel. A técnica do DSC mostrou ser uma excelente ferramenta para avaliar, com alto grau de diferenciação, a influência de processos de secagem na estabilidade oxidativa do biodiesel. O valor da umidade remanescente aumenta de acordo com a sequencia: Bio_{HM} (aquecimento em forno micro onda a 105°C por 1h) , Bio_{C} (secagem química com sulfato de sódio anidro a 25°C), Bio_{H} (aquecimento por 1h a 105°C em mufla), e Bio_{HV} (aquecimento a 60°C e 0,8bar por 1h em mufla). As curvas de DSC evidenciam a influência e eficiencia do processo de secagem e revelam que os tempos de oxidação por indução (OIT's) são consideravelmente diferentes para cada processo. Os valores de OIT aumentam inversamente com a temperatura de secagem e mostram que Bio_{H} e Bio_{HM} sofreram uma altíssima pré-indução oxidativa quando comparada ao Bio_{HV} que apresenta valor de OIT três vezes maior que a secagem por método convencional (Bio_{H}), enquanto que Bio_{C} promoveu um impacto menor. Um resultado surpreendente foi o valor OIT de Bio_{HM} ser 27% maior em relação ao do Bio_{H}, ambos aquecidos por uma hora a 105°C. Isto demonstra que a irradiação de microondas causa pouco

impacto nos ésteres insaturados e é muito mais ativo nas moléculas de água devido ao efeito magnético acoplado.

Tavares *et al* (2011) avaliaram o efeito da insaturação de uma cadeia de éster de biodiesel em sua estabilidade oxidativa. Biodiesel de girassol, em função da estrutura molecular original do óleo, possui uma grande quantidade de gorduras derivadas de ácidos insaturados, sobretudo ácidos oléicos (C18: 1) e ácidos linoleicos (C18: 2), que são mais propícios ao processo de oxidação. No Brasil, da mesma forma que ocorre em outros países, para atender a legislação, aditivos antioxidantes (naturais e/ou sintéticos), têm sido adicionados ao biocombustível, para prevenção oxidativa de produtos derivados dos ácidos. Os autores estudaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol obtido por rota etílica e aditivado com diferentes concentrações dos antioxidantes butil hydroxitolueno (BHT) e t-butildroquinona (TBHQ), avaliando sua ação por calorimetria exploratória diferencial sob Pressão – P-DSC (*Pressure differential scanning calorimetry*) e pelo método Rancimat , que é um teste de estabilidade oxidativa acelerado definido pela Norma Européia EN14112. Os resultados obtidos a partir das técnicas mostraram mesma tendência a oxidação, concluindo-se que o P-DSC pode ser utilizado como uma alternativa ao método Rancimat, para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel. O antioxidante TBHQ, adicionado ao biodiesel em concentrações de 2000 e 2500 $mg.kg^{-1}$, aumenta o tempo de indução a oxidação (6 horas é o limite mínimo por esse método estipulado pela Resolução ANP 7/2008), e apresenta o melhor desempenho dentre os antioxidantes estudados. A adição do antioxidante BHT no biodiesel de girassol, em concentrações até 2500 $mg.kg^{-1}$,não foi suficiente para atingir os parâmetros da ANP.

Conconi *et al* (2012) determinaram a energia de ativação para os combustíveis (farnaseno, biodiesel e diesel) que podem ser utilizados em motor de compressão. Esta energia foi determinada por análise termogravimétrica e pelo modelo cinético independente da cinética (“model-free kinectics”), baseado em técnicas isoconversionais para o cálculo da energia de ativação em função da conversão da reação química. Como o atraso de ignição está diretamente relacionado com a energia de ativação, esta pode ser utilizada como parâmetro para avaliar a qualidade de ignição do combustível, da mesma forma que (LEIVA *et al*, 2005). Os resultados do estudo mostram que enquanto o farnaseno e o biodiesel iniciam o processo com energia de ativação máxima, o diesel inicia no valor mínimo. Com a decomposição

térmica há um decaimento gradativo da energia de ativação para o farnaseno e biodiesel e para o diesel há um aumento gradativo da energia de ativação. Biodiesel e farnaseno necessitam de um suporte energético adicional para iniciar o processo de ignição em relação ao diesel. Devido ao decréscimo contínuo da energia de ativação indica que tanto o farnaseno quanto o biodiesel que após entrarem em ignição sustentam o processo de combustão. Então concluíram que o farnaseno é um combustível com propriedades promissoras para ser utilizado em motores de compressão, pois seus valores de energia de ativação são inferiores ao do biodiesel mostrando desta forma possuir melhor característica para combustão com um desempenho superior.

Campos *et al* (2012) realizaram um estudo térmico do resíduo gerado nas destilações de blendas de biodiesel/diesel, com proporções de biodiesel de girassol de 5% , 10, 15e 20%. As análises térmicas foram realizadas em atmosferas de nitrogênio e aquecimento até 900ºC com razão de aquecimento de 10ºC.min^{-1}. Observaram que pelas análises termogravimétricas (TGA) quanto maior a adição de biodiesel na amostra menor é a perda de massa percentual nas menores faixas de temperatura, necessitando então de uma maior temperatura para combustão dos componentes presentes na amostra. Já pelas análises térmicas diferenciais (DTA) dos resíduos, evidenciou-s a presença de dois picos principais mostrando que a reação é exotérmica, evidenciando a combustão dos componentes leves e pesados ainda presentes. Maiores proporções de biodiesel na blenda original requerem maior temperatura para combustão completa dos componentes presentes nos resíduos.

Araújo *et al* (2012) estudaram a obtenção de biocombustíveis a partir do óleo de soja através de uma reação de transesterificação com metanol e um catalisador básico e avaliaram o comportamento térmico das blendas de diesel/biodiesel. O poder calorífico foi determinado em um calorímetro de combustão semi-micro PARR 6725 de acordo com o ASTM D240. Os valores de calor de combustão das blendas, a exemplo do que foi visto em (ANDRADE, 2009) mostra que o calor de combustão decresce linearmente com a adição do biodiesel. Analisando as amostras de diesel puro até blendas contendo 25% de biodiesel, foram reportados valores de calor de combustão respectivos, decrescendo linearmente de 4,3 kcal/kg a 3,4 kcal/kg.

Oliveira *et al* (2012) estudaram a volatilidade de blendas de biodiesel de soja B5, B10,B15 e B20 através da termogravimetria (TG) em atmosfera de nitrogênio,

comparando esses resultados com os obtidos para o parâmetro de destilação T90 previsto pelo ASTM D1660, definido como sendo a temperatura na qual o diesel volatiliza 90% de sua massa. Por esta metodologia, quanto menor a temperatura T90, maior a volatilidade de um combustível. Pelas curvas TG, as blendas de biodiesel de soja B5, B10, B15 e B20 apresentaram apenas uma etapa de perda de massa no intervalo de temperatura entre 146 e 246ºC, com 99% de perda de massa, exceto para a blenda B20 que apresentara 98% de perda de massa. A blenda B5 foi mais volátil, pois apresentou a menor temperatura de início de degradação (T_{onset} = 146ºC) e apresenta também o menor valor para T90 = 359,1ºC, seguido da blenda B10 (T90 = 369,8ºC e T_{onset} = 151ºC), B15 (T90 = 379,5ºC e T_{onset} = 155ºC) e por último a menos volátil blenda B20 (T90 = 386,4ºC e T_{onset} = 159ºC). Fizeram a correlação entre o parâmetro de destilação T90 das blendas de biodiesel de soja e diesel mineral e o valor T_{onset} obtido por TG, obtendo uma regressão linear com coeficiente de correlação R^2= 0,9948, o que indica que por termogravimetria pode-se prever valores de temperaturas operacionais de destilação.

Coriolano *et al* (2012) avaliaram as propriedades físico-químicas de diesel , biodiesel e suas misturas nas proporções B5 a B70. Estudaram também a estabilidade térmica e oxidativa por TG/DTA. A curva TG em ar do biodiesel de girassol apresenta uma etapa de perda e massa entre 163 e 352°C, atribuído a volatilização do triacilglicerídeo e ao processo de combustão, os quais são responsáveis por aproximadamente 95,4% da perda de massa. As blendas entre B5 e B40 também apresentaram uma única etapa e a decomposição começou entre 50-60 °C e seu percentual de perda de massa foi de aproximadamente 97%. O aumento percentual do biodiesel ao diesel aumentou a temperatura de termo-decomposição e a quantidade final de resíduo. Isto ocorreu devido à presença de moléculas de alto peso molecular – os metil-ésteres presentes nas misturas que requerem uma maior energia para se decomporem. Combinando TG com DTA, foram verificadas transições exotérmicas e endotérmicas no processo. A transição endotérmica foi decorrente a volatilização de componentes presentes na amostra enquanto as exotérmicas seriam devido à combustão do resíduo. Isto foi observado pelo deslocamento do pico de temperatura na primeira transição endotérmica no DTA. As amostras continham biodiesel que o diesel são menos voláteis do que o diesel, estabelecendo mais uma vez que o biodiesel oferece boa segurança em termos de estocagem, manuseio e uso como combustível.

Das curvas TG foram observadas um aumento da estabilidade térmica e um aumento do resíduo oxidativo com a gradual adição de biodiesel ao diesel.

Santos *et al* (2012) estudaram a síntese do biodiesel de dendê e a estabilidade térmica pelos modelos cinéticos dinâmicos de isoconversão baseados em métodos integrais e de aproximação tais como Fynn-Wall-Ozawa e o modelo livre de Vyazovkin, bem como o processo termoxidativo do biodiesel de dendê por termogravimetria. Curvas termogravimétricas foram obtida partir de amostras submetidas a aquecimento desde 25 a 600ºC, com uma razão de aquecimento de 10ºC.min^{-1}, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 25mL.min^{-1} , utilizando amostras de 5 mg aproximadamente. As medidas ocorreram um ano após o processo de armazenamento de 0, 24,48, 72, 96, 120, 144 168 h na estufa a 70ºC. Os estudos cinéticos foram realizados para o óleo de dendê e seu biodiesel a partir de dados obtidos pela análise termogravimétrica nas condições citadas. Pelas curvas de TG observaram que a perda de massa do biodiesel de dendê ocorreu na faixa de 200 a 320ºC (99,1% de perda). O óleo de dendê apresentou duas perdas de massa sendo a maior de 325 a 486ºC. Os valores de energia de ativação médios obtidos para os métodos citados foram de 184,6 e 191,3 kJmol^{-1} para o óleo e 64,1 e 65,3 kJmol^{-1} para o seu biodiesel. A diferença nos valores das energias de ativação foi atribuída ao tratamento matemático de cada modelo, pois, as curva apresentaram comportamentos parecidos.

Santos *et al* (2012) considerando que a utilização de misturas de biodiesel em diesel cresce a cada ano, principalmente, devido ao poder calorífico do biodiesel estar próximo do óleo diesel e , até mesmo quando é adicionado em pequenas quantidades, e porque o biodiesel proporciona uma melhoria razoável sobre a lubricidade do combustível. Utilizaram a termogravimetria para determinar a estabilidade térmica de misturas B10 para oleaginosas de algodão, girassol e palma, aplicando o modelo cinético de Coats-Redfern. As energias de ativação aparentes obtidas foram correlacionadas com os fenômenos físicos observados, mas concluíram que o método dinâmico Coats-Redfern não deve ser aplicado para determinação de parâmetros cinéticos de transformações térmicas dessas blendas, pois a correlação obtida não se mostrou linear, e ainda com dois picos de inversão, evidenciando que há mecanismos mistos de decomposição no processo.

Andrade *et al* (2012) estudaram o biodiesel obtido a partir de metanólise de óleo de buriti. O biodiesel foi adicionado ao diesel fóssil a fim de obter misturas de biodiesel/diesel (B2, B5, B10, B20 e B50). Análises térmicas das misturas foram realizadas em presença de ar entre 30 a 600°C com uma taxa de aquecimento de 10ºC min.-1. Parâmetros cinéticos foram determinados utilizando a equação de Coats-Redfern. Os valores de energias de ativação apresentaram aumento linear com a quantidade de biodiesel adicionado na mistura. O calor de combustão de misturas biodiesel/diesel foi determinado por bomba calorimétrica PAR 1241, e, a exemplo dos trabalhos anteriores citados (a e b), os autores observaram que o calor de combustão diminui linearmente com o aumento da adição de biodiesel no diesel.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Óleo Diesel A S500

O óleo diesel A S500 comercial estudado na presente dissertação foi caracterizado pelo fabricante. O produto foi especificado e analisado conforme parâmetros das características físico-químicas indicadas na Resolução ANP Nº42 de 16 de Dezembro de 2009, Regulamento Técnico ANP Nº8/2009, Resolução nº6 do CNPE de 16 de setembro de 2009. Os resultados obtidos estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características Físico-químicas do Óleo Diesel A S500

Características	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Aspecto	VIS 000	PASS (1)	PASS	
Cor	VIS 000	INAM (2)	INAM	
Cor ASTM	D 1500	3,0 max.	L 1,0	
10% Recuperados	D 86	Anotar	198,2	ºC
50% Recuperados	D 86	245,0 a 310,0	273,3	ºC
85% Recuperados	D 86	360,0 max.	339,9	ºC
90% Recuperados	D 86	Anotar	353,9	ºC
Massa Específica a 20 ºC	D 4052	820,0a 865,0	837,9	kg/m^3
Viscosidade Cinemática a 40GC	D 445	2,0 a 5,0	2,985	mm^2/s
Corrosividade ao Cobre 3h, a 50 ºC	D 130	1 max.	1	
Ponto de Entupimento	D 6371	5 max.	-13	ºC
Cinzas	D 482	0,010 max.	<0,0010	% massa
RCR nos 10% finais da Destilação	D 524	0,25 max.	0,11	% massa
Índice de Cetano Calculado	D 4737	45 min.	50,1	
Lubricidade a 60 ºC	D 6079	520 max.	430	u
Água e Sedimentos	D 2709	0,05 max.	0,000	%volume
Ponto de Fulgor	D 93	38,0 min.	59,0	ºC
Enxofre Total	D 4294	500 max.	322	mg/kg

Dados reportados do certificado de análise nº 1469-2011. Notas: (1) PASS (PASSA) = Límpido e isento de impurezas; (2) Usualmente incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada.

3.1.2 Biodiesel

O biodiesel comercial estudado na presente dissertação. produzido a partir de gordura de origem animal por via metílica, foi especificado e analisado conforme parâmetros das características físico-químicas contidas na Resolução ANP Nº7/2009. Os resultados das análises físico-químicas estão na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Características Físico-químicas do Biodiesel utilizado.

Características	Método	Unidade	Especificação	Resultado
Aspecto	Visual	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20ºC	ASTM D 4052	kg/m^3	850 a 900	875,8
Viscosidade a 40ºC	ASTM D445	mm^2/s	3 a 6	4,84
Teor de água, KF	ASTM D6304	mg/kg	500 max.	449,1
Ponto de fulgor, PM	ASTM D93	ºC	100 min.	140,0
Teor de éster	EM 14103	%massa	96,5 min.	98,1
Enxofre total	ASTM D5453	mg/kg	50 max.	15,8
Teor de sódio + potássio	NBR 15553	mg/kg	5 max.	4,73
Teor de cálcio + magnésio	NBR 15553	mg/kg	5 max.	0,85
Corrosividade ao cobre, 3h a 50ºC	ASTM D 130	-	1 max.	1 a
Teor de fósforo	ASTM D3231	g/L	-	1,049
Ponto de entupimento de filtro a frio, CFPP	ASTM D 6371	ºC	19 max.	10,0
Índice de acidez	ASTM D664	mg KOH/g	0,5 max.	0,378
Glicerina livre	ASTM D 6584	%massa	0,02 max.	0,014
Glicerina total	ASTM D 6584	%massa	0,25 max.	0,213
Monoglicerídeos	ASTM D 6584	%massa	Anotar	0,652
Diglicerídeos	ASTM D 6584	%massa	Anotar	0,089
Triglicerídeos	ASTM D 6584	%massa	Anotar	0,163
Metanol + Etanol	EN 14110	%massa	0,2 max.	0,100
Índice de Iodo	EN 14111	g/100g	Anotar	84
Estabilidade à oxidação a 110ºC	EN 14112	h	6 (mínimo)	9,9

Dados reportados do certificado de análise nº 7759/2011. Os ensaios analíticos para avaliação da qualidade do biodiesel podem ser encontrados em (LOBO et al.,2009).

3.1.3 Amostras avaliadas

Para as misturas estudadas foram utilizadas amostras comerciais do diesel A S500 contendo 322 mg/kg de enxofre, com o biodiesel. Foram preparadas amostras contendo 0, 2,5, 5, 10, 20% em volume de biodiesel em diesel, denominadas respectivamente por B0 (diesel puro), B2,5, B5, B10, B20. O biodiesel puro foi denominado B100.

3.2 Métodos Analíticos

3.2.1 Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TG) das misturas (B2,5, B5, B10 e B20), do óleo diesel puro (B0) e do biodiesel puro (B100) foram realizadas em equipamento de termogravimetria de alta resolução, modelo Q500 da TA Instruments (Figura 3.1) . Utilizou-se faixa de aquecimento desde temperatura ambiente de 25ºC até 600ºC. Preliminarmente foram feitas análises com razão de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$ para estudo inicial de seu comportamento térmico.

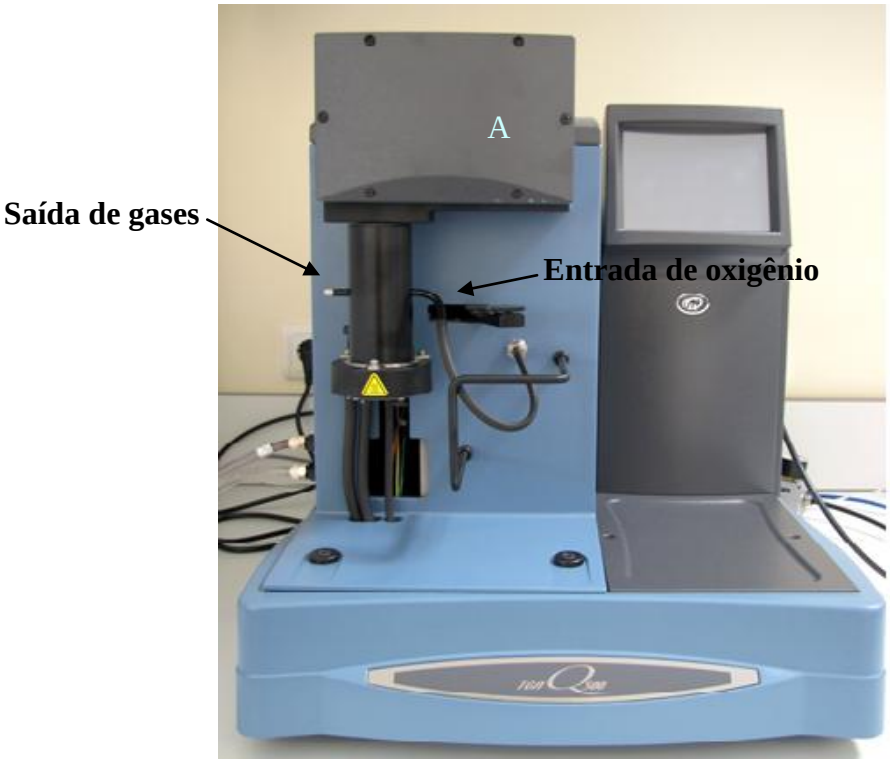

Figura 3.1: Fotografia do equipamento TGA Q500 utilizado

Figura 3.2: Detalhe do forno para inserção da amostra

Para as análises cinéticas, visando obtenção das energias de ativação por termogravimetria, foram feitas também análises com razões de aquecimento de 5, 15 e 20ºC.min^{-1}. Amostras da ordem de 5mg foram colocadas em cadinhos abertos de alumínio. Foi usado sempre um cadinho novo para cada análise, apoiado sobre o suporte de platina para amostras do equipamento, conforme mostrado na parte superior da Figura 3.2. Esse procedimento foi adotado para evitar que possíveis resíduos de uma análise pudessem interferir na análise subsequente, conforme notou-se ocorrer em testes preliminares, quando se colocava a amostra diretamente sobre o suporte de platina, como usualmente é feito nesse equipamento.

A atmosfera em torno da amostra era composta de duas correntes simultâneas: uma corrente de 46 mL.min $^{-1}$ de nitrogênio, utilizado como gás de purga da balança (A Fig. 3.1) vindo da parte superior do equipamento, e uma corrente de oxigênio de 54 mL.min $^{-1}$ sendo direcionada lateralmente para a amostra.

As curvas de termogravimetria derivada (DTG), utilizadas para melhor visualizar a perda de massa ocorrida em função do tempo em cada temperatura, foram obtidas utilizando o software de tratamento de dados Universal Analysis da TA Instruments.

3.2.2 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das misturas (B2,5, B5, B10 e B20), do óleo diesel puro (B0) e do biodiesel puro (B100) foram realizadas em equipamento DSC da TA Instruments, modelo Q2000 (Figura 3.3) em

cadinhos descartáveis de alumínio abertos (iguais aos utilizados na termogravimetria), com razões de aquecimento de 5, 10 e 20ºC.min^{-1}. A faixa de temperatura de aquecimento foi desde a temperatura ambiente (25ºC) até 450ºC por limitação do sistema de resfriamento disponível. Para reproduzir as mesmas condições ambientais do que as usadas nas corridas termogravimétricas, utilizou-se na câmara de aquecimento uma atmosfera dinâmica de corrente de nitrogênio com vazão de 46 mL.min^{-1} simultaneamente a uma corrente de oxigênio de 54 mL. min^{-1} .

Estas corridas foram feitas na etapa inicial de estudo de comportamento térmico dos produtos acima mencionados, para verificar os efeitos térmicos que ocorriam em cada caso, em função da temperatura e tipo de mistura, para cada razão de aquecimento utilizada.

Figura 3.3: Fotografia do equipamento DSC Q2000 utilizado

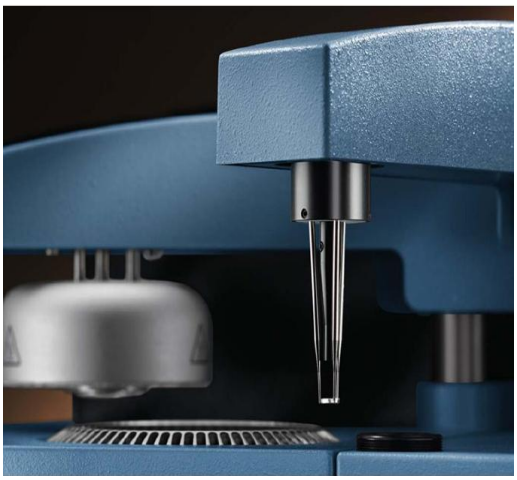

Figura 3.4: Detalhe do amostrador automático

Figura 3.5: Detalhe da câmara de aquecimento

3.2.3 Determinação de Ponto de Fulgor e Estabilidade Térmica

3.2.3.1 Ponto de Fulgor

Foi feita pela Norma ASTM D93 metodologia que utiliza a observação da mínima temperatura para a liberação de vapores em uma quantidade suficiente que formem uma mistura inflamável com o ar. Esta temperatura é determinada quando os vapores gerados pelo aquecimento de uma amostra se inflamam ao passar por uma chama , que é mantida acesa continuamente em um bico de gás, acima da amostra.

3.2.3.2 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica de uma substância é obtida pela temperatura de "onset" (T_{onset}) de perda de massa determinada em uma curva TG. Essa temperatura é determinada pela intersecção das tangentes à curva TG tomadas em pontos da curva TG antes e depois de ocorrer a perda de massa. O ponto, após a perda de massa, por onde se tira uma tangente é em geral o ponto correspondente ao máximo do pico DTG dessa perda de massa.

Em geral nessa temperatura ocorre o início da volatilização da substância. Se a mesma for um combustível orgânico, em ambiente de ar, os vapores gerados poderão ou não entrar em ignição, dependendo das condições de temperatura, pressão, concentração dos mesmos e concentração do comburente (oxigênio).

Visando a comparação da estabilidade térmica das misturas biodiesel-diesel avaliadas com o seu ponto de fulgor, foram obtidas as temperaturas de "onset" de perda de massa das misturas B2,5 a B20, utilizando as curvas TG e DTG obtidas à razão de aquecimento de 5ºC/min.

3.2.4 Métodos para Determinação de Energias de Ativação

A energia de ativação E_α de uma transformação a uma dada conversão, pode ser determinada por métodos isoconversionais que utilizam dados obtidos por análises termogravimétricas realizadas de forma não-isotérmica e com razões de aquecimento constantes (pelo menos três) como os desenvolvidos por Osawa Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose KAS e Blazejowsky, que não dependem do modelo cinético de uma transformação ("free-kinetics"), os quais foram aplicados nessa Dissertação, e que estão descritos a seguir.

Os métodos isoconversionais aplicados permitem determinar a energia de ativação E_α das transformações em função do grau de conversão, e assim investigar se o mecanismo da transformação está mudando com o grau de conversão de cada produto, ao mesmo tempo informando sobre a maior ou menor dificuldade de ocorrência da transformação.

Tendo como objetivo essa dissertação verificar qual a influência da adição do biodiesel no diesel quanto ao comportamento térmico e combustão das misturas avaliadas, a energia de ativação E_α permite verificar essa influência em função do grau de conversão α, além do que trata-se de parâmetro que também pode avaliar um combustível, pois relaciona-se diretamente com o atraso de ignição do mesmo pela Equação 3.1 (LEIVA *et al*, 2006).

$$\tau = f\,(e^{-E\alpha/RT} / p^{b}) \qquad \text{Equação 3.1}$$

onde:

τ = atraso de ignição,
p = pressão,
T = temperatura,
R = constante universal dos gases,
E_α = energia de ativação,
b = coeficiente cinético.

3.2.4.1 Método de Ozawa Flynn-Wall com aproximação de Doyle

Para verificar se durante o processo de aquecimento dos produtos estudados o mecanismo de transformação era o mesmo, pela análise da energia de ativação E_α em função do grau de conversão α, foi aplicado o método isoconversional de Ozawa-Flynn-Wall com aproximação de Doyle (DOYLE, 1962; SBIRRAZZUOLI *et al*, 2004).

Ozawa, Flynn e Wall, já haviam desenvolvido método isoconversional que estima o valor da energia de ativação E_α em função do grau de conversão α pela Equação 3.2 (OZAWA, 1965; OZAWA, 1970; FLYNN e WALL, 1966), onde o parâmetro $C(\alpha)$ é função de α:

$$\ln(\beta) = C(\alpha) - E_\alpha/(RT) \qquad \text{Equação 3.2}$$

A energia de ativação E_a utilizando a metodologia de Ozawa, Flynn e Wall, com a aproximação de Doyle, foi aplicada usando a equação 3.3.

$$\ln(\beta) = \ln [AE / Rg(\alpha)] -5{,}331 -1{,}052\ E_\alpha/(RT) \qquad \text{Equação 3.3}$$

Pela equação 3.3 a energia de ativação E_α pode ser estimada pelo gráfico $\ln(\beta)$ versus $1 / T$, onde será obtida uma reta cujos coeficientes angular (a) e linear (b) são dados por :

$$a = -1{,}052\ E_\alpha/R$$
$$b = \ln [A\ E_\alpha / Rg(\alpha)] -5{,}331$$

O método foi aplicado para dados de análises termogravimétricas de cada produto, obtidos em quatro razões de aquecimento (β) (5, 10, 15 e 20 ºC.min^{-1}) e para os mesmos e diferentes valores de α *(desde 0,1 a 0,9)*. Para cada grau de conversão foi feito um gráfico de $\ln(\beta)$ em função de 1/T, obtendo-se as respectivas energias de ativação de cada caso através do coeficiente angular da reta assim obtida.

3.2.4.2 Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Este modelo permite o cálculo da energia de ativação em condições de razão de aquecimento ($\beta = dT/dt$) constante. A relação entre o grau da conversão, energia de ativação e temperatura, é dada pela Equação 3.4:

$$d\alpha / dT = A^{(-E\alpha/(RT))} f(\alpha) \qquad \text{Equação 3.4}$$

Rearranjando os termos da Equação 3.4, teremos:

$$\beta\, d\alpha / dT = A^{(-E\alpha/(RT))} f(\alpha) \qquad \text{Equação 3.5}$$

Para usar a equação 3.5 em método isoconversional temos que integrá-la. Então o resultado seria:

$$g(\alpha) = A\, E\alpha / \beta R\, p(x) \qquad \text{Equação 3.6}$$

Pela metodologia de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (AKAKIRA e JUNOSE, 1971), que teve como base o método original de Kissinger (Kissinger, 1957) a expressão de p(x) na Equação 3.6, usando a aproximação de Coats-Redfern (COATS e REDFERN, 1964) é dada por:

$$p(x) = \exp(-x) / x^2 \qquad \text{Equação 3.7}$$

Com a substituição do termo p(x) definido pela Equação 3.7 na Equação 3.6 e aplicando logarítmo neperiano, obtém-se :

$$\ln(\beta/T^2) = \ln(AR / E_\alpha\, g(\alpha)) - E_\alpha/(RT) \qquad \text{Equação 3.8}$$

Pela Equação 3.8 pode-se obter o gráfico de ln (β/T^2) versus $1 / T$, onde para uma conversão constante é obtido o valor da energia de ativação E_α utilizando dados de análises feitas com pelo menos 3 razões de aquecimento. Pelo gráfico obtém-se uma reta cujos coeficientes angular (a) e linear (b) são dados por:

a= E_α/R

b = $ln\ [\ A\ R\ /\ E_\alpha\ g(\alpha)]$

3.2.4.4 Método de Blazejowski

A metodologia desenvolvida por Blazejowski (BLAZEJOWSKI, 1981; BLAZEJOWSKI, 1983; BLAZEJOWSKI, 1984; KOWALEWSKA e BLAZEJOWSKI, 1986; JANIAK e BLAZEJOWSKI, 1989; DOKURNO *et al*, 1990) determina a energia de ativação E_α para processos de vaporização de substâncias que ocorram durante aquecimentos com razão de aquecimento constante, pela Equação 3.9:

$$g(1-\alpha) = (ZT/\beta)\ e^{-E_a/(nRT)} \qquad \text{Equação 3.9}$$

onde:

$g(1-\alpha)$ representa o modelo cinético, Z é uma constante e n é o número de moles das substâncias que são formadas na fase vapor por mol de substância que está sendo vaporizada. Se a vaporização ocorrer sem dissociação (ou decomposição) da molécula, o valor de n é igual a 1. Se a vaporização ocorrer com dissociação, n é um número inteiro maior do que 1. Admitindo que na fase de aquecimento das misturas e produtos estudados, ocorre vaporização sem dissociação, a Equação 3.7 foi utilizada com n =1 nesta faixa de conversão.

A Equação 3.9 pode ser reescrita como mostrado na Equação 3.10:

$$\ln(\beta/T) = Z/g(1-\alpha) - E_a/(nRT) \qquad \text{Equação 3.10}$$

Para um valor definido de α, o primeiro termo do lado direito da equação é constante. Entretanto, aplicando a Equação 3.8 para os dados termogravimétricos para diferentes e mesmos graus de conversão α, e quatro valores de taxa de aquecimento β diferentes, as respectivas energias de ativação E_α para diferentes graus de conversão,

foram estimadas, pelas retas obtidas de ln*(β/T)* em função de *1/T* , através do coeficiente angular dado por - E_a /R .

3.2.4.5 Método de Kissinger

Foi também aplicado o método de Kissinger (KISSINGER, 1957), para a determinação das energias de ativação do diesel (B0), biodiesel (B100) e das misturas B2,5 a B20. O método, um dos primeiros a ser publicado, do tipo que independe da cinética das transformações, tem como base o cálculo da energia de ativação para condições de taxa máxima de transformação, utilizando a Equação 3.11.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = C - \left(\frac{E}{R.T_m}\right) \qquad \text{Equação 3.11}$$

onde E, R, T_m, β e C são respectivamente: a energia de ativação, constante dos gases, temperatura do pico DTA, DTG, taxa de aquecimento e constante de interação (PRODANOVIC *et al* 1997).

A Equação 3.11 foi obtida a partir das equações 3.12 e 3.13, descritas abaixo:

$$\frac{\beta}{\mathrm{T}_m^2} = \frac{AR}{E} e^{-\frac{E}{RT_m}} \qquad \text{Equação 3.12}$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{\mathrm{T}_m^2}\right) = -\frac{E}{R}\frac{1}{\mathrm{T}_m} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right) \qquad \text{Equação 3.12}$$

Através deste método, pode-se determinar a energia de ativação a partir de curvas DTA ou DTG, obtidas pelo menos com o uso de três razões de aquecimento (*β*) diferentes. A partir das respectivas curvas, obtém-se as temperaturas (T_m) relativas aos máximos dos picos DTA ou DTG, onde a taxa de conversão é máxima. Com os valores de T_m e *β* correspondentes, constrói-se um gráfico do tipo, ln (β / $(T_m)^2$) versus 1/T . Do coeficiente angular assim obtido (- E/R), determina-se a energia de ativação ***E***.

Nesta Dissertação aplicou-se o método de Kissinger com a determinação de T_m a partir de curvas DTG, conforme (ADERNE, 2000), pelos motivos a seguir descritos. A taxa máxima de transformação, condição utilizada no método de (KISSINGER 1957), foi identificada originalmente pelo mesmo, como ponto de maior efeito térmico pelo respectivo pico DTA de uma dada reação. Este ponto, que corresponde ao ponto de maior taxa de conversão, é ponto de máximo valor do módulo de *dm/dt* no pico observado para transformações com variação de massa na respectiva curva DTG. Foi também observado que em aparelhos de termogravimetria a balança registra imediatamente variações mássicas, enquanto que o mesmo não ocorre, com a mesma velocidade, na análise térmica diferencial (DTA) no registro das variações de temperatura da amostra. Em um sistema DTA os efeitos de transferência de calor (com geração ou consumo de calor) entre a amostra, e o termopar que é usado para medida de sua temperatura (que em geral fica abaixo do cadinho), não são imediatos. Devido à condutividade térmica inerente ao sistema amostra-cadinho-termopar a diferença de temperatura máxima entre amostra e referência, pode ser registrada com pequeno atraso, ou seja, a uma temperatura T_m de operação ligeiramente superior àquela quando efetivamente ocorreu, durante uma análise térmica dinâmica. Desta forma, o valor de T_m obtido via curva TG através do respectivo pico na curva DTG fica mais preciso, pois é registrado sem o atraso citado (ADERNE 2000; DWECK *et al.*, 2001). Além disso, quando ocorrem transformações simultâneas de perda de massa, porém com efeitos opostos (endotérmicos e exotérmicos), como é o caso das amostras B 2,5 a B 20, em que etapas de volatilizações iniciais seguidas por combustões, o pico DTA ou DSC que é gerado, é resultante destes efeitos e pode ter dificuldades de identificação, enquanto que o DTG não. Razão pela qual não foram utilizados para esse método os resultados por DSC, visto que apresentaram o mesmo problema que os resultados que seriam obtidos por DTA.

Cabe registrar que em recente trabalho de (CHENG et al.,2012) apresentado no 15 ICTAC em Osaka, Japão (*15th International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry*), que trata de revisão dos 50 anos do método de Kissinger, os autores reafirmam a validade do método para cálculos de energia de ativação.

A rigor, se compararmos o método KAS com o de Kissinger, a forma de se estimar a energia de ativação vem da comparação dos mesmos parâmetros experimentais

obtidos através de dados termogravimétricos. A diferença é que o primeiro calcula a energia de ativação para cada grau de conversão, o que pressupõe que o mecanismo da transformação pode mudar com o grau de conversão, enquanto que o de Kissinger admite um valor médio, obtido a partir da condição de taxa de reação máxima. Isto significa admitir também que um mesmo mecanismo ocorre para os diversos graus de conversão, e a aplicação do método de Kissinger serve justamente para verificar se esta hipótese está ou não ocorrendo, pelo coeficiente de correlação dos respectivos parâmetros experimentais na condição da temperatura do ponto máximo do pico DTG.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análises do comportamento térmico das matérias-primas e misturas

4.1.1 Diesel Puro (B 0)

Na Figura 4.1 estão apresentadas as curvas TG, DTG e DSC para a amostra de Diesel puro obtidas com razão de aquecimento de 10 ºC.min^{-1}. Observa-se que a perda de massa começa a baixas temperaturas nas condições operacionais utilizadas, fato decorrente da volatilização das frações de menor massa molar presentes no diesel. Também cabe mencionar que em decorrência da vazão da mistura dos gases de purga utilizados (gás de purga vindo da balança e gás de purga diretamente para amostra conforme comentado no capítulo3) há um efeito de diminuição de temperatura de volatilização de todos os componentes desta e das amostras que serão a seguir comentadas, pelo efeito de arraste dos gases promovido pelos gases de purga.

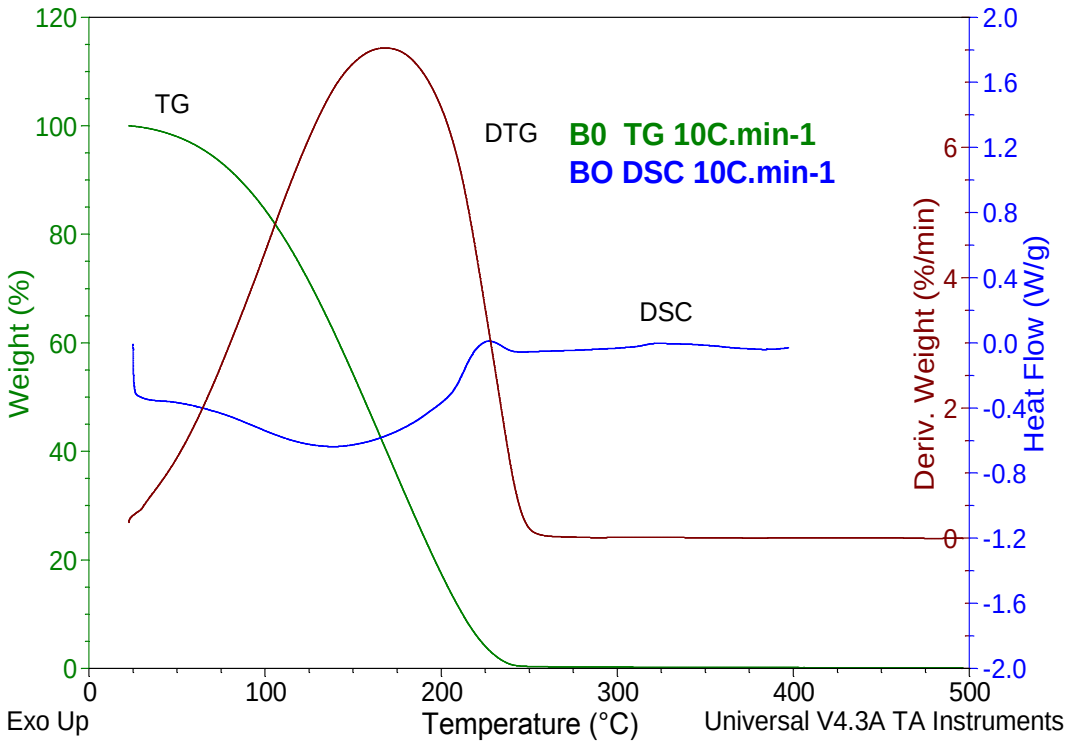

Figura 4.1: Curvas TG, DTG e DSC para a amostra de Diesel puro obtidas em aquecimento a 10 ºC min^{-1}.

A perda de massa total ocorre a 253 ºC, observando-se pela curva DTG que aparentemente ocorre apenas um tipo de transformação durante o processo de aquecimento caracterizado por um pico DTG. Por outro lado, se observarmos a curva DSC verifica-se que até 219 ºC ocorre desde o início da perda de massa até 95 % da perda total, um fenômeno endotérmico, indica que está ocorrendo uma volatilização. Observa-se também que nos últimos 5 % de perda de massa ocorreu em um pico exotérmico, o que indica que nesta faixa ocorreu uma possível combustão, por ter atingido uma temperatura de combustão dos gases que estavam sendo liberados. Nota-se pela parte final da curva TG a formação de um teor de resíduo muito baixo (0,29 %).

4.1.2 Biodiesel Puro (B100)

Na Figura 4.2 estão apresentadas as curvas TG, DTG e DSC para a amostra de Biodiesel puro, obtidas com razão de aquecimento de 10 ºC.min^{-1}.

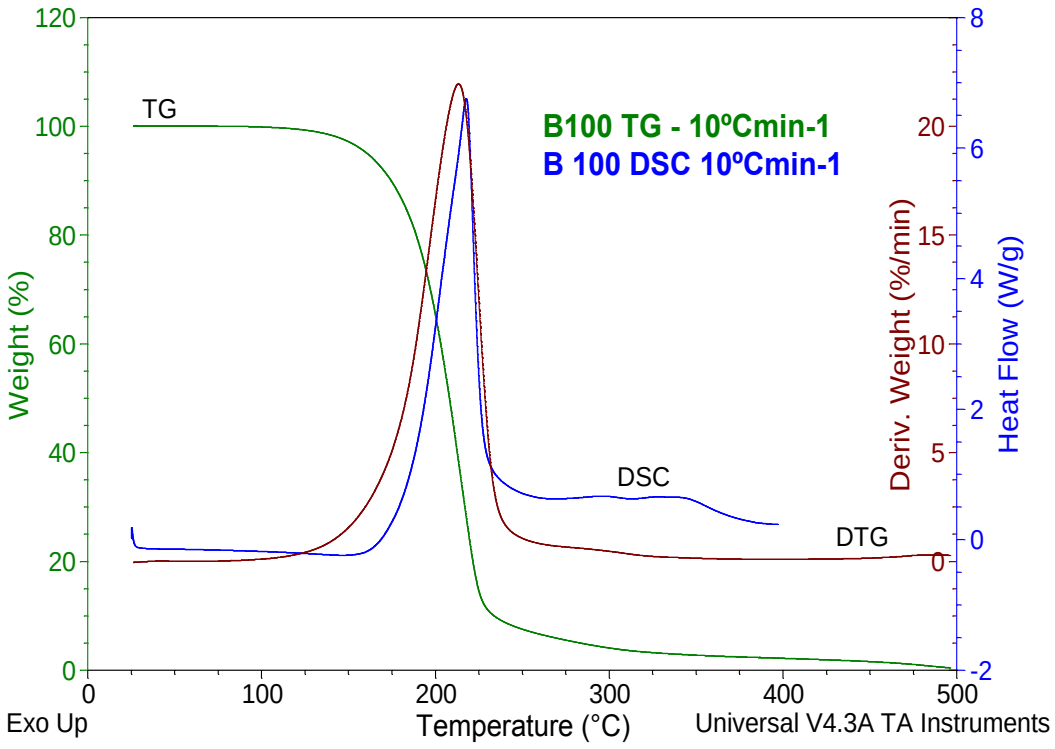

Figura 4.2: Curvas TG, DTG e DSC para a amostra de Biodiesel puro obtidas em razão de aquecimento a 10º Cmin^{-1} em atmosfera.

Observa-se que a perda de massa começa a 100 ^{o}C, nas condições experimentais usadas. Isto se deve ao fato do biodiesel ser uma mistura de ésteres bem menos voláteis do que os hidrocarbonetos de menor peso molecular presentes no diesel. Pelo formato da curva TG tudo indica que aparentemente essa perda se dá em duas etapas: a primeira que vai até 90 % de conversão e a uma segunda etapa com bem menor taxa de perda de massa, sendo decorrente da combustão do resíduo de carbono que se formou na primeira etapa (LEONARDO, 2012). Pode-se notar pela curva DTG que a taxa de perda de massa nesta segunda etapa é muito pequena.

Na curva DSC na Figura 4.2 pode-se notar que no início da perda de massa o efeito era endotérmico, caracterizando uma volatilização, mas que logo se observa o início de um pico DSC, altamente exotérmico o que indica um processo de combustão dos gases volatilizados, durante o resto da perda de massa da primeira etapa de perda de massa. Observando a continuação da curva de DSC pode-se verificar a continuidade do efeito exotérmico, porém em menor intensidade, indicando que o processo de combustão do resíduo de carbono ocorreu com menor intensidade do que grande parte do Biodiesel que queimou na primeira etapa.

4.1.3 Misturas de B 2.5 a B 20

Na Figura 4.3 estão as curvas TG, DTG e DSC da mistura B 2.5 que praticamente correspondentes do caso B 0, a perda de massa quase total só mostrou efeito endotérmico indicando que o baixo teor de biodiesel não influencia aparentemente no comportamento térmico do diesel.

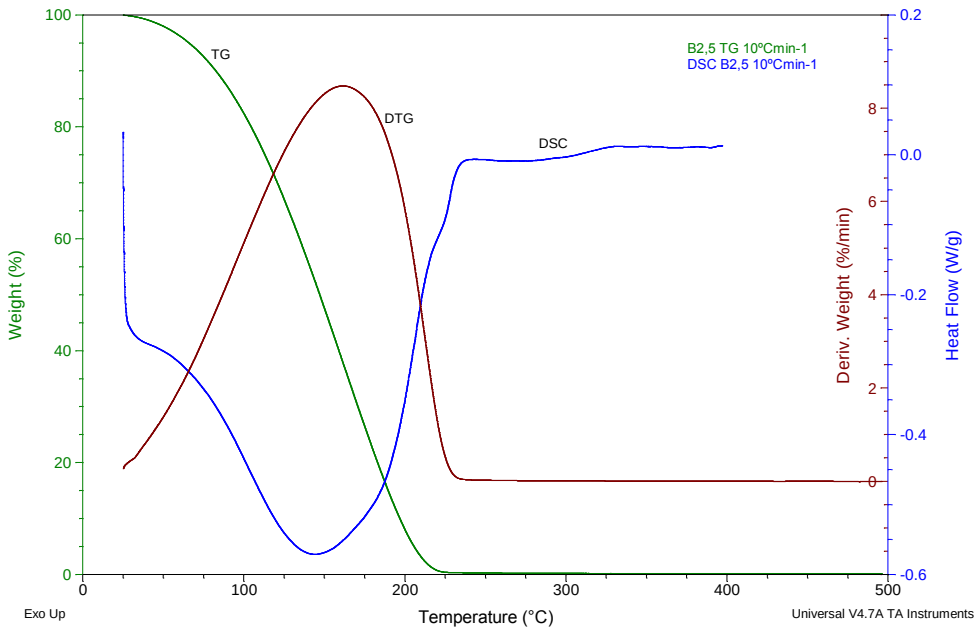

Figura 4.3: Curvas TG, DTG e DSC para a mistura de 2,5 % de Biodiesel em Óleo Diesel (B 2.5) obtidas em aquecimento a 10 ºCmin^{-1} em atmosfera.

Nas misturas biodiesel e diesel – B5, B10 e B20, cujas curvas TG, DTG e DSC estão apresentadas nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 respectivamente, nota-se um processo inicial de volatilização caraterizado por um processo endotérmico, um pico exotérmico referente ao processo de combustão e a formação de um resíduo de carbono que apresenta um pico DSC exotérmico decorrente de sua combustão, porém de menor intensidade do que o pico de DSC de combustão anterior. Observa-se então que, à medida que o teor de biodiesel é maior, o efeito da presença do biodiesel afeta mais o comportamento térmico da mistura e a etapa onde ocorre a combustão da mistura é maior também nas faixas de temperatura.

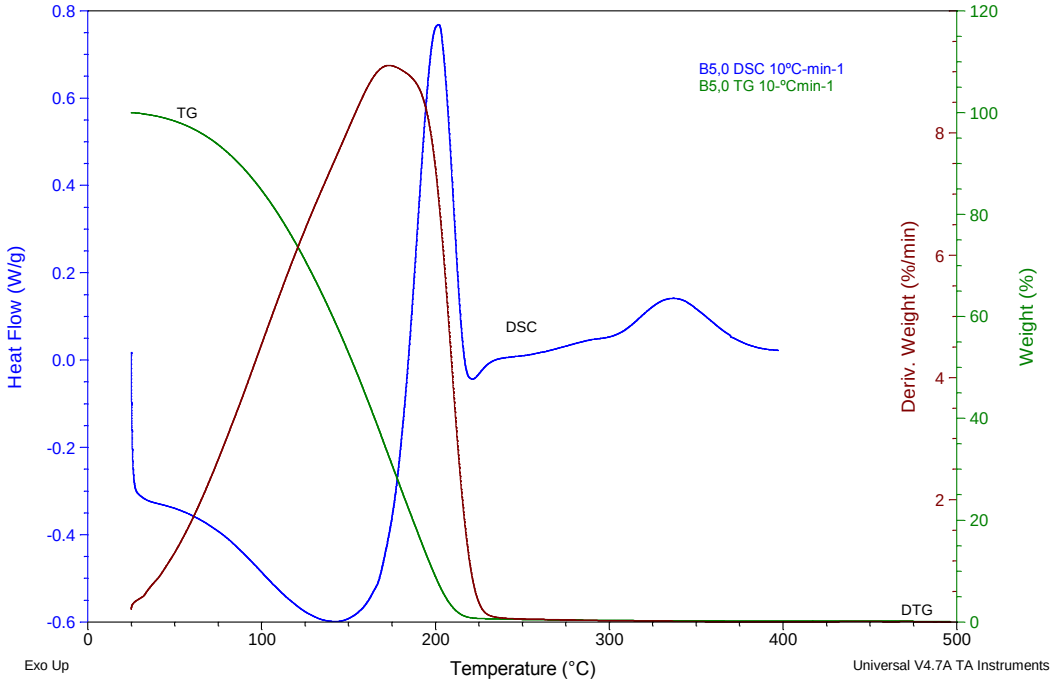

Figura 4.4: Curvas TG, DTG e DSC para a mistura de 5,0 % de Biodiesel em Óleo Diesel (B 5.0) obtidas em aquecimento a 10 ºCmin^{-1} em atmosfera.

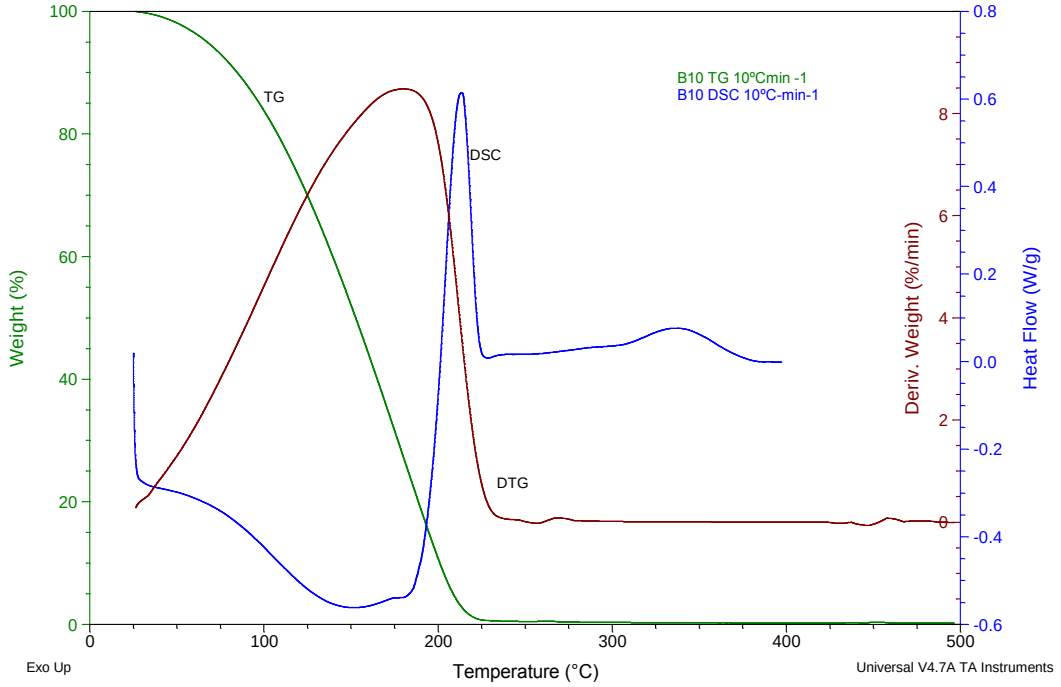

Figura 4.5: Curvas TG, DTG e DSC para a mistura de 10 % de Biodiesel em Óleo Diesel (B 10) obtidas em aquecimento a 10 ºCmin^{-1}.

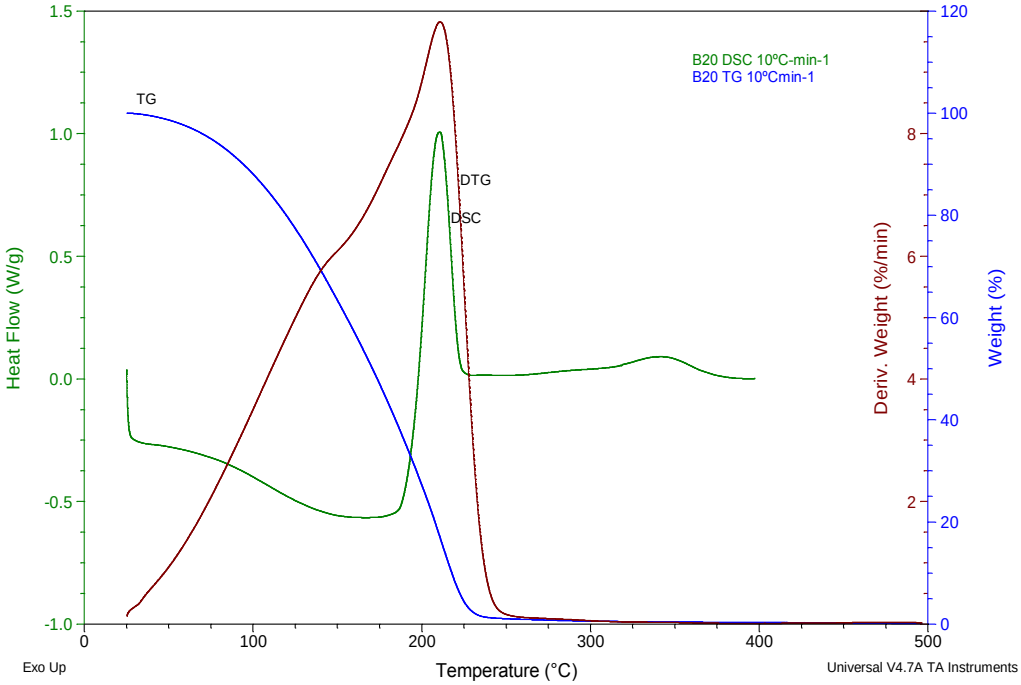

Figura 4.6: Curvas TG, DTG e DSC para a mistura de 20 % de Biodiesel em Óleo Diesel (B 20) obtidas em aquecimento a 10 ºCmin^{-1} em atmosfera.

Um fato digno de nota é que nas misturas B 5 a B 20 à medida que é maior o teor de biodiesel, parece que o resíduo de carbono formado que queima na faixa de 250 a 400 ºC é menor, conforme indicam os respectivos menores picos de DSC exotérmics nesta faixa de temperatura. Este fato pode ser decorrente de um maior arraste de articulados que deve estar ocorrendo na etapa anterior de combustão, que é maior quanto maior o teor de biodiesel inicialmente presente.

4.1.4 Comparação dos diversos casos

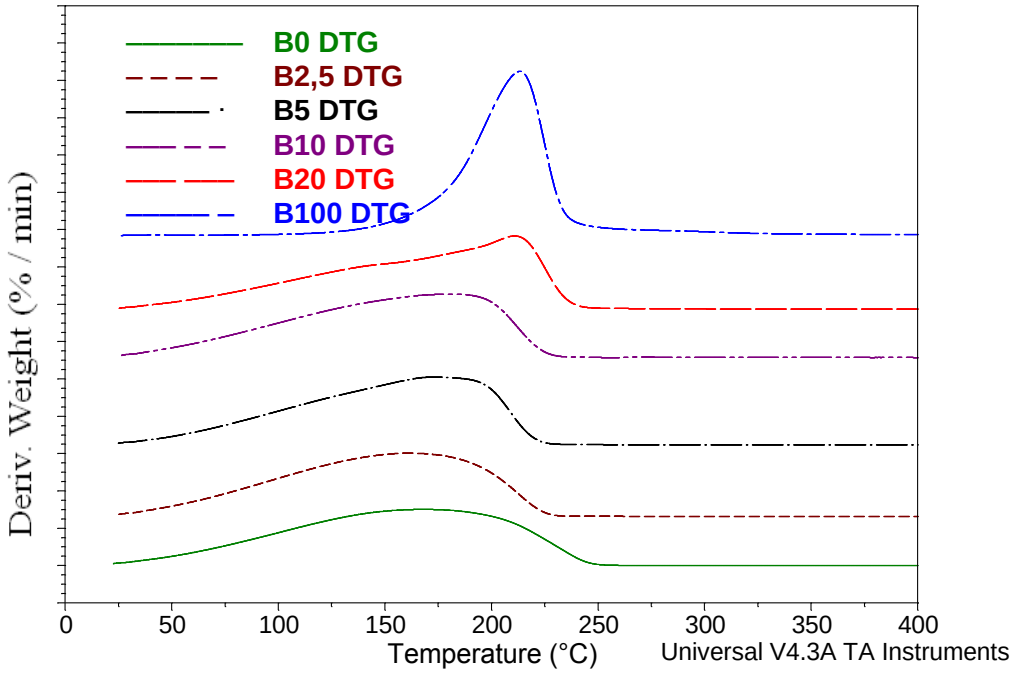

Figura 4.7: Curvas DTG para a mistura de Biodiesel em Óleo Diesel obtidas em aquecimento a 10 ºCmin^{-1} em atmosfera.

Conforme se vê na comparação das curvas DTG das misturas, mostradas na Figura 4.7, a inclusão do biodiesel no diesel promove um término dos respectivos picos DTG a menores temperaturas, quando comparadas como pico DTG do diesel puro. Conforme mostrado na curva DSC do biodiesel puro na Figura 4.2 e também na Figura 4.8, o biodiesel puro entra em combustão em temperaturas bem menores que a do diesel. Portanto, á medida que a concentração do biodiesel vai aumentando aumenta também a energia liberada durante sua combustão na mistura, o que favorece a geração de energia para a volatilização dos componentes ainda presentes do diesel e queima antecipada das frações mais pesadas do diesel. Tudo se passa como se a combustão do biodiesel servisse para ignição dos componentes mais pesados do diesel. As Figuras 4.8 e 4.9 monstram respectivamente a comparação das curvas DSC como elas foram geradas, e depois de separadas manualmente para melhor visualização.

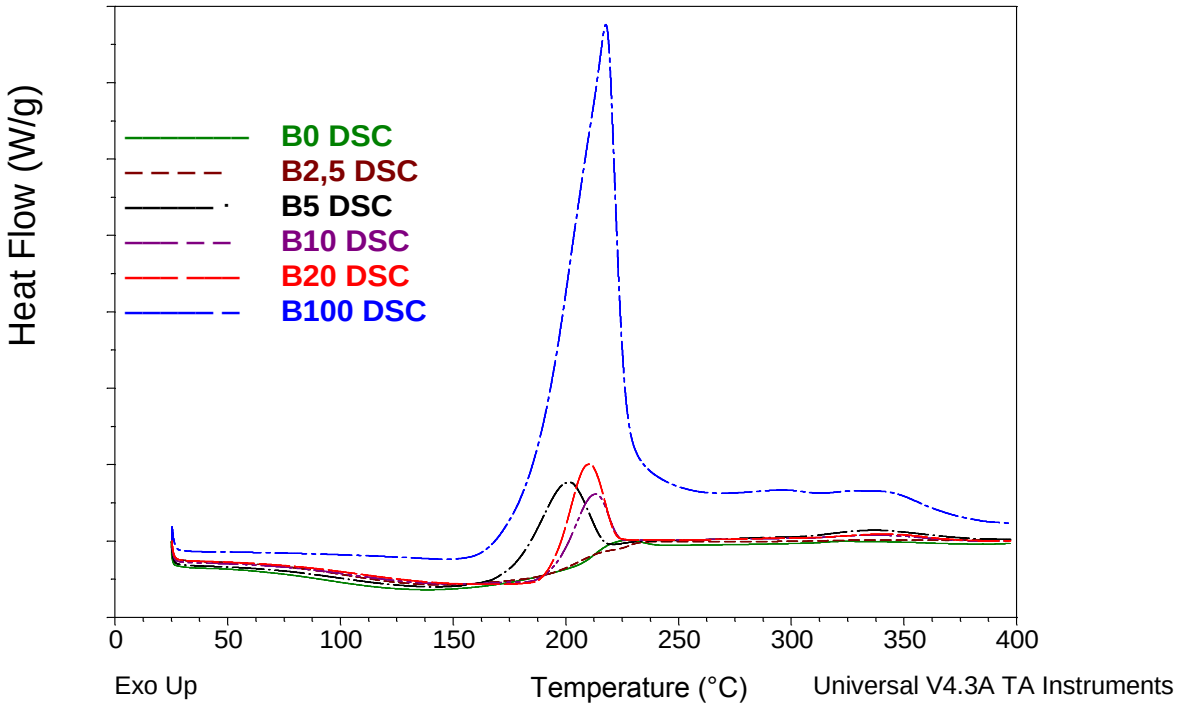

Figura 4.8: Curvas DSC para a mistura de Biodiesel em Óleo Diesel obtidas em aquecimento a 10ºCmin^{-1} em atmosfera.

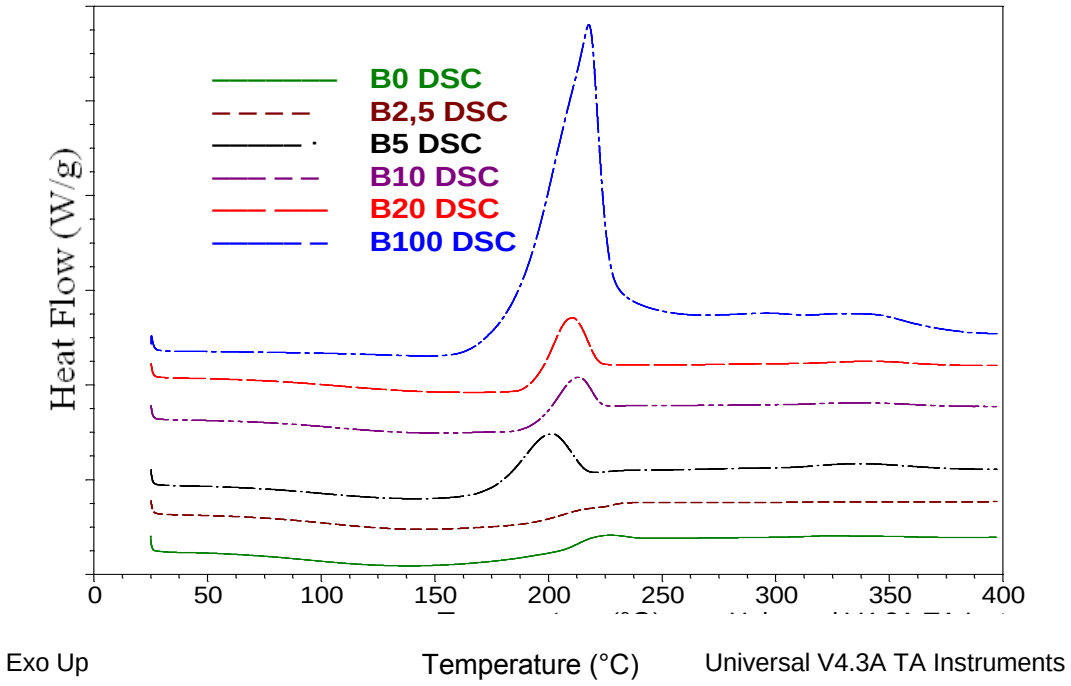

Figura 4.9: Curvas DSC para a mistura de Biodiesel em Óleo Diesel obtidas em aquecimento a 10 ºCmin^{-1} (curvas separadas manualmente para melhor visualização)

Pode-se observar pelas Figuras 4.8 e 4.9 que no caso da mistura B 5 que se volatiliza com mais facilidade que B10 e B20 e que tem maior teor de pesados do diesel, estes queimam a menores temperaturas, promovendo um pico exotérmico a menores temperaturas que os picos DSC exotérmicos dos casos B 10 e B 20. Fica também evidente que quando queima apenas biodiesel, este forma muito mais resíduo de carbono que só queima entre 250 e 400 ºC.

4.1.5 Medidas de Ponto de Fulgor

Conforme visto pela curva de TG da Figura 4.1 a perda de voláteis do diesel puro (B0) começa a temperaturas muito mais baixas do que a amostra de biodiesel (B100), na Figura 4.2. Em conseqüência, como vapores combustíveis oriundos do diesel são liberados a temperaturas bem menores do que no caso do biodiesel, os mesmos entram em combustão a menores temperaturas ao passar pela chama durante o ensaio. Observa-se pela Tabela 4.1 que o ponto de Fulgor do diesel (B 0) é bem mais baixo que o do biodiesel (B 100).

Nas misturas de B 2,5 a B 20 à medida que se aumenta a concentração de biodiesel, a temperatura do Ponto de Fulgor eleva-se. Na ordem das misturas citadas há uma diminuição na concentração de voláteis e aumenta o teor de componentes mais pesados que são liberados a maiores temperaturas. Logo, a temperatura necessária para se ter uma mistura gasosa que ao passar pela chama possa entrar em combustão vai ser maior.

Tabela 4.1 Valores dos Pontos de Fulgor para as amostras de Bb0 a Bb100

Amostra	**Ponto de Fulgor,ºC**
B0	59
B2.5	62
B5.0	65
B10	70
B20	90
B100	140

4.1.6 Medidas de estabilidade térmica

A Figura 4.10 mostra, em temperaturas absolutas, os valores do ponto de fulgor e de temperatura "onset" de vaporização das diversas misturas. Nota-se que há uma correlação linear entre cada uma destas temperaturas e o respectivo percentual de biodiesel em cada mistura.

Cabe observar que o aumento do ponto de fulgor, como já observado, depende da volatilidade dos componentes de cada mistura, que também determina a maior ou menor estabilidade térmica das mesmas. Os resultados mostram, portanto, que como a temperatura de onset em causa é função desta volatilidade, os pontos de fulgor aumentam a medida que aumenta a estabilidade térmica das misturas.

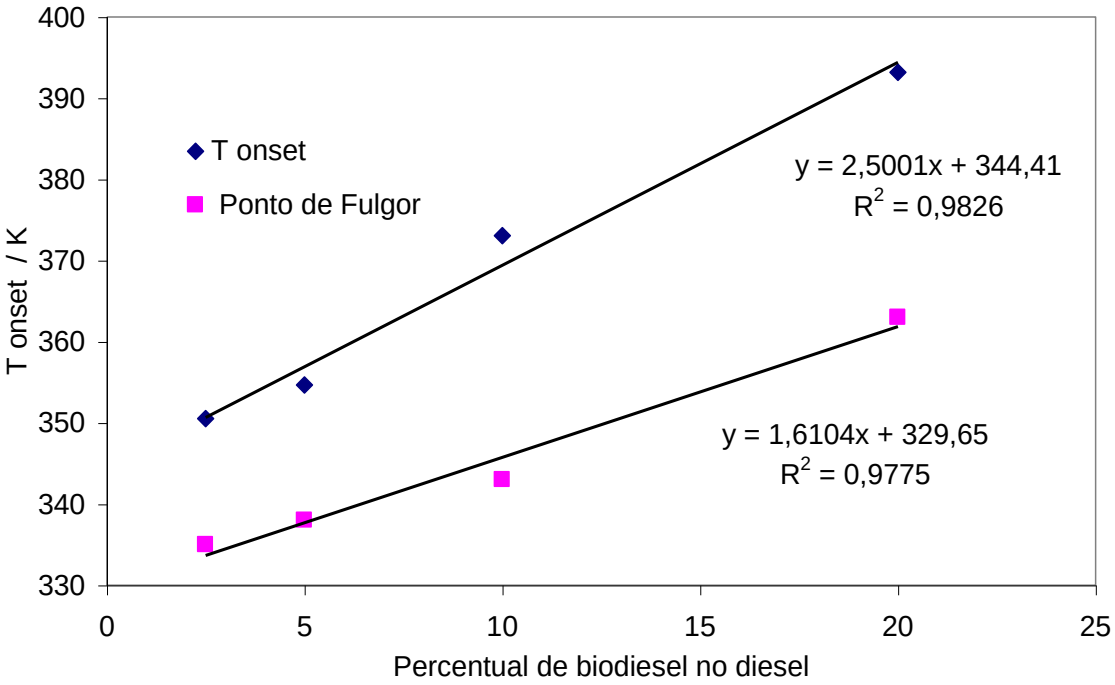

Figura 4.10: Variação das temperaturas de onset e do ponto de fulgor com o teor de biodiesel das misturas B 2.5 a B 20

4.2. Determinações de Energias de Ativação

Nesta parte são mostradas para o diesel, biodiesel e para as misturas avaliadas, resultados obtidos de métodos cinéticos aplicados para a estimativa de energia de ativação E_α em função do grau de conversão α.

Estas determinações foram feitas para prever como o percentual de adição de biodiesel influencia:

a) o atraso de ignição, visto que quanto maior a energia de ativação das primeiras etapas de perda de massa maior o tempo de atraso de ignição.

b) o mecanismo das transformações de perda de massa varia com o grau de conversão pela variação ou não do valor da energia de ativação.

Aplicaram-se os métodos de: Osawa Flyn-Wall com aproximação de Doyle (OFW), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Blazejowsky (BLZ) para estimativa da energia de ativação E_α na forma detalhada no item 3.2.4 do capítulo de materiais e métodos.

4.2.1 Análises do diesel puro

Na Figura 4.11 estão mostradas as curvas de TG obtidas para as razões de aquecimento de 5 a 20ºC.min^{-1} para amostras de B0. Na Tabela 4.2 estão mostradas em todos os casos as temperaturas correspondentes às conversões de 10 a 90% para cada razão de aquecimento.

Nas Figuras 4.12 a 4.17 estão mostradas as correlações o5btidas para os métodos OFW e para método KAS e para o Blazejowsky, que foram utilizadas para a obtenção das respectivas energias de aditivação para cada grau de conversão.

Na Tabela 4.3 são mostrados os valores de Energias de Ativação (em J/mol) obtidos para a amostra de diesel pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados, em cada grau de conversão.

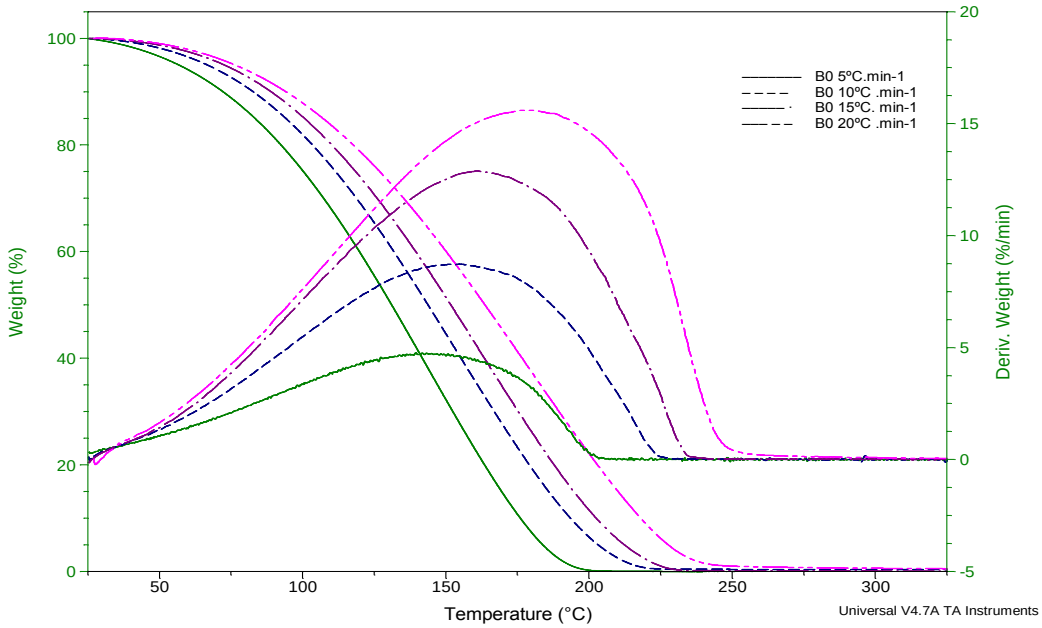

Figura 4.11: Curvas TG e DTG para Óleo Diesel obtidas com razões de aquecimento, desde 5 até 20 ºCmin^{-1}

Tabela 4.2 Temperaturas correspondentes a cada grau de conversão durante as análises de diesel (B 0) para as diferentes razões de aquecimentos utilizadas.

B0	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
5ºC/min	71,93	92,29	107,22	119,72	131,01	141,74	152,39	163,51	176,05
10ºC/min	82,41	103,26	118,66	131,73	143,68	155,21	166,86	179,12	193,55
15ºC/min	88,65	110,00	125,87	139,37	151,65	163,39	175,25	187,81	202,54
20ºC/min	93,84	117,50	135,11	150,02	163,59	176,58	189,49	202,92	218,06

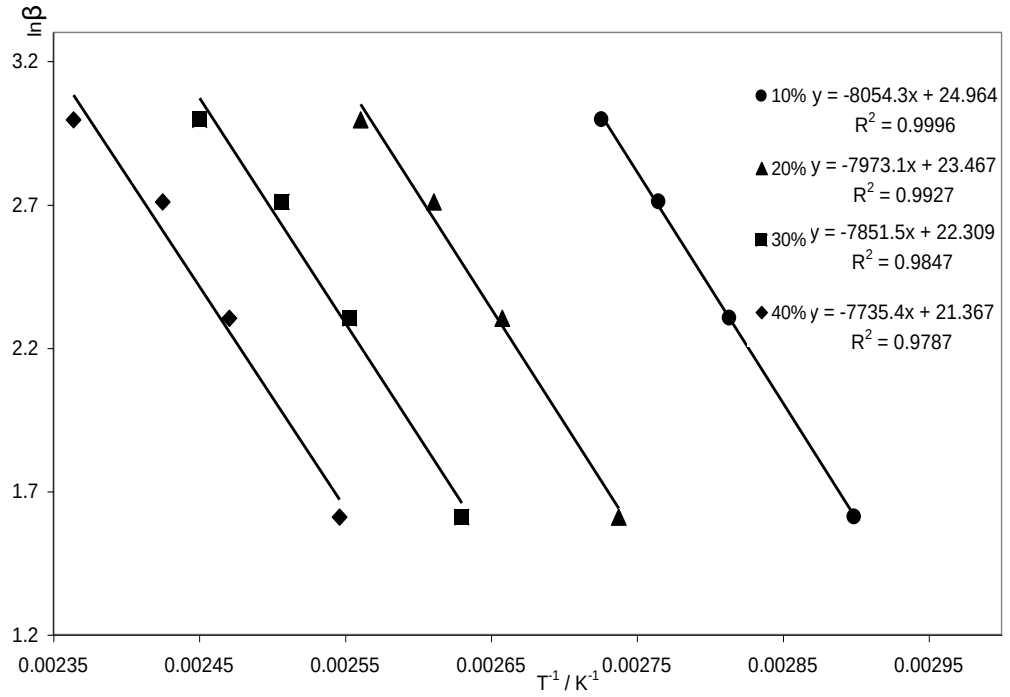

Figura 4.12: Correlações do método OFW obtidas para a amostra de diesel na faixa de 10 a 40 % de conversão

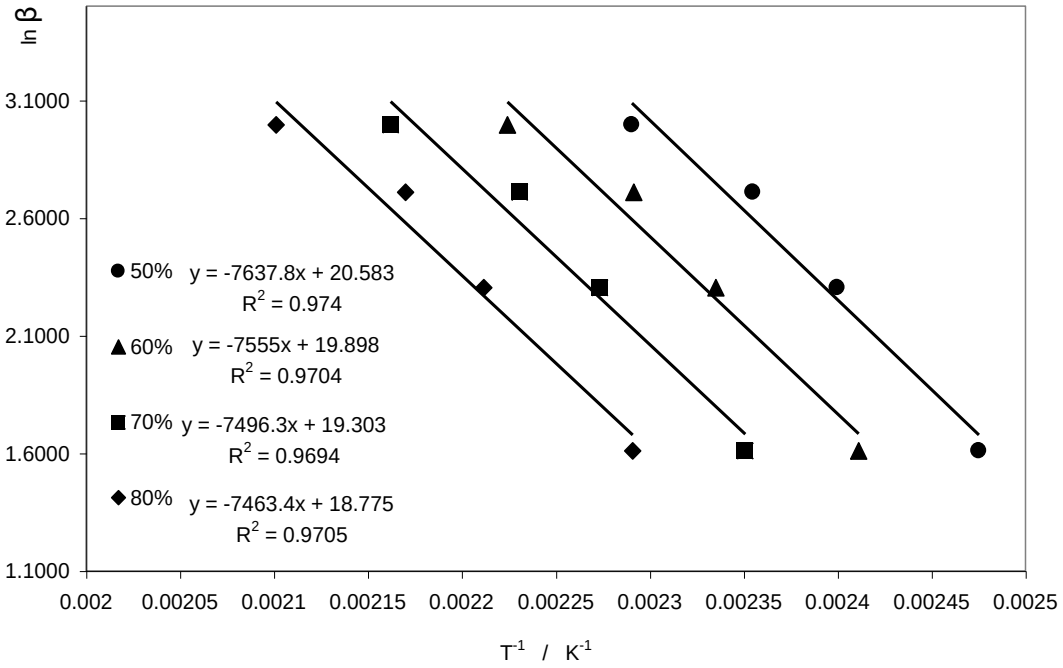

Figura 4.13: Correlações do método OFW obtidas para a amostra de diesel na faixa de 50 a 90% de conversão

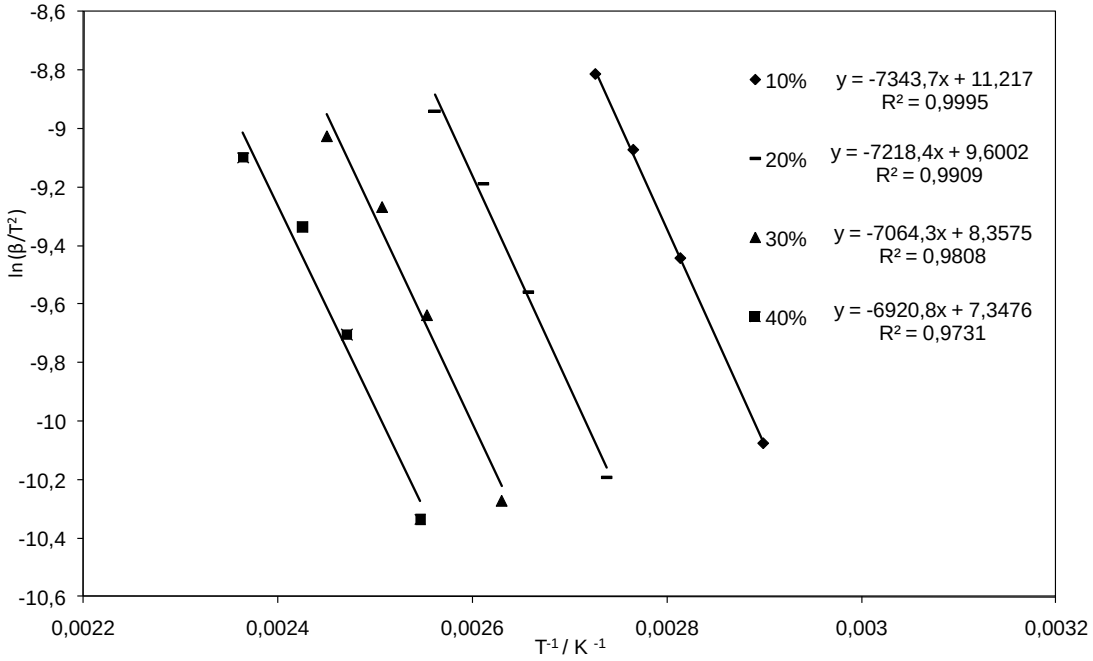

Figura 4.14: Correlações do método KAS obtidas para a amostra de diesel na faixa de 10 a 40 % de conversão

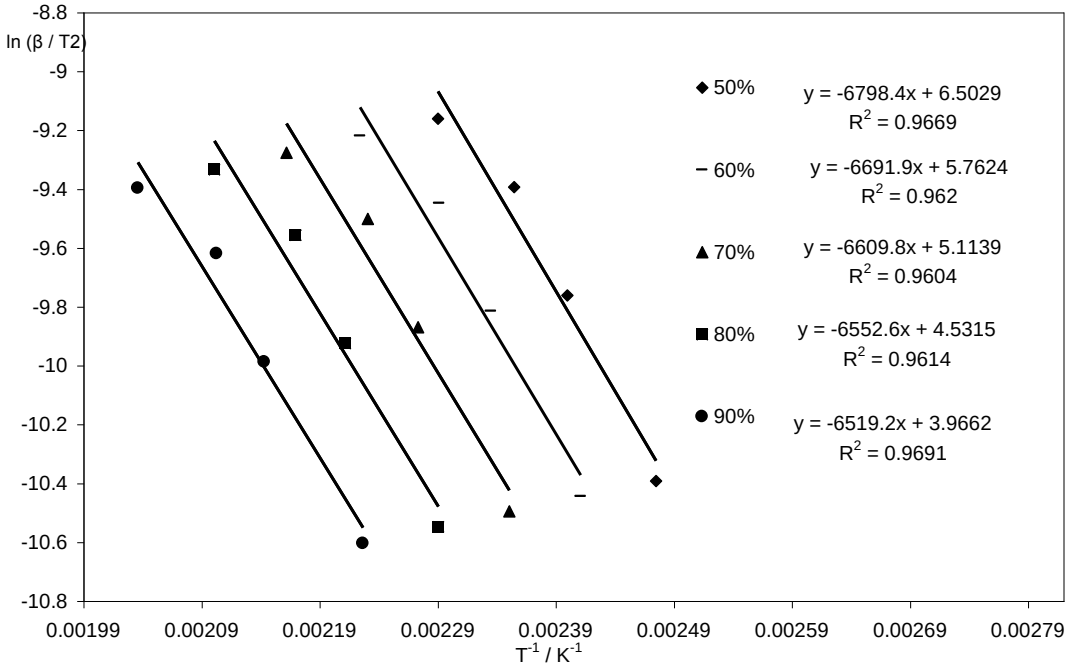

Figura 4.15: Correlações do método KAS obtidas para a amostra de diesel na faixa de 50 a 90 % de conversão

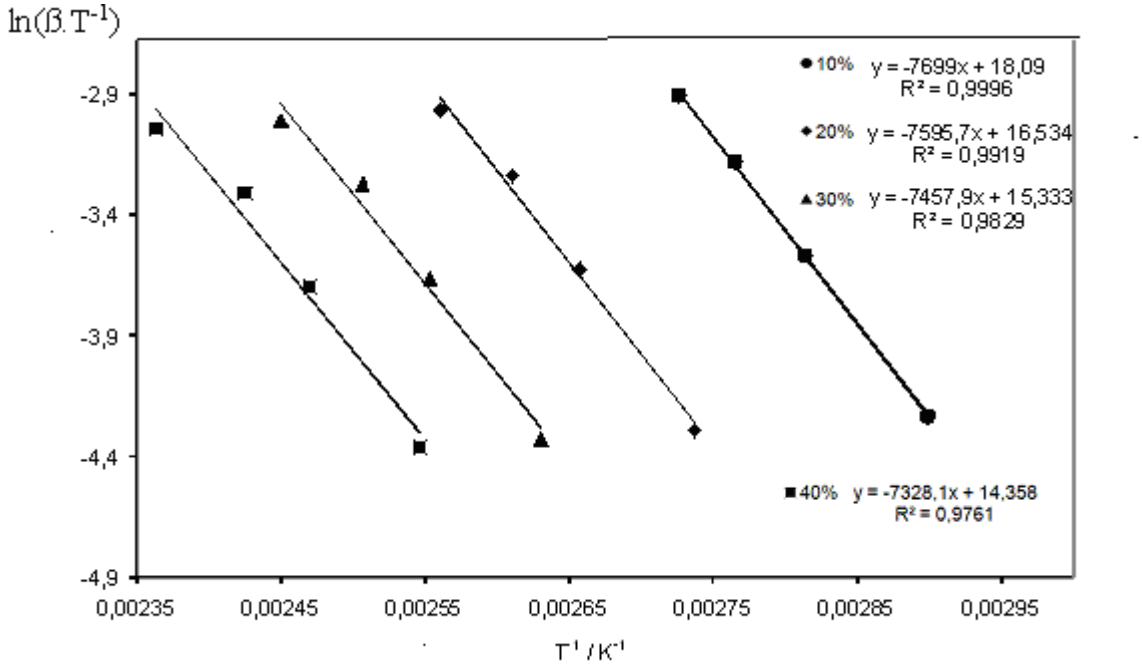

Figura 4.16: Correlações do método BLZ obtidas para a amostra de diesel na faixa de 10 a 40 % de conversão

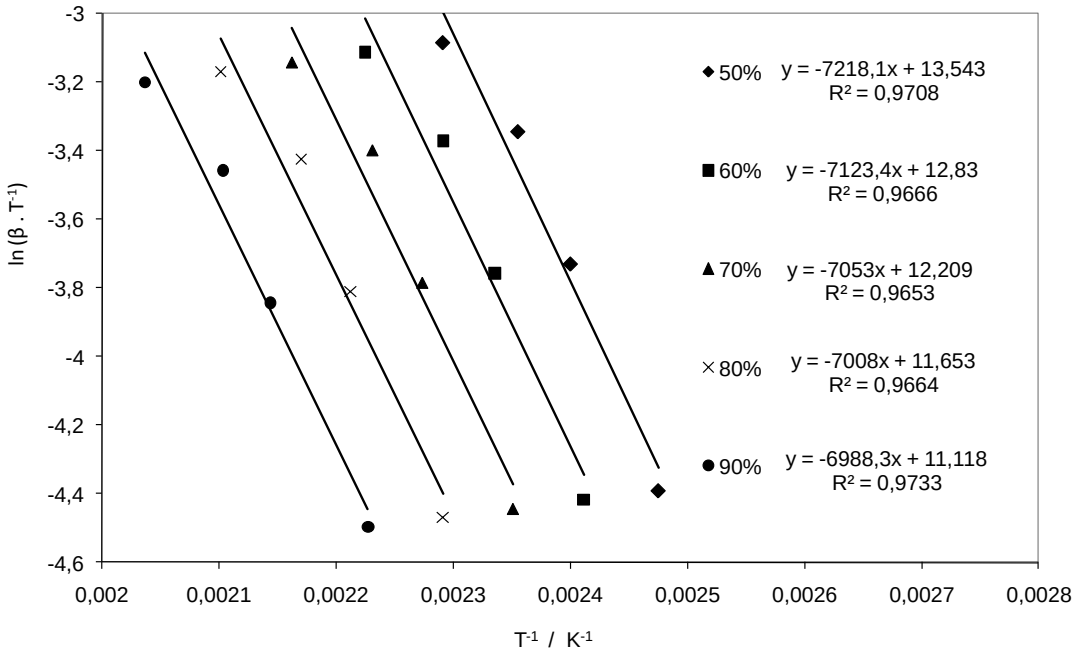

Figura 4.17: Correlações do método BLZ obtidas para a amostra de diesel na faixa de 50 a 90% de conversão

Tabela 4.3 Valores de Energias de ativação (em J/mol) obtidas para a amostra de diesel pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados:

Grau de Conversão	OFW	KAS	BLZ
10%	63,92	61,03	63,98
20%	62,98	59,98	63,12
30%	62,02	58,70	61,98
40%	61,10	57,51	60,90
50%	60,33	56,49	59,98
60%	59,68	55,61	59,20
70%	59,22	54,93	58,61
80%	58,96	54,45	58,24
90%	58,91	54,17	58,07

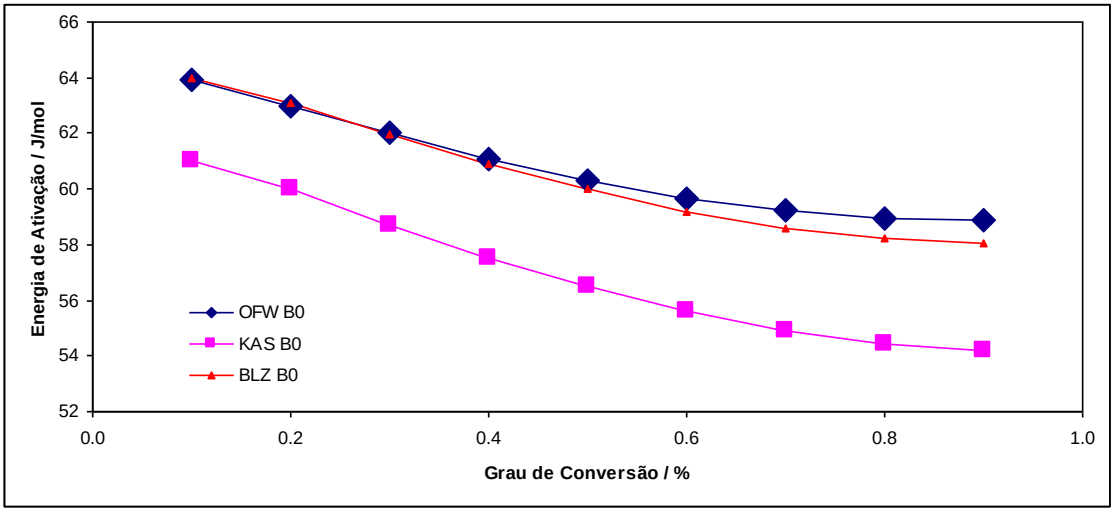

Figura 4.18: Comparativo dos valores de Energia de Ativação obtidos pelos métodos cinéticos OFW-KAS-BLZ em graus conversões de 10 a 90 %.

Observa-se que há um decréscimo da energia de ativação com o aumento do grau de conversão provavelmente, como visto pela curva do DSC Figura 4.1, na parte final da vaporização do diesel ocorre um pequeno pico exotérmico devido a parcial combustão,o que auxilia na própria vaporização do material residual ainda presente.

4.2.2 Análises do Biodiesel puro

Na Figura 4.19 estão mostradas as curvas de TG obtidas para as razões de aquecimento de 5 a 20 ºC.min^{-1} para amostras de B 100. Na Tabela 4.4 estão mostradas as temperaturas correspondentes às conversões de 10 a 90 % para cada razão de aquecimento.

Nas Figuras 4.20 a 4.25 estão mostradas as correlações obtidas para os métodos OFW e para método KAS e para o Blazejowsky, que foram utilizadas para a obtenção das respectivas energias de ativação para cada grau de conversão.

Na Tabela 4.4 estão demonstrados os valores de energias de ativação (em J/mol) obtidas para a amostra de biodiesel pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados.

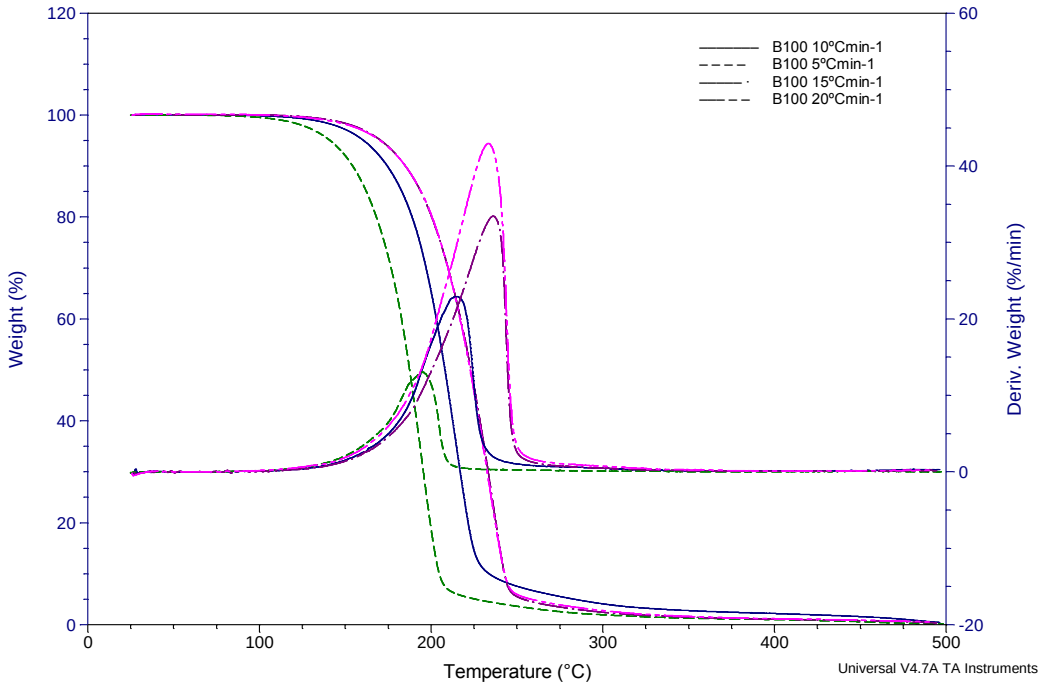

Figura 4.19: Curvas TG e DTG para Biodiesel Puro obtidas com razões de aquecimento, desde 5 até 20 ºC min^{-1}

Tabela 4.4 Temperaturas correspondentes a cada grau de conversão durante as análises de biodiesel (B100) para as diferentes razões de aquecimentos utilizadas.

B100	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
5ºC/min	154,01	167,87	176,47	182,58	187,27	191,42	195,31	199,3	204,6
10ºC/min	174,22	188,71	196,21	202,89	207,92	212,45	216,82	221,44	233,95
15ºC/min	184,74	200,10	209,64	216,98	223,04	228,29	233,05	237,58	242,51
20ºC/min	184,71	200,33	209,6	216,68	222,55	227,71	232,48	237,18	242,68

Observa-se pelos resultados da Tabela 4.4 que os valores de temperatura correspondentes a cada grau de conversão são praticamente os mesmos para os casos de razão de aquecimento iguais a 15 ºC/min e 20 ºC/min. Este fato se deve a que, no caso da maior razão de aquecimento, maior quantidade de produto é volatilizado numa dada temperatura, pois a potência elétrica fornecida a resistências é maior visto a razão de aquecimento ser maior. Como os gases volatilizados do biodiesel entram em direta combustão nas temperaturas analisadas a maior geração de energia promovida pela combustão de uma maior quantidade de gás a uma dada temperatura acelera mais ainda o processo de volatilização e conseqüentemente de queima, resultando para o caso de 20 ºC/min, graus de conversão praticamente iguais aos do caso de 10 ºC/min ocorrendo estes nas mesmas temperaturas . Nos casos de diesel puro e das misturas B 2,5 a B 20 conforme ainda será visto este fato não ocorre, porque o efeito térmico não é tão exotérmico, não gerando a aceleração do processo de volatilização que depende mais da potência disponibilizada no forno a cada razão de aquecimento.

Todos os métodos de análise cinética isoconversionais utilizados (AKAKIRA e JUNOSE, 1971; COATS e REDFERN, 1964; DOYLE, 1962; SBIRRAZZUOLI *et al*, 2004; BLAZEJOWSKI, 1981; BLAZEJOWSKI, 1983; BLAZEJOWSKI, 1984), foram deduzidos com a hipótese de que à medida que a razão de aquecimento aumenta, a temperatura num mesmo grau de volatilização(conversão) tem que aumentar, considerando apenas a volatilização que é um fenômeno endotérmico. O fato acima ocorrido portanto, impede a utilização dos dados obtidos para o biodiesel em condições de maior razão de aquecimento para fins de análise cinética. Em vista disto, a análise cinética do comportamento térmico das amostras de biodiesel puro foi

feita considerando apenas os resultados obtidos nas razões de aquecimento de 5, 10 e 15 ºC/min.

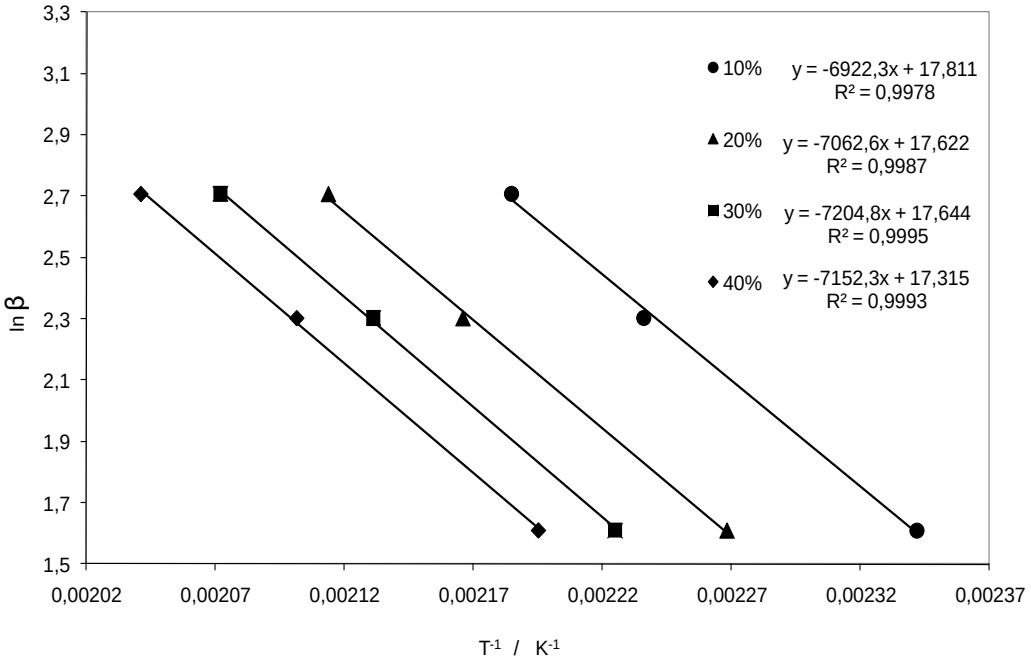

Figura 4.20: Correlações do método OFW obtidas para a amostra de biodiesel na faixa de 10 a 40 % de perda de massa

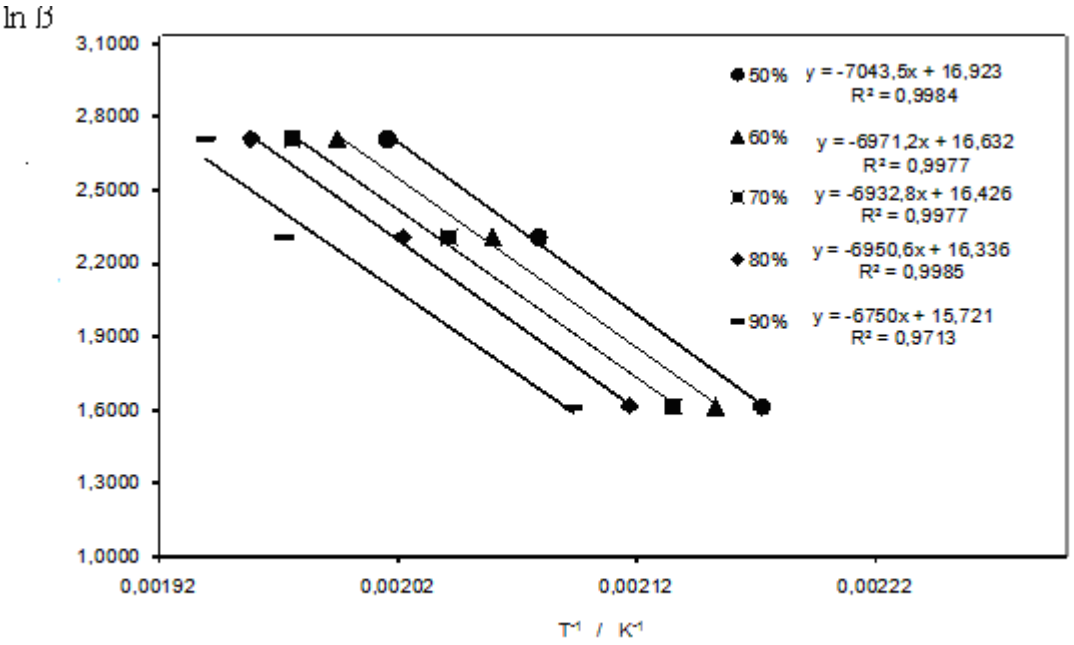

Figura 4.21: Correlações do método OFW obtidas para a amostra de biodiesel na faixa de 50 a 90 % de conversão

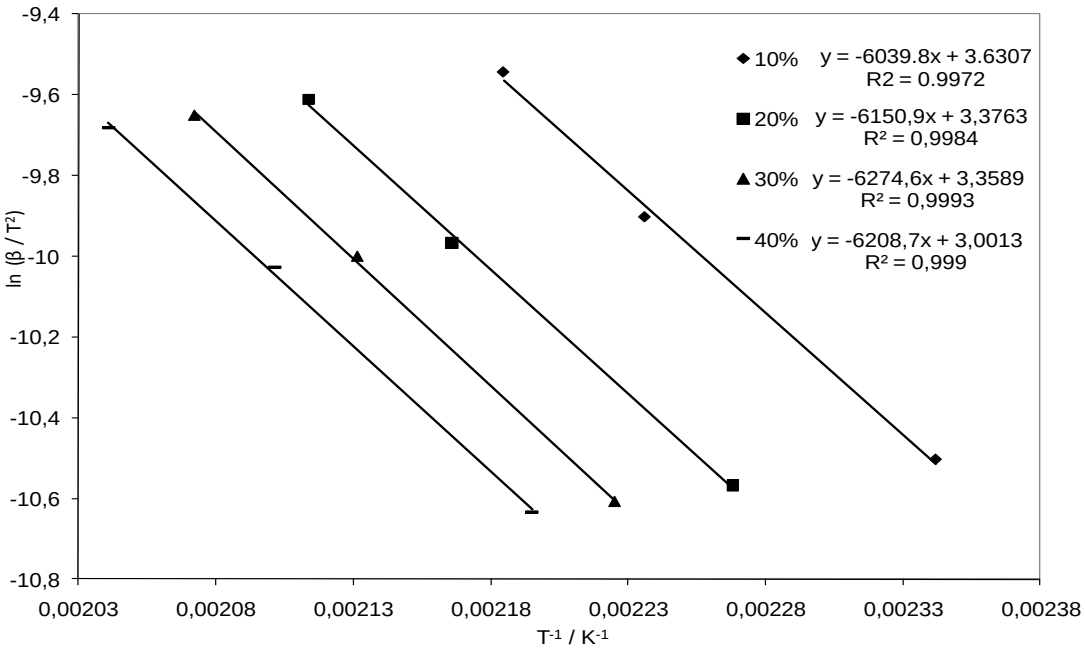

Figura 4.22: Correlações do método KAS obtidas para a amostra de biodiesel na faixa de 10 a 40 % de conversão

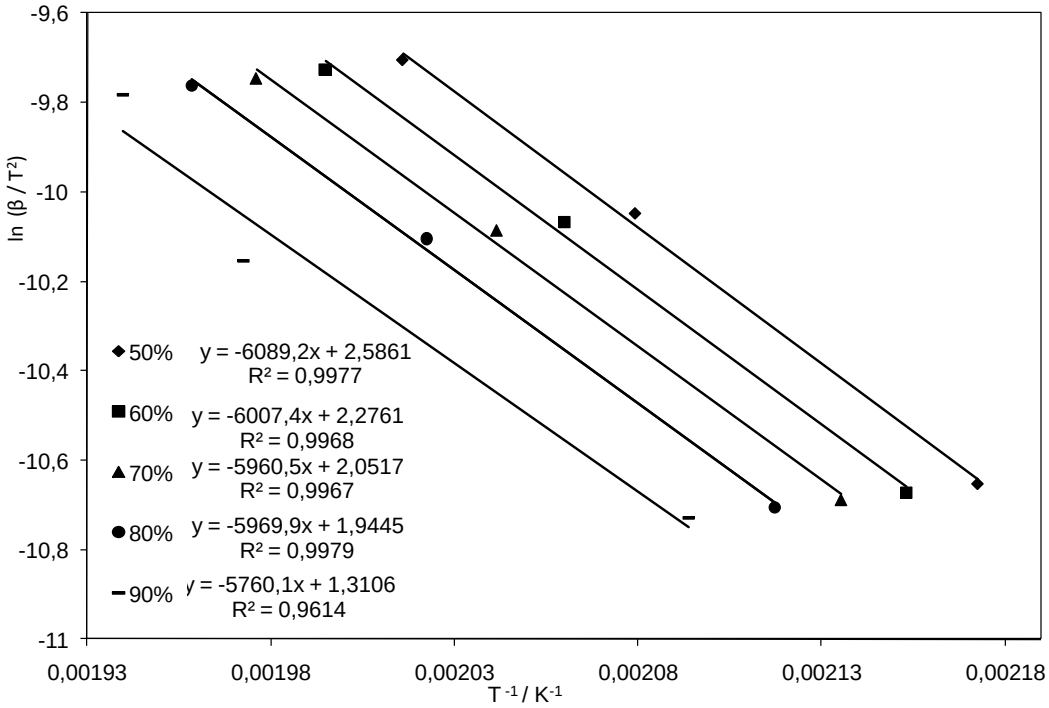

Figura 4.23: Correlações do método KAS obtidas para a amostra de biodiesel na faixa de 50 a 90% de conversão

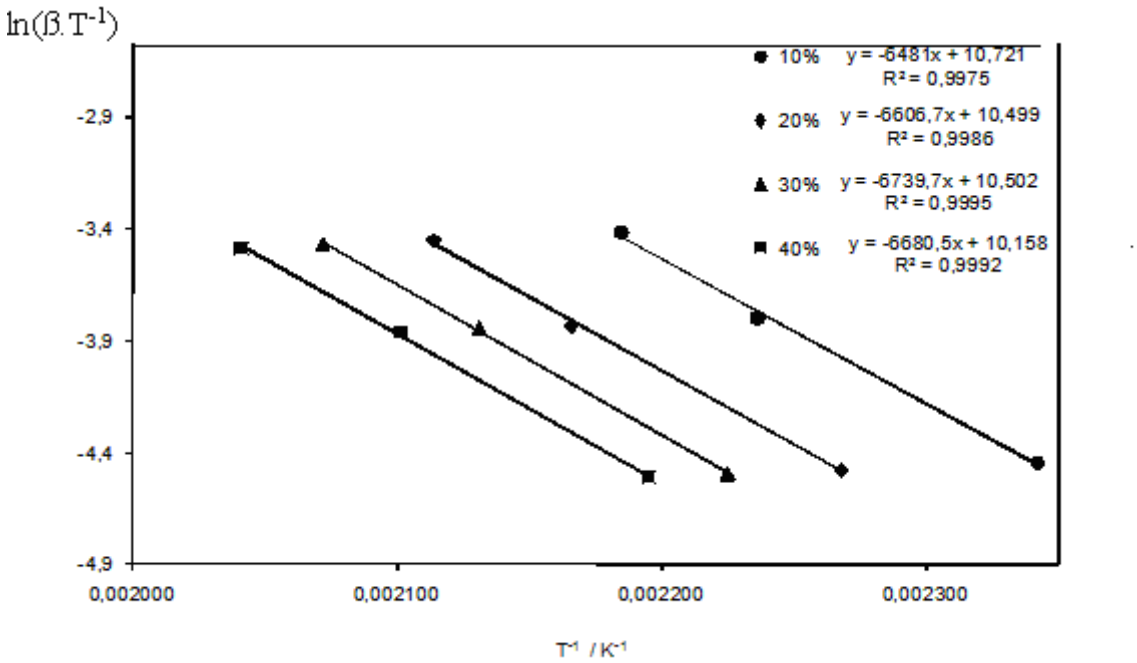

Figura 4.24: Correlações do método BLZ obtidas para a amostra de biodiesel na faixa de 10 a 40 % de conversão

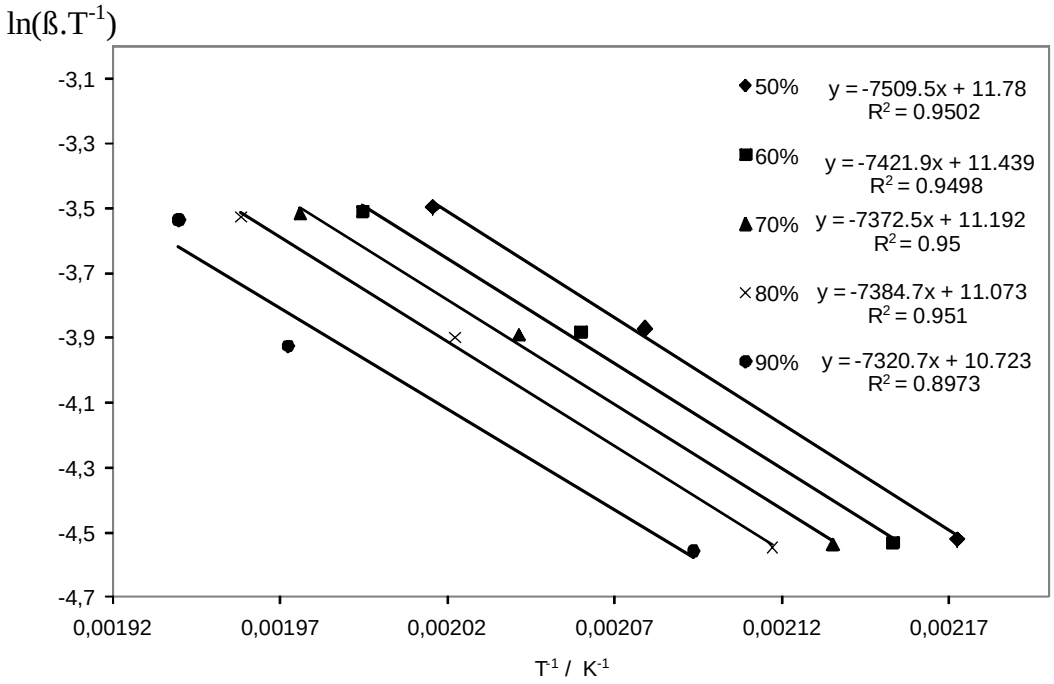

Figura 4.25: Correlações do método BLZ obtidas para a amostra de biodiesel na faixa de 50 a 90 % de conversão

Tabela 4.5 Valores de Energias de ativação (em J/mol) obtidas para a amostra de biodiesel pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados:

Grau de Conversão	OFW	KAS	BLZ
0.1	62.39	58.29	61.96
0.2	63.42	59.13	62.62
0.3	64.42	60.03	63.9
0.4	64.06	59.54	63.47
0.5	63.09	58.43	62.4
0.6	62.44	57.67	61.98
0.7	62.08	57.22	61.27
0.8	62.21	57.28	61.37
0.9	61.74	56.72	60.84

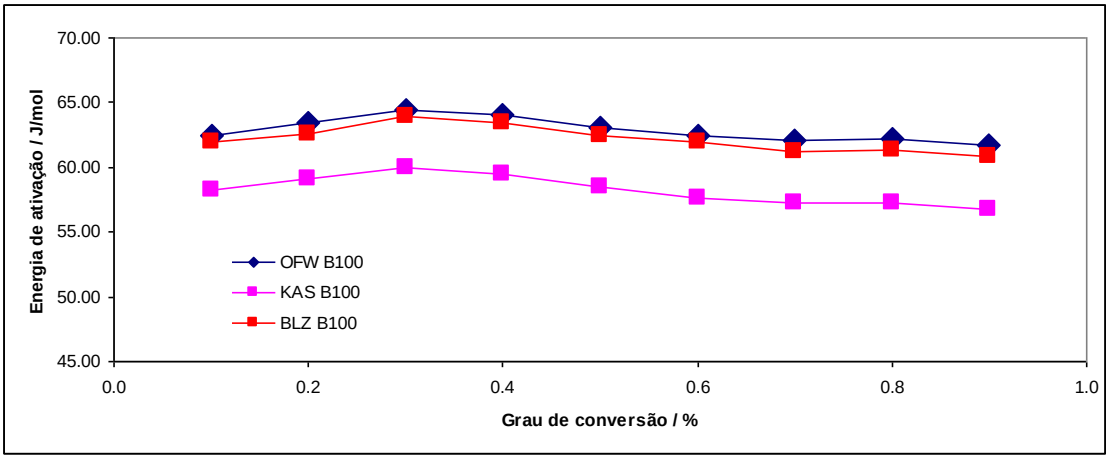

Figura4.26: Comparativo dos valores de Energia de Ativação obtidos pelos métodos cinéticos OFW-KAS-BLZ para o biodiesel em graus conversões de 10 a 90 %

Para o biodiesel (B 100) observa-se em média que a energia de ativação é de ordem um pouco superior que a do diesel (B 0) devido a sua vaporização ocorrer em níveis de temperaturas maiores do que nos correspondentes graus de conversão do diesel (B 0). Ocorre também uma ligeira subida da energia de ativação até o grau de conversão de 30 %. Após este grau de conversão há uma ligeira queda provavelmente decorrente ao efeito exotérmico da combustão, como pode ser evidenciado pela curva de DSC – Figura4.8), e que se mantém a partir de 70 de conversão.

4.2.3 Análises da Mistura B 2.5

Na Figura 4.27 estão mostradas as curvas de TG obtidas para as razões de aquecimento de 5 a 20 ºC.min^{-1} para as misturas de B 2.5. Na Tabela 4.6 estão mostradas as temperaturas correspondentes às conversões de 10 a 90 % para cada razão de aquecimento.

Nas Figuras 4.28 a 4.33 estão mostradas as correlações obtidas para os métodos OFW e para método KAS e para o Blazejowsky, que foram utilizadas para a obtenção das respectivas energias de ativação para cada grau de conversão.

Na Tabela 4.7 estão demonstrados os valores de energias de ativação (em J/mol) obtidas para as misturas de B 2.5 pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados.

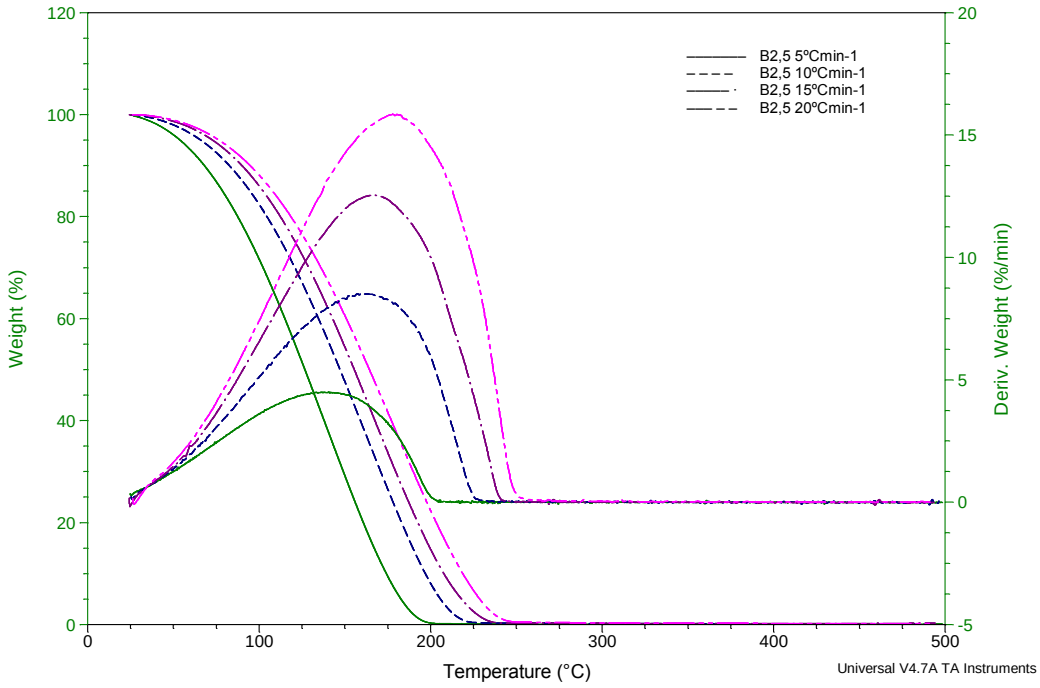

Figura 4.27: Curvas TG e DTG para a mistura B 2.5 obtidas com razões de aquecimento, desde 5 até 20 ºC min^{-1}

Tabela 4.6 Temperaturas correspondentes a cada grau de conversão durante as análises da mistura de B 2.5 para as diferentes razões de aquecimentos utilizadas.

B 2.5	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
5ºC/min	67,81	87,29	102,11	114,85	126,54	137,78	149	160,67	174,12
10ºC/min	82,27	104,27	120,58	134,4	146,96	158,89	170,71	182,96	196,82
15ºC/min	89,64	112,09	128,67	142,63	155,28	167,34	179,46	192,42	207,62
20ºC/min	94,38	118,23	135,81	150,63	164,1	176,93	189,69	203,18	218,69

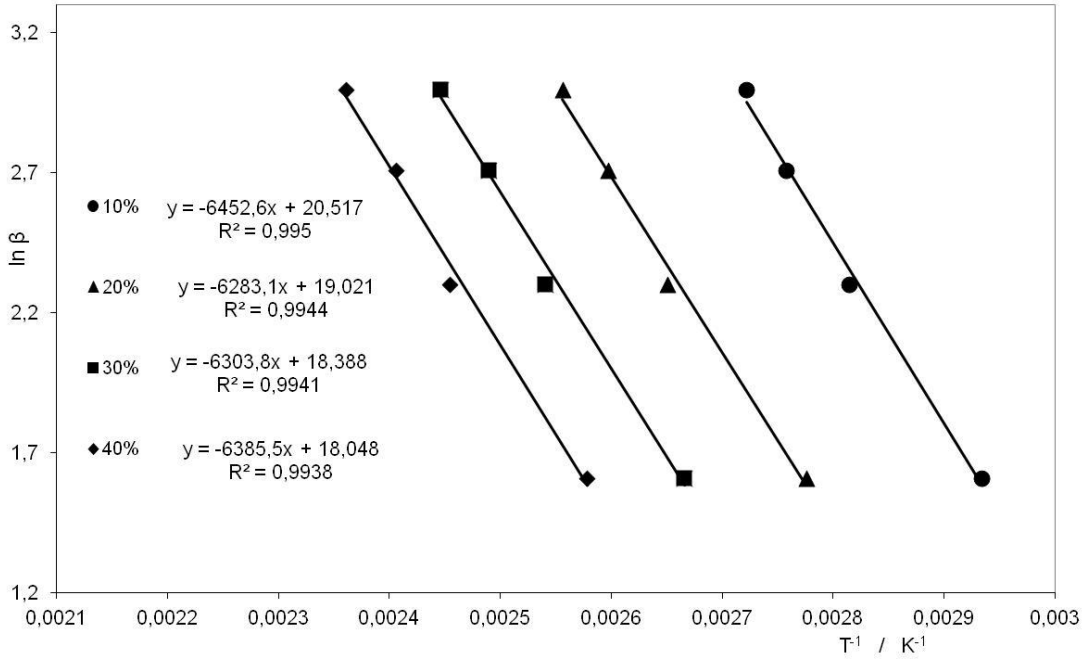

Figura 4.28: Correlações do método OFW obtidas para a mistura de B 2.5 na faixa de 10 a 40 % de conversão

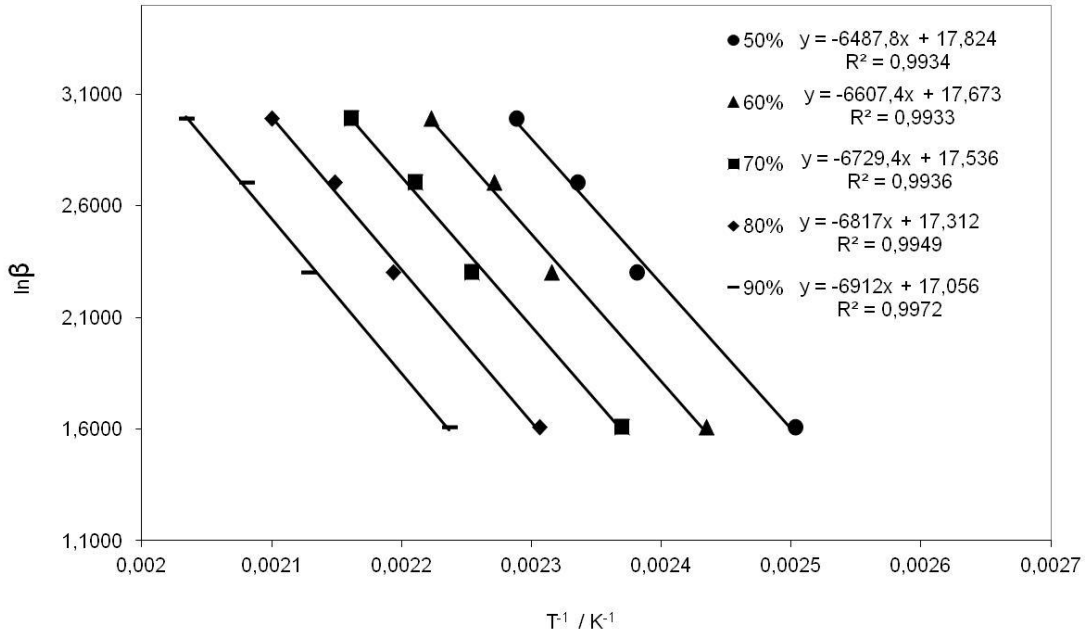

Figura 4.29: Correlações do método OFW obtidas para a mistura de B 2.5 na faixa de 50 a 90 % de conversão

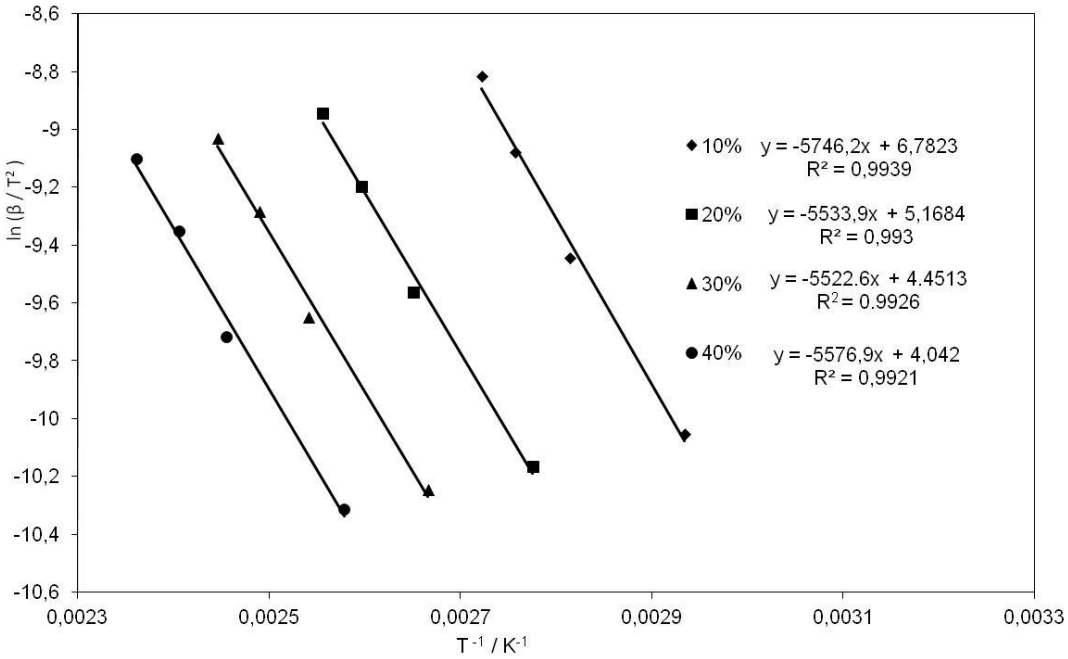

Figura 4.30: Correlações do método KAS obtidas para a mistura de B 2.5 na faixa de 10 a 40 % de conversão

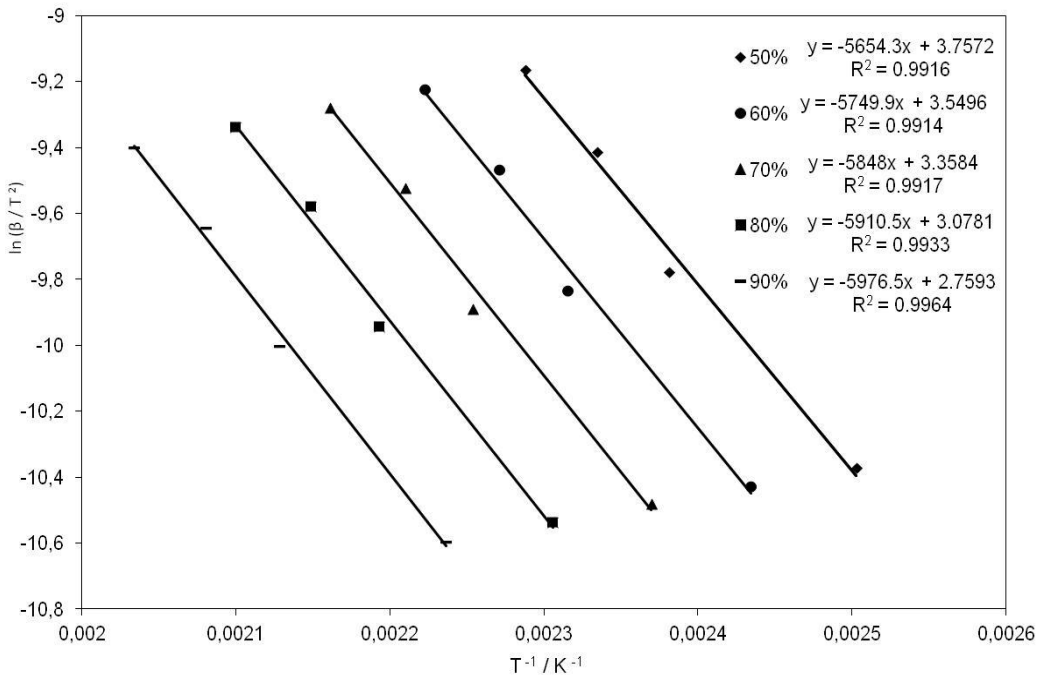

Figura 4.31: Correlações do método KAS obtidas para a mistura de B 2.5 na faixa de 50 a 90 % de conversão

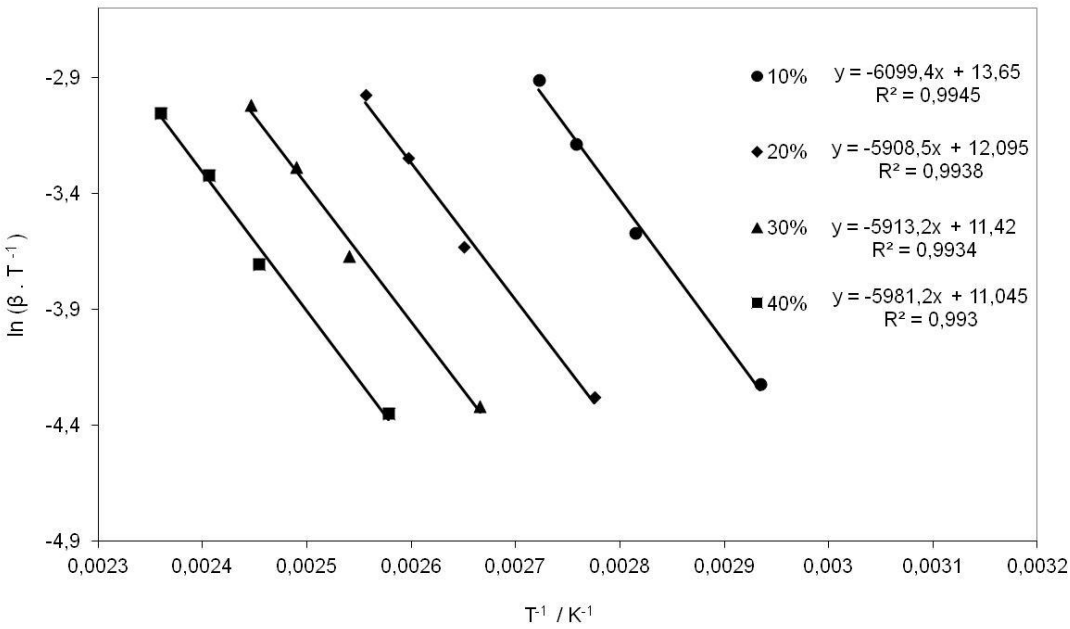

Figura 4.32: Correlações do método BLZ obtidas para a mistura de B 2.5 na faixa de 10 a 40 % de conversão

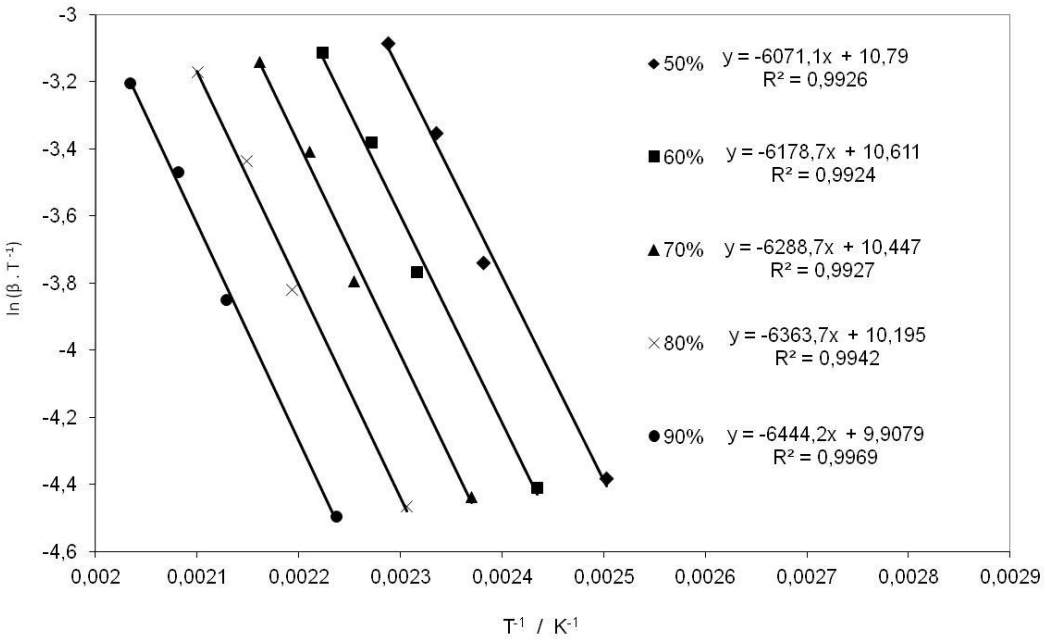

Figura 4.33: Correlações do método BLZ obtidas para a mistura de B 2.5 na faixa de 50 a 90 % de conversão

Tabela 4.7 Valores de Energias de ativação (em J/mol) obtidas para a Amostra de B 2.5 pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados.

Grau de Conversão	OFW	KAS	BLZ
0,1	50,97	47,75	50,69
0,2	49,63	45,99	49,10
0,3	49,80	45,89	49,14
0,4	50,44	46,34	49,70
0,5	51,25	46,99	50,45
0,6	52,19	47,78	51,34
0,7	53,16	48,60	52,26
0,8	53,85	49,12	52,88
0,9	54,60	49,66	53,55

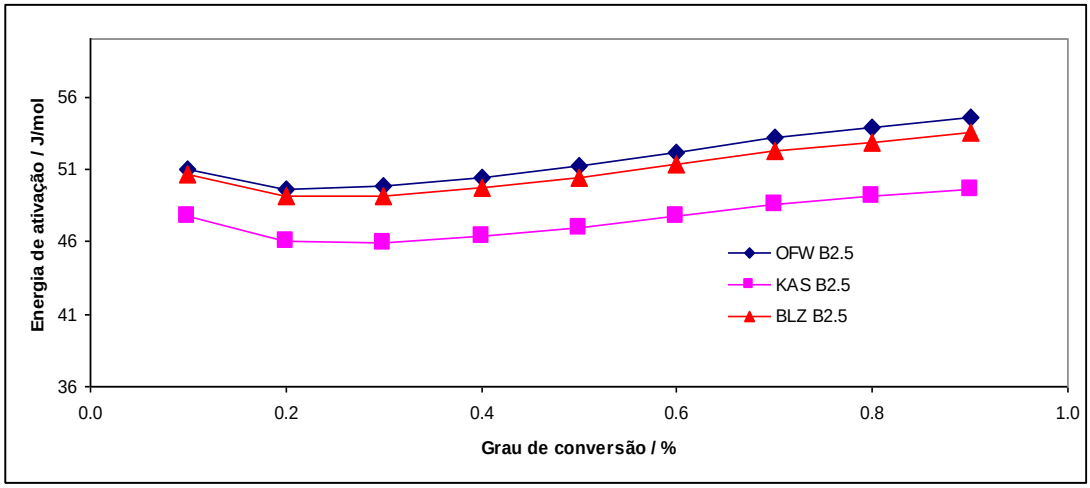

Figura 4.34: Comparativo dos valores de Energia de Ativação obtidos pelos métodos cinéticos OFW-KAS-BLZ em graus conversões de 10 a 90 %

Observa-se que mesmo uma presença pequena de biodiesel (B 100) altera as características da mistura (B 2.5), conforme pode ser visto pela curva de DSC Figura4.3, obtendo-se energias de ativação mais baixas do que a do diesel (B0),indicando uma interação entre diesel/biodiesel. Por outro lado, ocorre um ligeiro aumento da energia de ativação à medida que o grau de conversão (volatilização) aumenta, pois nos maiores graus há um aumento de liberação de componentes do biodiesel para a fase gasosa.

4.2.4 Análises da Mistura B 5.0

Na Figura 4.35 estão mostradas as curvas de TG obtidas para as razões de aquecimento de 5 a 20 $^{o}C.min^{-1}$ para as misturas de B 5.0. Na Tabela 4.8 estão mostradas as temperaturas correspondentes às conversões de 10 a 90 % para cada razão de aquecimento.

Nas Figuras 4.36 a 4.41 estão mostradas as correlações obtidas para os métodos OFW e para método KAS e para o Blazejowsky, que foram utilizadas para a obtenção das respectivas energias de ativação para cada grau de conversão.

Na Tabela 4.9 estão demonstrados os valores de energias de ativação (em J/mol) obtidas para as misturas de B 5.0 pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados.

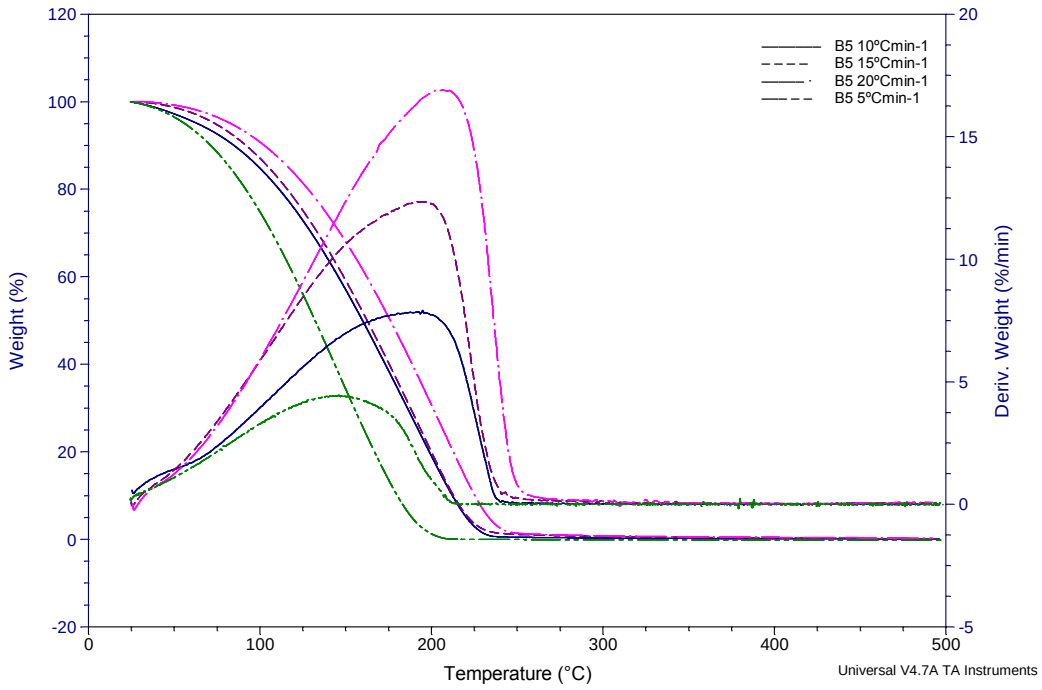

Figura4.35: Curvas TG e DTG para a mistura de B 5.0 obtida com razões de aquecimento, desde 5 até 20 ºCmin^{-1}

Tabela 4.8 Temperaturas correspondentes a cada grau de conversão durante as análises da mistura de B 5.0 para as diferentes razões de aquecimentos utilizadas.

B 5	a 10%	a 20%	a 30%	a 40%	50%	60%	70%	80%	90%
5	71,26	91,47	106,98	119,99	132,09	143,40	154,68	166,60	179,81
10	87,09	109,46	126,40	140,71	153,24	164,82	175,67	186,82	198,44
15	91,96	115,64	133,63	148,63	162,41	175,21	187,52	199,78	212,61
20	102,56	127,87	146,66	162,07	175,75	188,59	200,60	212,54	225,02

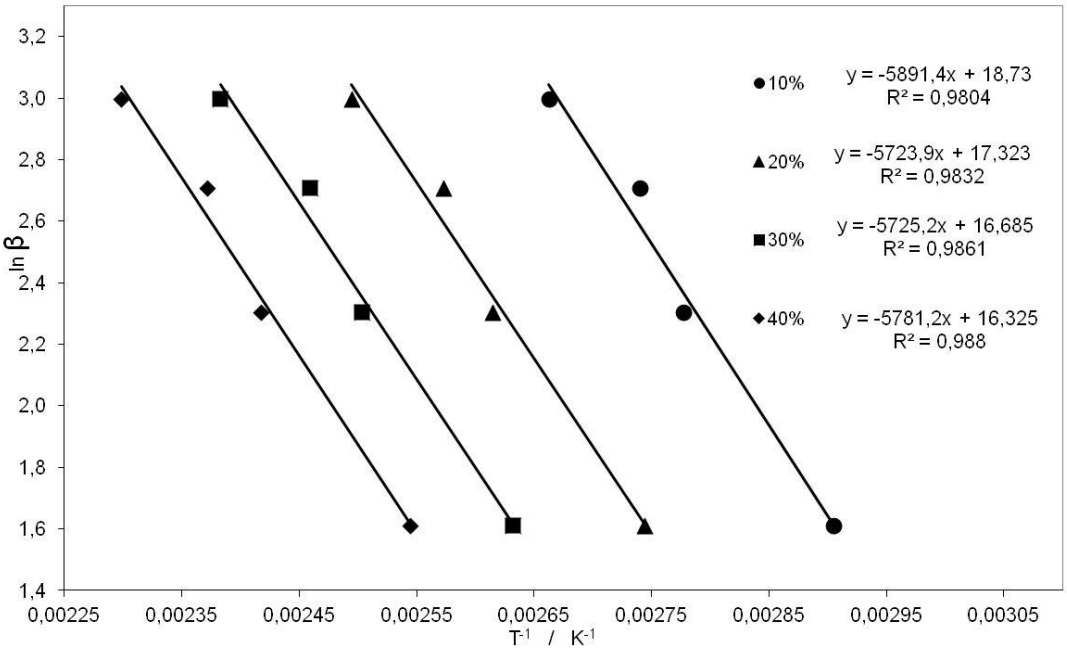

Figura 4.36: Correlações do método OFW obtidas para a mistura B 5.0 na faixa de 10 a 40 % de conversão

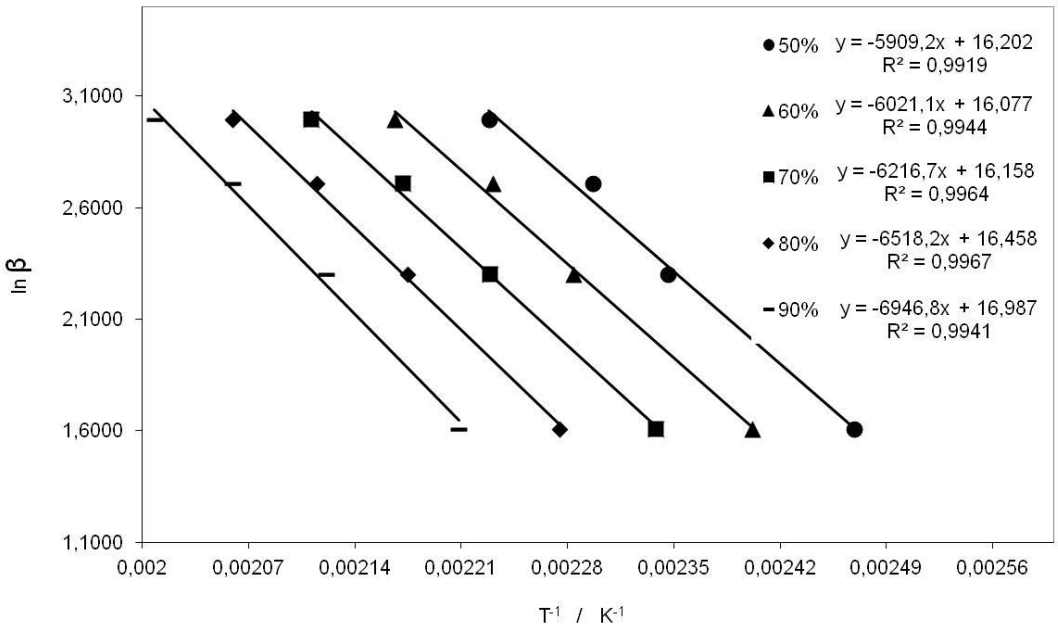

Figura 4.37: Correlações do método OFW obtidas para a mistura B 5.0 na faixa de 50 a 90 % de conversão

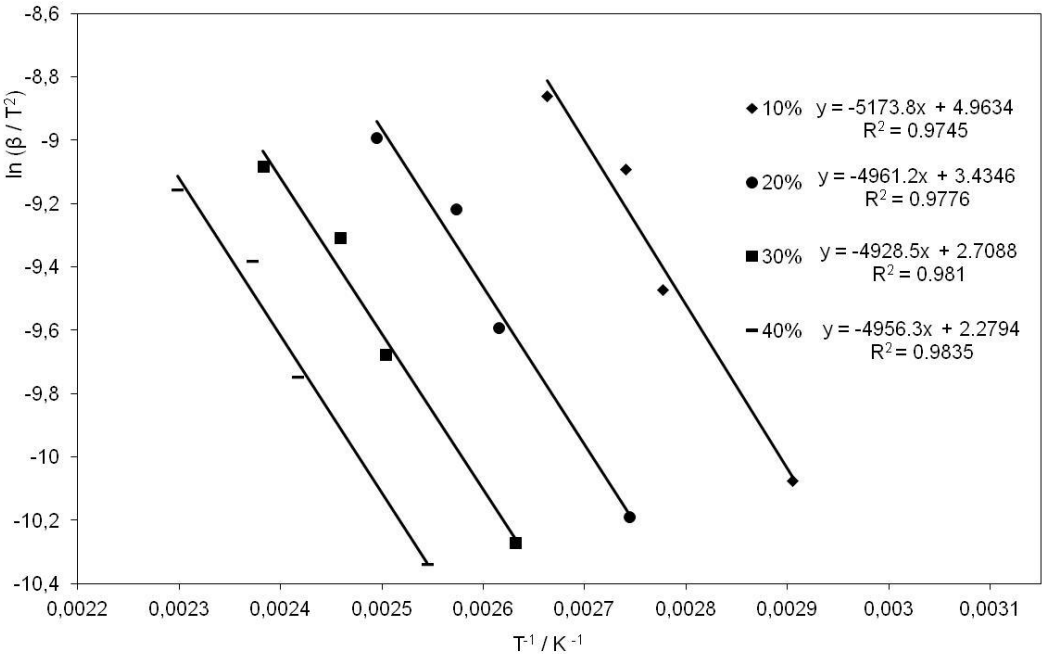

Figura 4.38: Correlações do método KAS obtidas para a mistura B 5.0 na faixa de 10 a 40 % de conversão

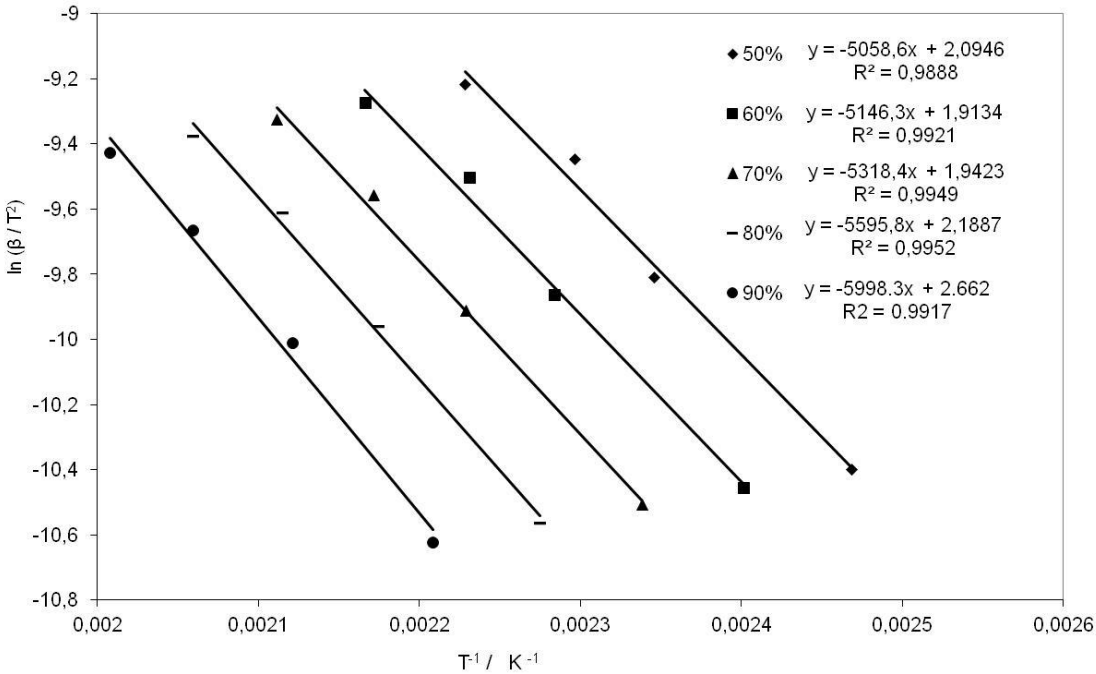

Figura 4.39: Correlações do método KAS obtidas para a mistura B 5.0 na faixa de 50 a 90 % de conversão

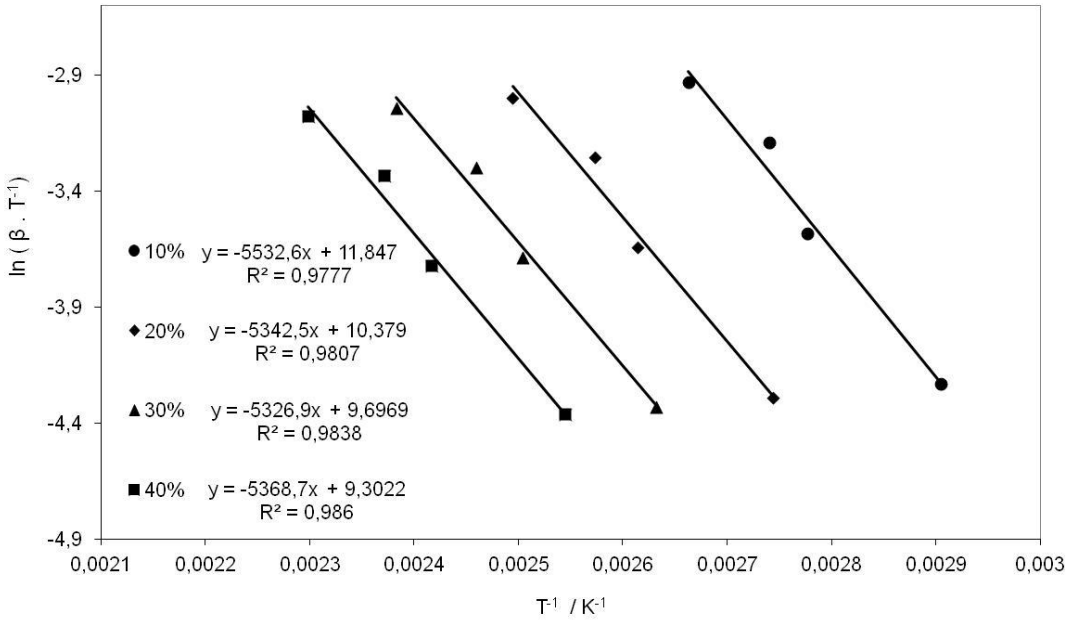

Figura 4.40: Correlações do método BLZ obtidas para a mistura B 5.0 na faixa de 10 a 40 % de conversão

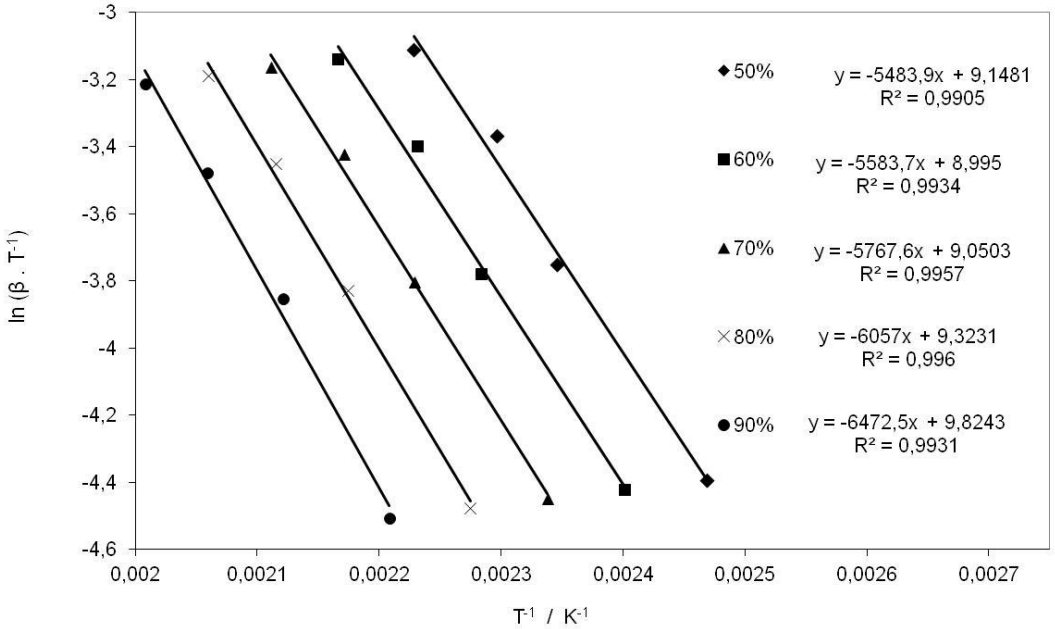

Figura 4.41: Correlações do método BLZ obtidas para a mistura B 5.0 na faixa de 50 a 90 % de conversão

Tabela 4.9 Valores de Energias de ativação (em J/mol) obtidas para a Mistura B 5.0 pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados:

Grau de Conversão	OFW	KAS	BLZ
10%	46,54	42,99	45,98
20%	45,21	41,23	44,40
30%	45,22	40,96	44,27
40%	45,67	41,19	44,61
50%	46,68	42,04	45,57
60%	47,56	42,77	46,40
70%	49,11	44,20	47,93
80%	51,49	46,50	50,33
90%	54,84	49,85	53,79

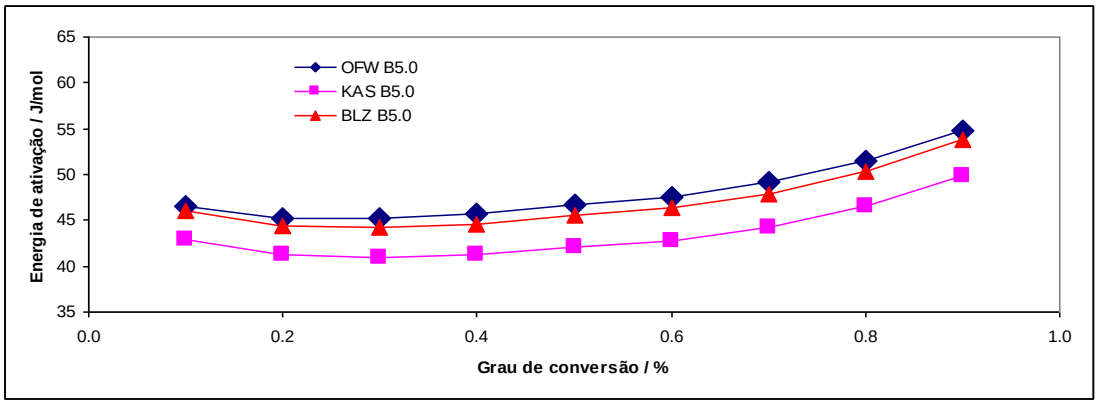

Figura 4.42: Comparativo dos valores de Energia de Ativação obtidos pelos métodos cinéticos OFW-KAS-BLZ para os Graus de Conversões de 10 a 90 %

Analisando os dados da Figura 4.4 juntamente com os da Figura 4.42 pode-se perceber que há uma combustão parcial da mistura B 5.0. Porém este efeito aparentemente não é suficiente para contribuir para o grande percentual de diesel B 0 presente na mistura B 5.0 que está se vaporizando.

4.2.5 Análises da Mistura B 10

Na Figura 4.43 estão mostradas as curvas de TG obtidas para as razões de aquecimento de 5 a 20 ºC.min^{-1} para as misturas de B 10. Na Tabela 4.10 estão mostradas as temperaturas correspondentes às conversões de 10 a 90 % para cada razão de aquecimento.

Nas Figuras 4.44 a 4.49 estão mostradas as correlações obtidas para os métodos OFW e para método KAS e para o Blazejowsky, que foram utilizadas para a obtenção das respectivas energias de ativação para cada grau de conversão.

Na Tabela 4.11 estão demonstrados os valores de energias de ativação (em J/mol) obtidas para as misturas de B 10 pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados.

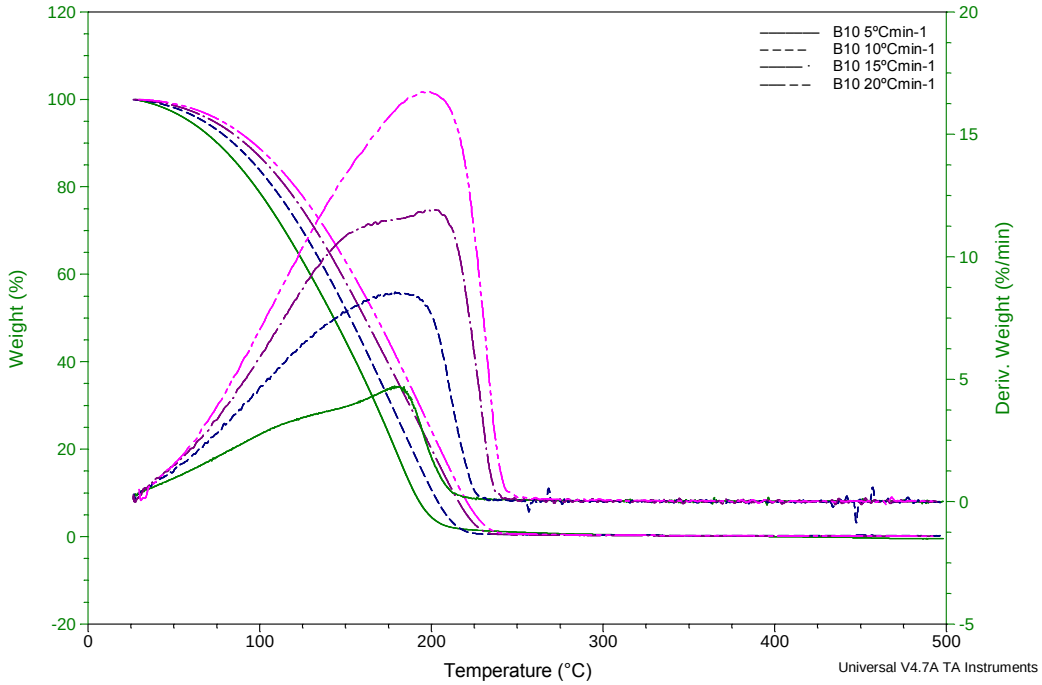

Figura 4.43: Curvas TG e DTG para a mistura de B 10 obtidas com razões de aquecimento, desde 5 até 20 ºCmin^{-1}

Tabela 4.10 Temperaturas correspondentes a cada grau de conversão durante as análises da Mistura de B 10 para as diferentes razões de aquecimentos utilizadas.

B10	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
5ºC/min	74.92	97.48	114.34	129.4	143.04	155.85	167.93	178.83	190.17
10ºC/min	84.7	107.2	124.64	139.41	152.53	164.81	176.82	188.53	200.78
15ºC/min	91.43	115.16	132.54	147.53	161.07	174.17	187.33	199.94	212.75
20ºC/min	96.35	120.56	138.68	154.3	168.06	180.77	193.07	204.99	217.56

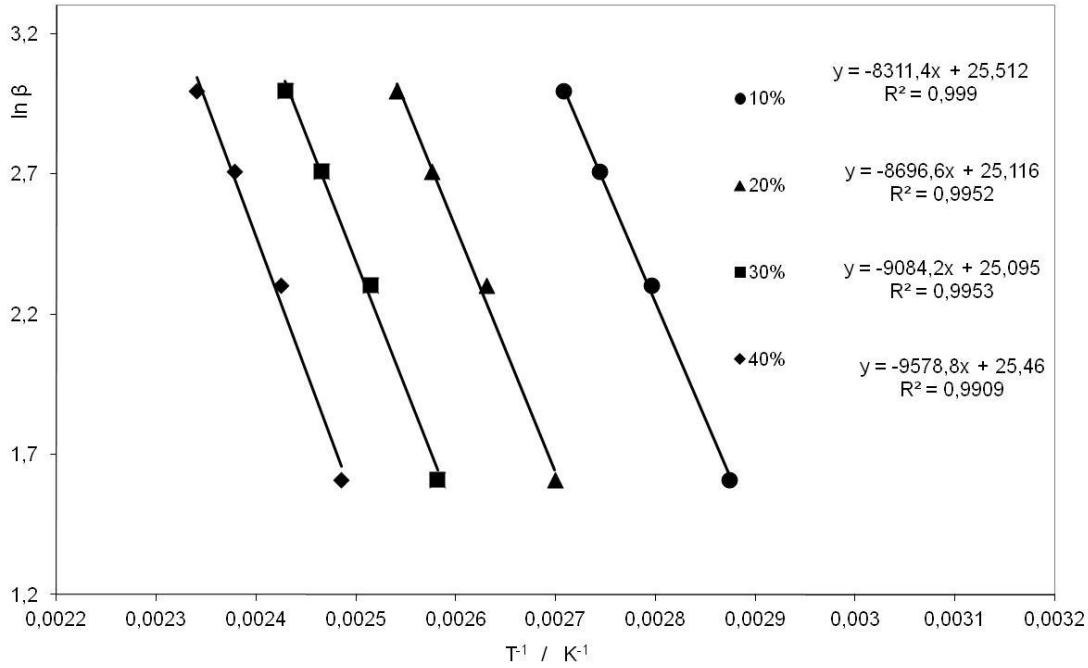

Figura 4.44: Correlações do método OFW obtidas para a mistura B 10 na faixa de 10 a 40 % de conversão

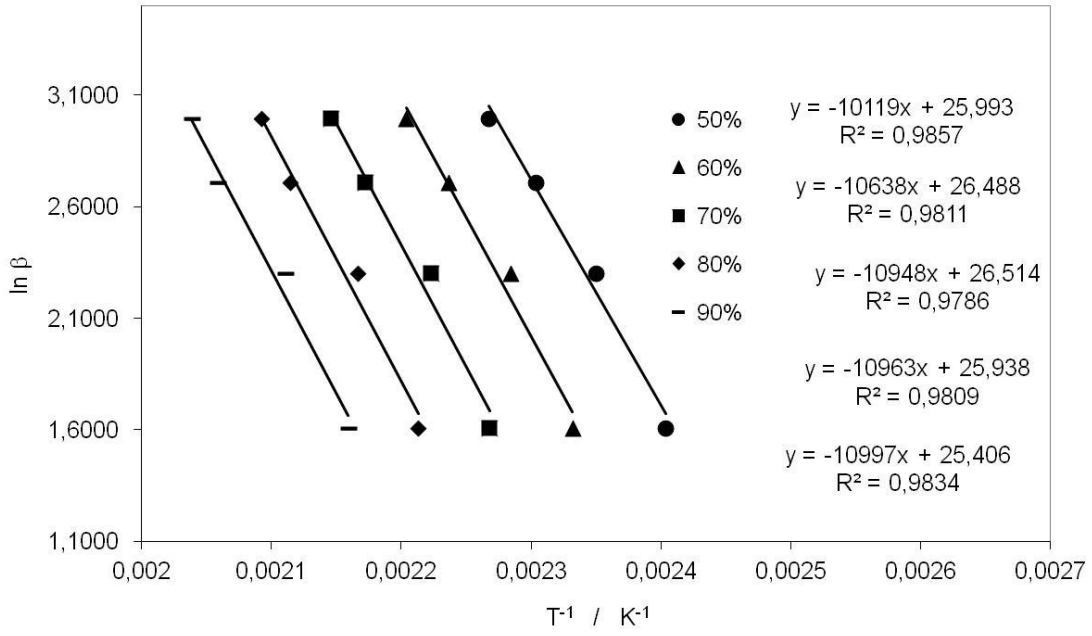

Figura 4.45: Correlações do método OFW obtidas para a mistura B 10 na faixa de 50 a 90 % de conversão

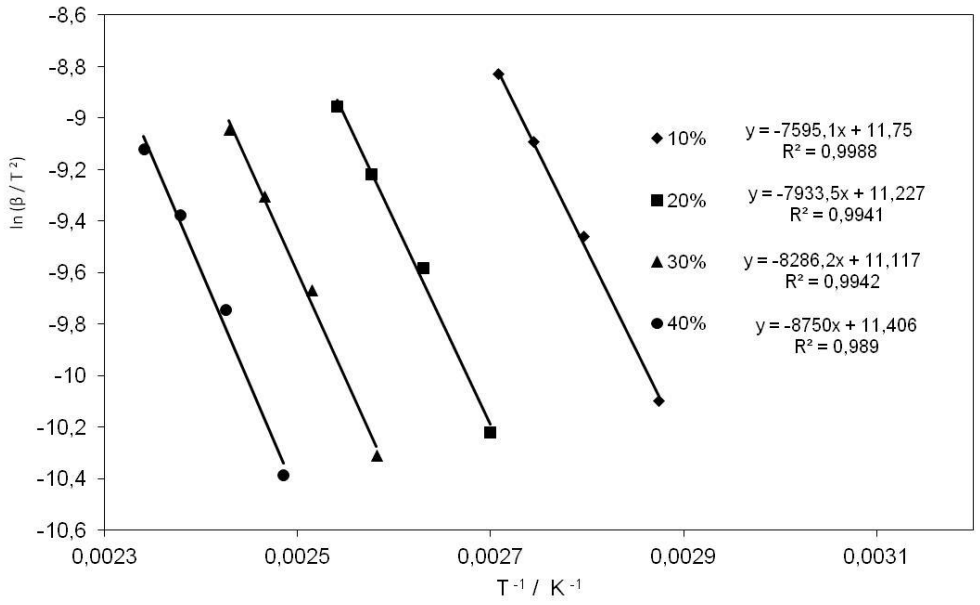

Figura 4.46: Correlações do método KAS obtidas para a mistura B 10 na faixa de 10 a 40 % de conversão

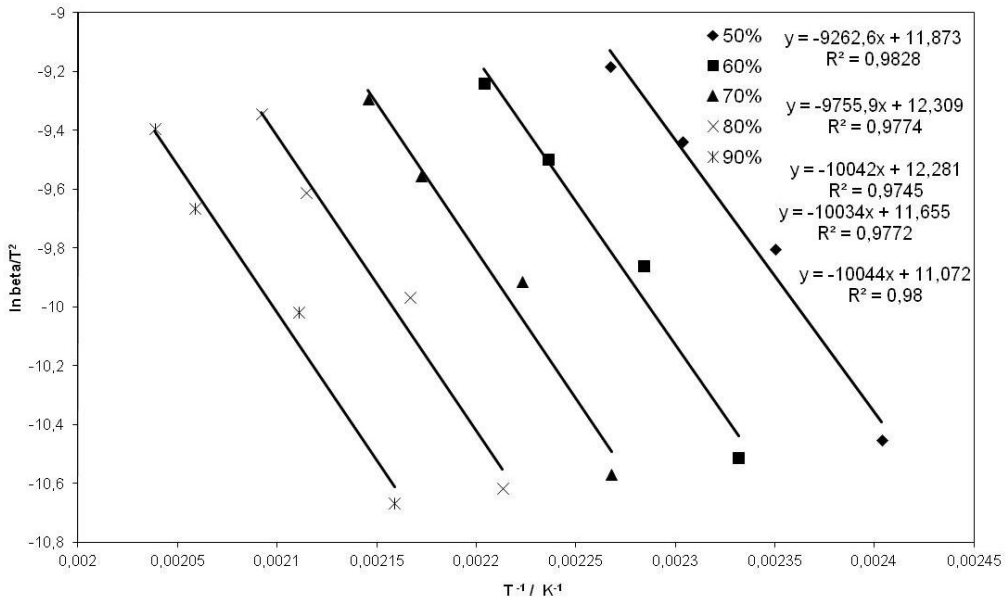

Figura 4.47: Correlações do método KAS obtidas para a mistura B 10 na faixa de 50 a 90 % de conversão

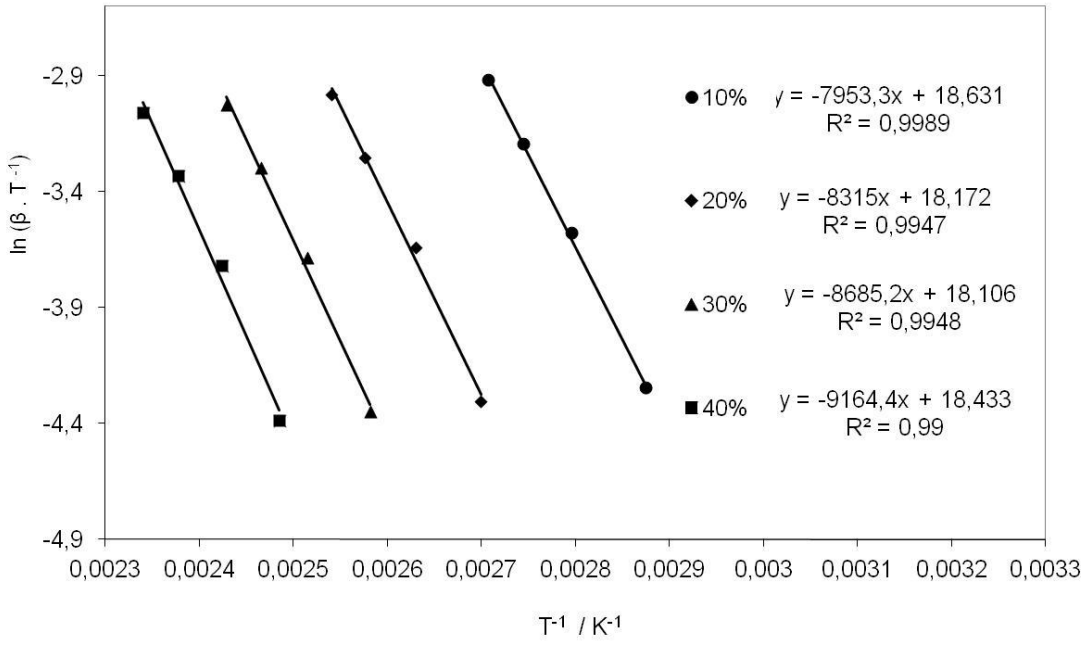

Figura 4.48: Correlações do método BLZ obtidas para a mistura B10 na faixa de 10 a 40%

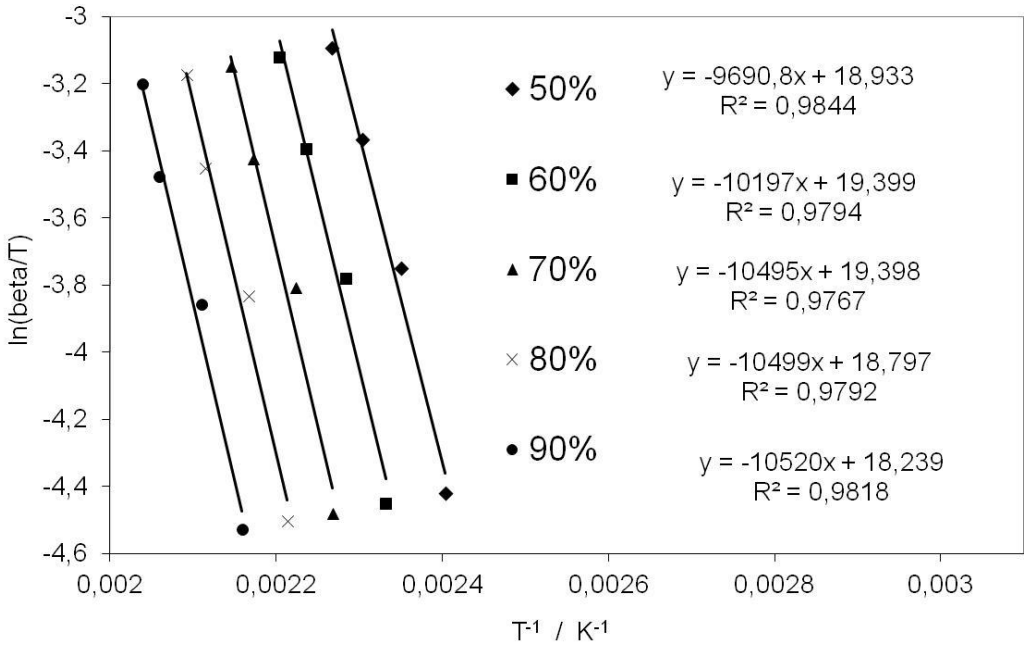

Figura 4.49: Correlações do método BLZ obtidas para a mistura B 10 na faixa de 50 a 90 % de conversão

Tabela 4.11 Valores de Energias de ativação (em J/mol) obtidas para a Mistura B 10 pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados:

Grau de Conversão	OFW	KAS	BLZ
10%	65,65	63,12	66,09
20%	68,70	65,93	69,10
30%	71,76	68,86	72,26
40%	75,67	72,71	76,16
50%	79,93	76,97	80,53
60%	84,03	81,07	84,74
70%	86,48	83,45	87,21
80%	86,60	83,38	87,25
90%	86,87	83,47	87,42

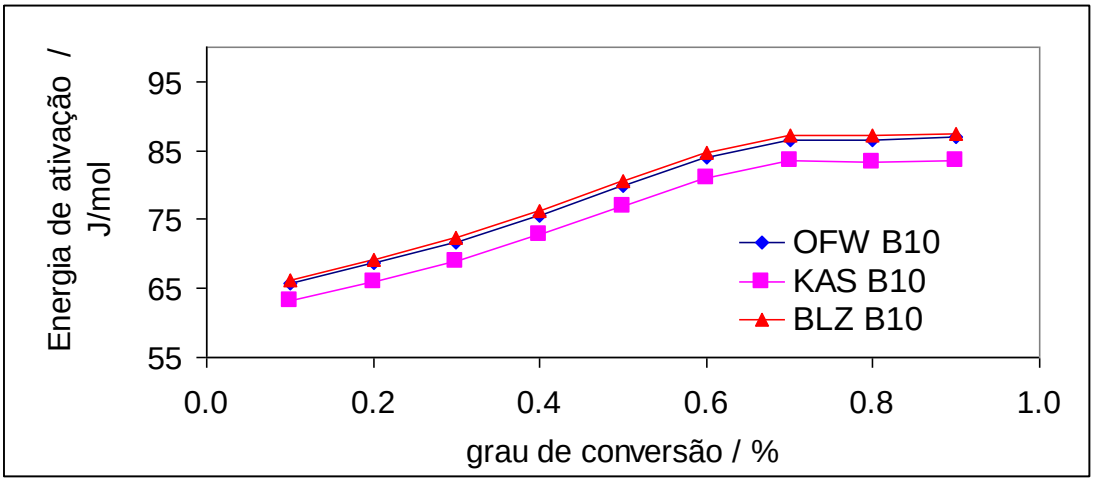

Figura 4.50: Comparativo dos valores de Energia de Ativação obtidos pelos métodos cinéticos OFW-KAS-BLZ para os Graus de Conversões de 10 a 90 %

Observa-se que quando o teor de biodiesel passa para 10 %, desde baixos graus de conversão nota-se um aumento considerável na energia de ativação em função do aumento do grau de conversão, pois, como o biodiesel é bem menos volátil que o diesel (como pode ser visto comparando as curvas TG e DTG das Figuras 4.1 e 4.2) no caso da mistura (B 10) é dificultada a volatilização dos componentes do próprio diesel. Este fato também indica que há nesta mistura (B10) uma interação mais efetiva entre as moléculas de cada componente, dificultando a volatilização das frações acima referidas do diesel. Entretanto, quando já se chega a 70 % de conversão em que o nível de temperatura alcançado permite que ocorra a combustão da fase gasosa liberada, o efeito exotérmico resultante auxilia o processo de volatilização/combustão não se observando mais um crescimento da energia de ativação.

4.2.6 Análises da Mistura B 20.

Na Figura 4.51 estão mostradas as curvas de TG obtidas para as razões de aquecimento de 5 a 20 $^{o}C.min^{-1}$ para as misturas de B 20. Na Tabela 4.12 estão mostradas as temperaturas correspondentes às conversões de 10 a 90 % para cada razão de aquecimento.

Nas Figuras 4.52 a 4.57 estão mostradas as correlações obtidas para os métodos OFW e para método KAS e para o Blazejowsky, que foram utilizadas para a obtenção das respectivas energias de ativação para cada grau de conversão.

Na Tabela 4.13 estão demonstrados os valores de energias de ativação (em J/mol) obtidas para as misturas de B 20 pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados.

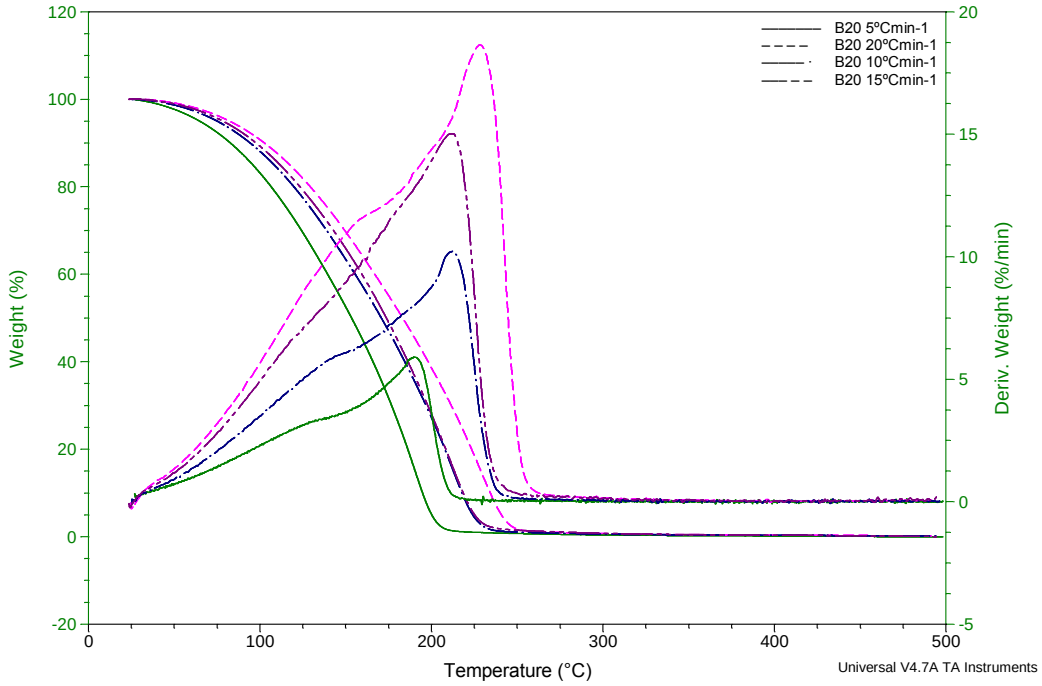

Figura 4.51: Curvas TG e DTG para a mistura de B 20 obtidas com razões de aquecimento, desde 5 até 20 ºC.min^{-1}

Tabela 4.12 Temperaturas correspondentes a cada grau de conversão durante as análises da Mistura de B 20 para as diferentes razões de aquecimentos utilizadas.

B20	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
5ºC/min	82,5	106,33	124,06	139,3	153,31	165,81	176,67	186,12	194,75
10ºC/min	93,91	119,5	138,65	155,33	170,62	184,3	196,7	207,72	217,72
15ºC/min	97,36	123,01	142,65	159,25	173,53	186,17	197,97	208,21	218,43
20ºC/min	102,26	129,07	149,23	166,72	183,05	197,91	211,42	223,29	234,2

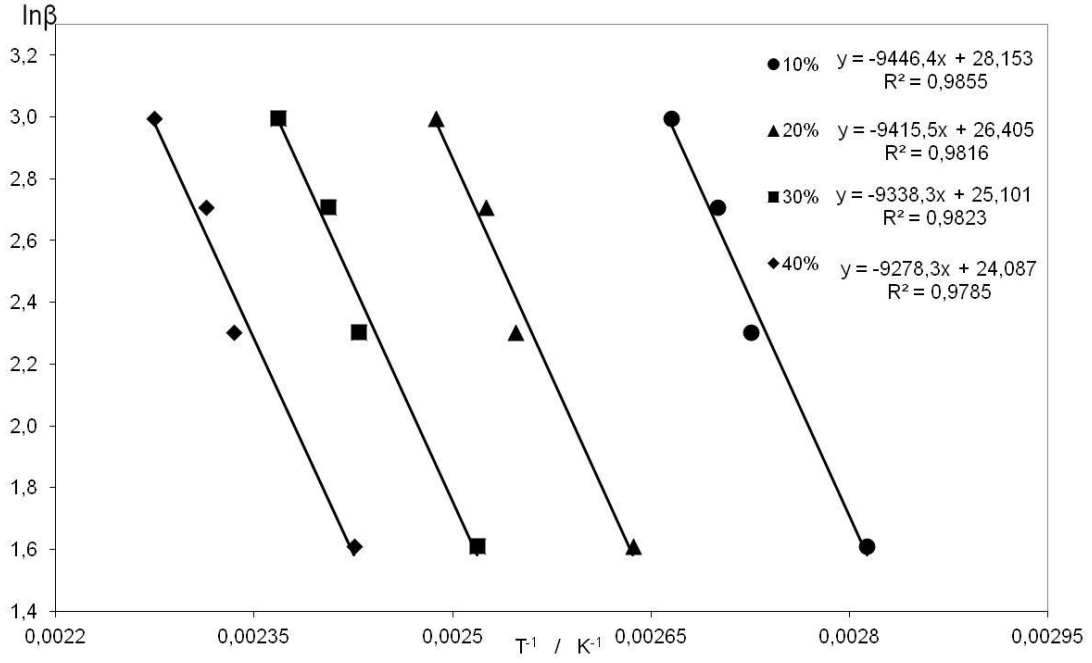

Figura 4.52: Correlações do método OFW obtidas para a mistura B 20 na faixa de 10 a 40 % de conversão

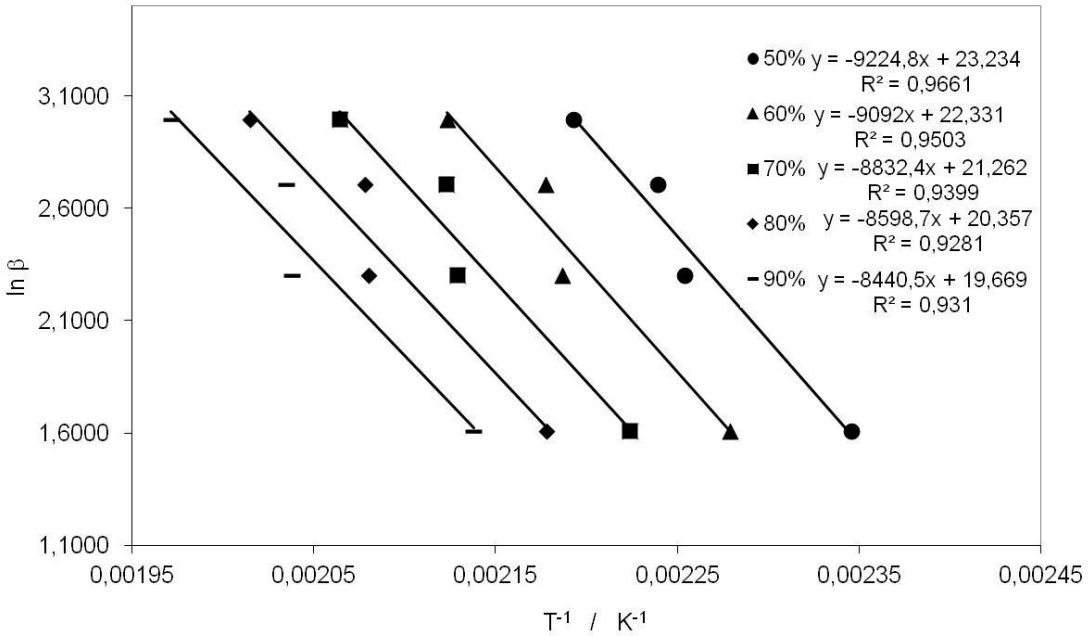

Figura 4.53: Correlações do método OFW obtidas para a mistura B 20 na faixa de 50 a 90 % de conversão

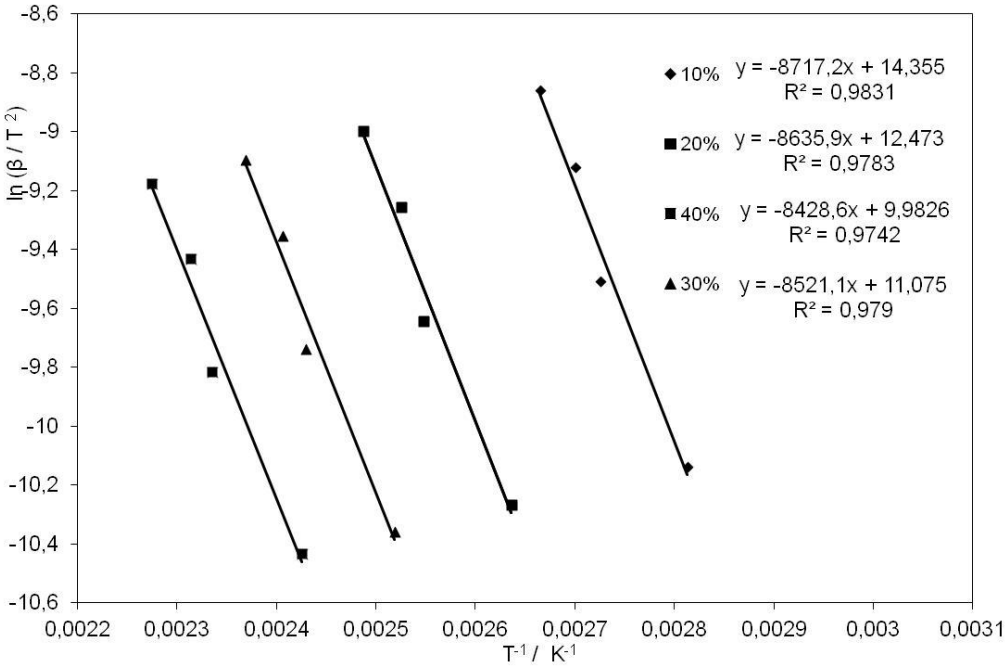

Figura 4.54: Correlações do método KAS obtidas para a mistura B 20 na faixa de 10 a 40 % de conversão

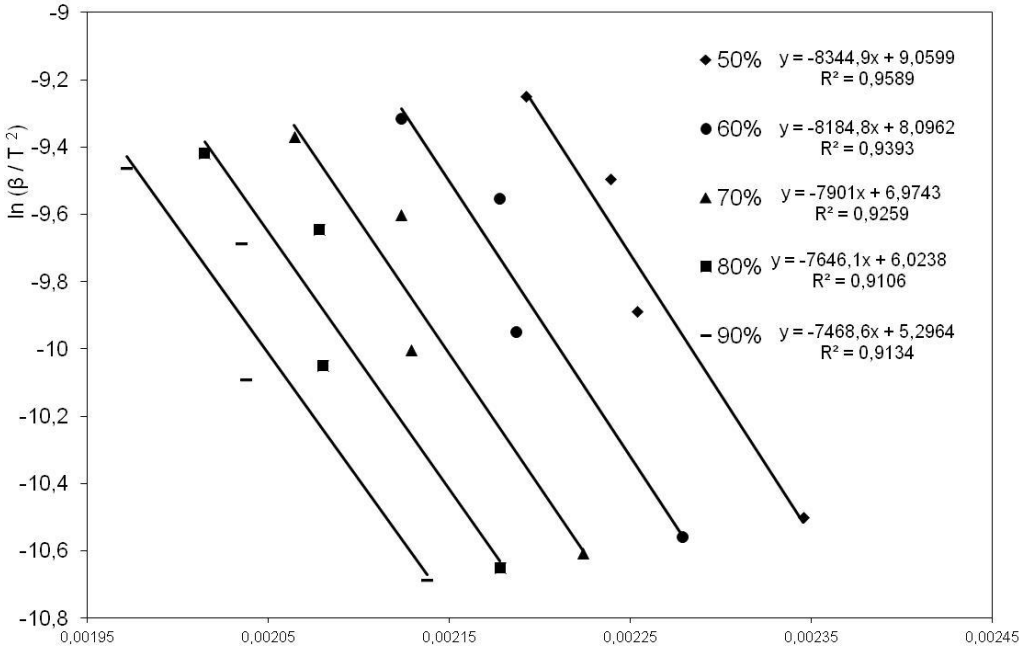

Figura 4.55: Correlações do método KAS obtidas para a mistura B 20 na faixa de 50 a 90 % de conversão

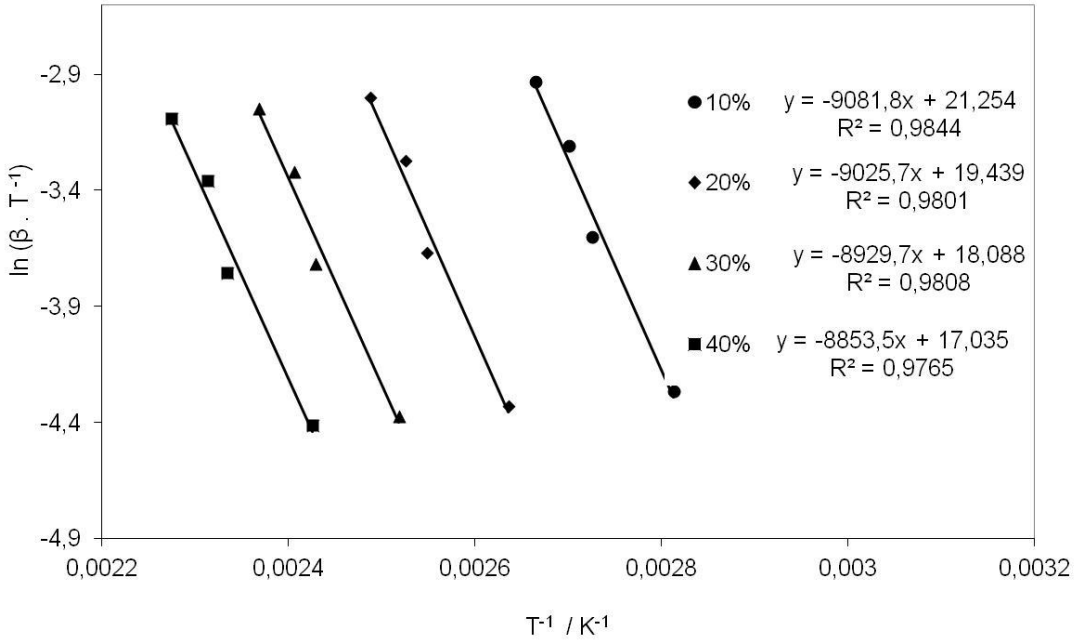

Figura 4.56: Correlações do método BLZ obtidas para a mistura B 20 na faixa de 10 a 40 % de conversão

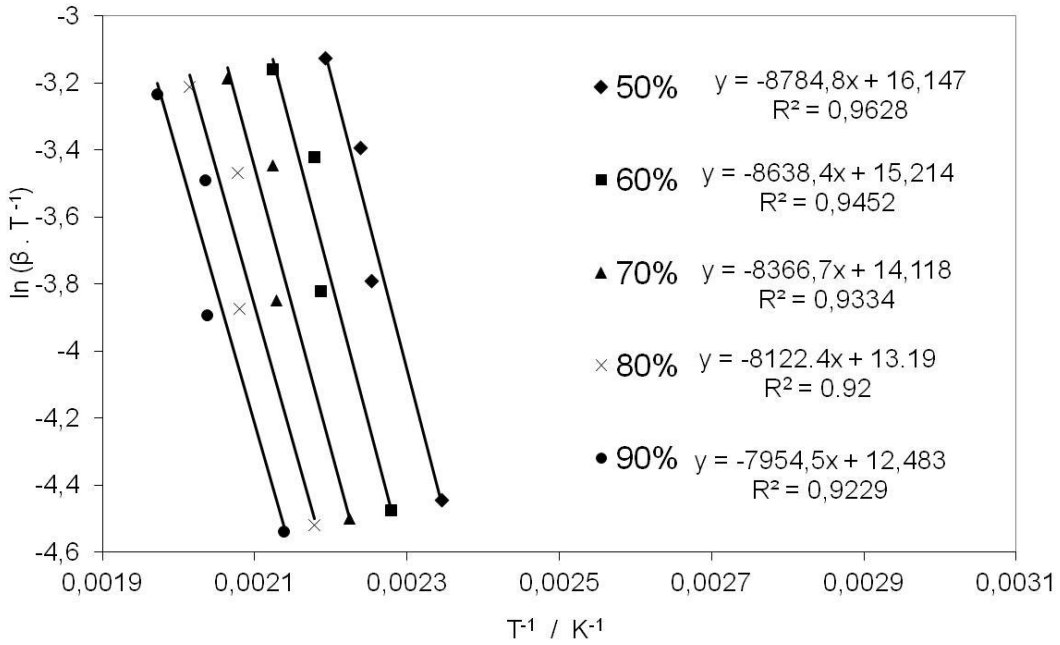

Figura 4.57: Correlações do método BLZ obtidas para a mistura B 20 na faixa de 50 a 90 % de conversão

Tabela 4.13 Valores de Energias de ativação (em J/mol) obtidas para a Mistura B 20 pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados.

Grau de Conversão	OFW	KAS	BLZ
10%	74,62	72,44	75,47
20%	74,38	71,76	75,00
30%	73,77	70,81	74,21
40%	73,29	70,04	73,57
50%	72,87	69,35	73,00
60%	71,82	68,02	71,79
70%	69,77	65,66	69,53
80%	67,92	63,54	67,50
90%	66,67	62,06	66,10

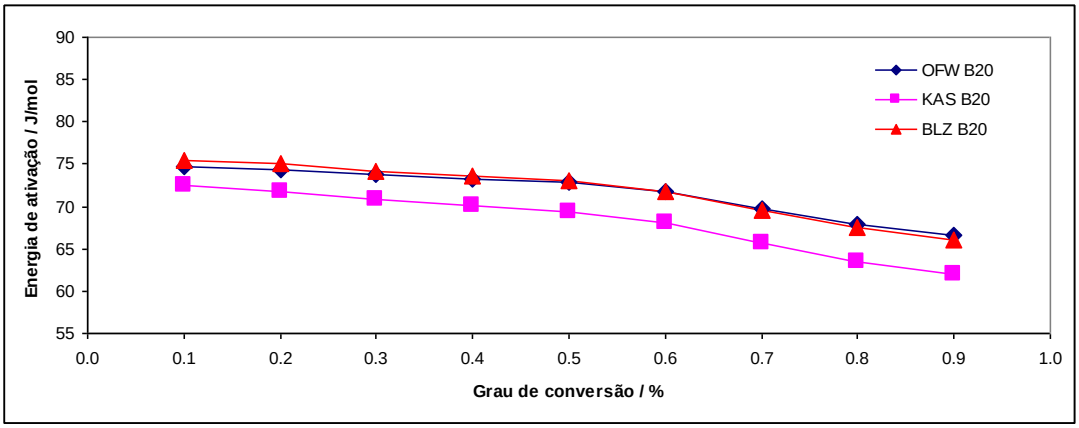

Figura 4.58: Comparativo dos valores de Energia de Ativação obtidos pelos métodos cinéticos OFW-KAS-BLZ para os Graus de Conversões de 10 a 90 %

A Figura 4.58 mostra que no caso da mistura B 20 há praticamente uma manutenção da ordem de grandeza da energia de ativação inicial até aproximadamente 50 % de conversão (com uma pequena diminuição no valor de energia de ativação) e a partir deste grau de conversão o decréscimo da energia de ativação se torna maior. O maior valor da energia de ativação na primeira metade da volatilização da mistura B 20 quando comparados com os valores iniciais da mistura B 10 decorrem provavelmente da maior força de ligação entre as moléculas de cada

componente principal pela maior quantidade de biodiesel presente. Já a partir de 50 % de conversão, mas propriamente, após 60 %, o decréscimo da energia de ativação se deve ao fato da ocorrência simultânea de parcial combustão dos gases liberados, conforme efeito exotérmico observado na curva DSC da Figura 4.6 nesta etapa final, que por sua vez auxilia o processo de volatilização da massa residual, diminuindo a energia de ativação do processo.

4.7 Análise da Energia de Ativação pelo Método de Kissinger

A seguir estão apresentadas as correlações para estimar a energia de Ativação pelo método de Kissinger.

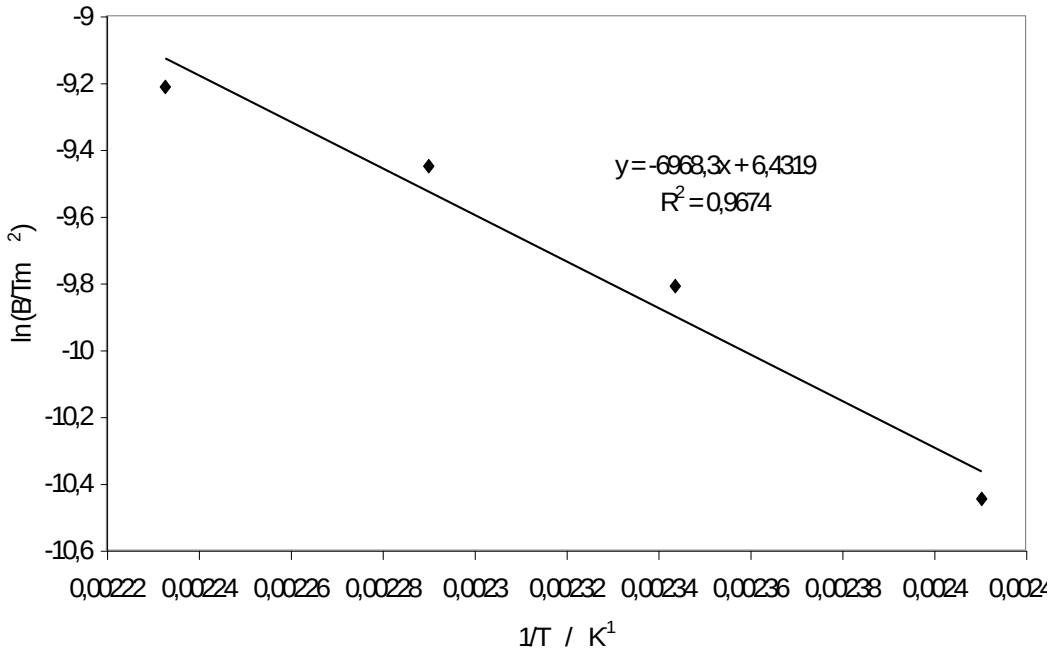

Figura 4.59: Correlação de Kissinger para amostra B 0. Energia de Ativação = 57,91J/mol

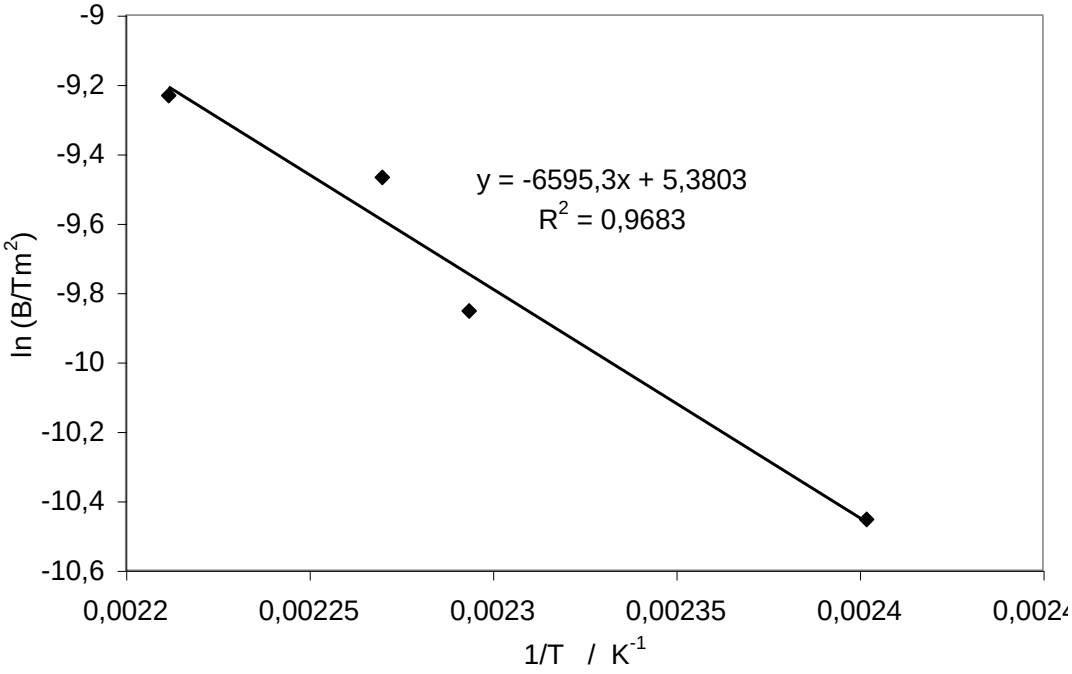

Figura 4.60: Correlação de Kissinger para amostra B 2,5.Energia de Ativação = 54,81 J/mol

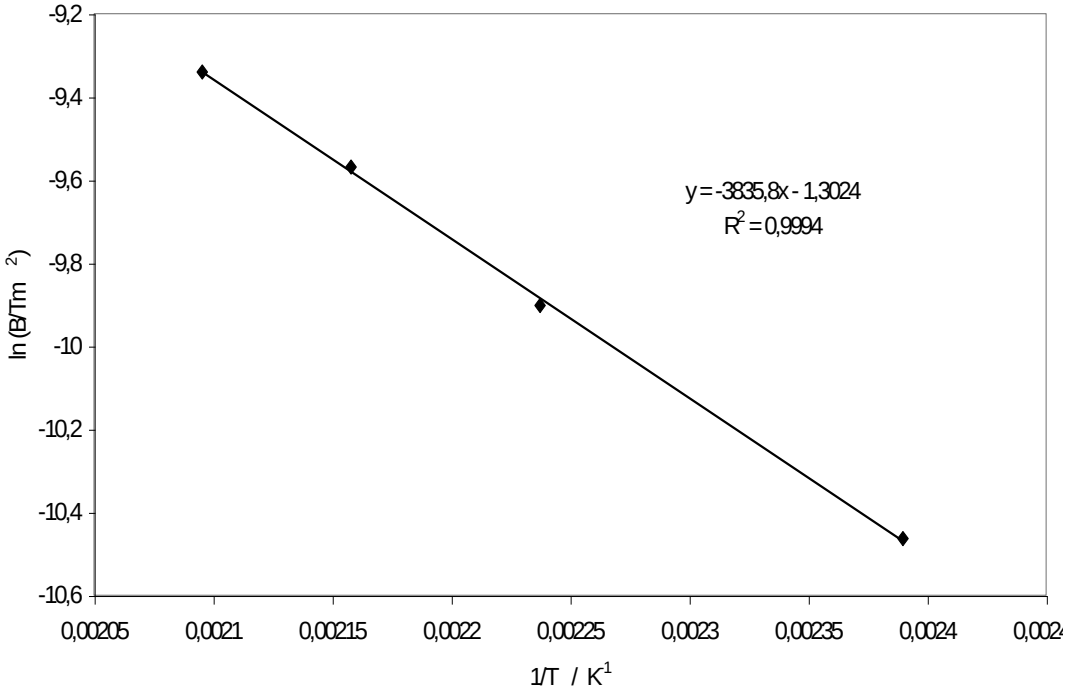

Figura 4.61: Correlação de Kissinger para amostra B 5. Energia de Ativação = 31,88 J/mol

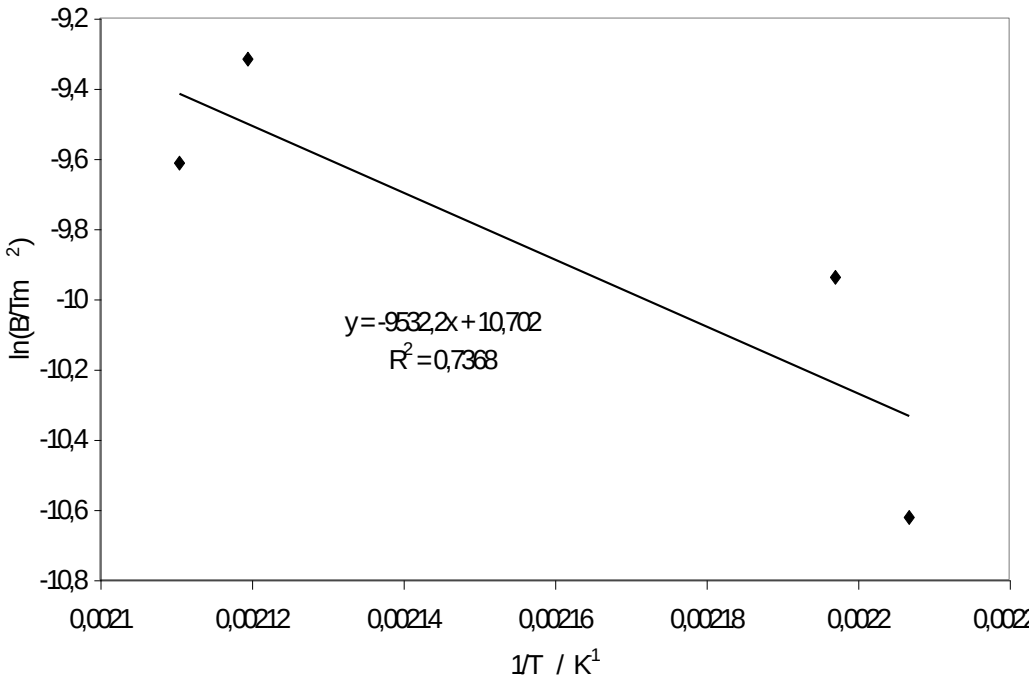

Figura 4.62: Correlação de Kissinger para amostra B 10. Energia de Ativação = 79,21 J/mol

Observa-se pelas Figuras 4.59 e 4.60 que, para a amostra B 0 e mistura B 2,5 as correlações de Kissinger apresentaram coeficientes de correlação semelhantes, o que indica que essas amostras praticamente possuem um único mecanismo de perda de massa e semelhante em função do aumento linear de sua temperatura. Cabe observar que a ligeira diminuição da Energia de Ativação do caso B 0 para o caso B 2,5 (assim como foi verificado pelos métodos isoconversionais) indica uma interação entre o biodiesel adicionado com o diesel que de certa forma facilita o início da volatilização.

Já pela Figura 4.61, referente à aplicação do método para o caso B 5 além de ter-se obtido um excelente coeficiente de correlação, a energia de ativação diminui sensivelmente. Este fato indica que no caso B 5 houve uma melhor interação biodiesel/diesel, que faz com que a mistura resultante tenha maior facilidade de volatilização e mantenha um mesmo mecanismo de volatilização nas diversas faixas de conversão.

Entretanto pela figura 4.62, referente o caso B 10, o coeficiente de correlação ficou muito baixo, indicando que nesse caso não se pode afirmar como nos anteriores,

que de forma geral tenha havido apenas um mecanismo de volatilização, o que pode também ser notado pelas curvas DTG respectivas na Figura 4.43.

Para a mistura B 20 e para a amostra B 100, também ao se tentar aplicar o método de Kissinger para a 4 razões de aquecimento, os coeficientes de correlação foram bem piores, mostrando visivelmente a não aplicabilidade do método para essas amostras, o que já se preve olhando que não há uma mesma regra de formação das curvas e picos DTG, nas respectivas Figuras 4.51 e 4.19. Este fato indica que as amostras B 20 e B 100 não apresentam apenas um mecanismo de perda de massa da mesma forma como ocorreu com a amostra B 10, e que a interação biodiesel/diesel à medida que se aumenta a concentação do primeiro, e a volatilização dessas misturas muda seu mecanismo quando os vapores gerados entram em combustão em niveis de temperatura maiores.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O comportamento térmico do diesel nas condições das análises térmicas realizadas é bem diferente do biodiesel avaliado, visto o primeiro ser uma mistura de hidrocarbonetos bem mais voláteis do que o biodiesel que é uma mistura de ésteres derivados de ácidos graxos.

Nas condições das análises térmicas realizadas a temperatura de estabilidade térmica do diesel é bem menor do que a do biodiesel, tendo as misturas B 2,5 a B 20 estabilidade estabilidades térmicas intermediárias crescentes nesta ordem.

Tanto a temperatura limite de estabilidade térmica, medida pela temperatura de "onset" de início de volatilização como pontos de fulgor das misturas são funções lineares do teor de biodiesel nas misturas diesel/biodiesel.

Na faixa de temperaturas de volatilização dos hidrocarbonetos do diesel, não se observou nas análises térmicas, autoignição dos vapores respectivos, o que depende de concentrações e condições de autoignição e da concentração de oxigênio dentro das câmaras de aquecimento seja do equipamento de TG como do de DSC.

Em contrapartida, nos ensaios de ponto de fulgor, que são feitos por aquecimento em presença de chama já existente, o menor ponto de fulgor ocorreu para o diesel, seguindo-se as misturas cada vez menos ricas em diesel, cuja estabilidade térmica era maior. A amostra B 100 apresentou maior ponto de fulgor por ser aquela que apresentou maior estabilidade térmica nas curvas TG .

Pelas curvas DSC foi verificado que o ponto de ignição das misturas B 5, B 10 e B 20, após respectiva fase inicial endotérmica de volatilização, aumentava com o acréscimo do teor de biodiesel. As mistura B 2,5, a exemplo da amostra B 0, não apresentou em sua análise térmica, ponto de ignição.

Os estudos realizados para determinação das energias de ativação em função do grau de conversão, desenvolvidos utilizando métodos de Osawa Flyn-Wall com aproximação de Doyle (OFW), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Blazejowsky (BLZ) , mostraram que:

- De uma forma geral os métodos apresentaram, para cada amostra B 0, B 2.5,B 5.0, B 10, B 20 e B 100, curvas de variação de energia de ativação em função do grau de conversão semelhantes;

- As variações de Energia de ativação com grau de conversão foram menores quando processos endotérmicos que eram apenas de volatilização, mudavam para processos exotérmicos quando se iniciavam as respectivas combustões dos gases liberados;

- Os métodos OFW e BLZ deram resultados muito próximos para mesmas amostras e mesmo grau de conversão, porém diferentes em quase todos casos dos resultados obtidos pelo método KAS;

- As misturas B 2,5 e B 5 apresentaram energias de ativação iniciais menores que a do diesel (B 0), o que indica que até essa concentração, a interação diesel/biodiesl foi efetiva no sentido de propiciar mais fáceis volatilizações iniciais, sendo que no caso da mistura B 5, promovendo autoignição dessa mistura durante a análise em faixas de temperaturas menores do que as misturas B 10 e B 20;

- Dentre as misturas avaliadas, em função de apresentar a menor energia de ativação inicial até 10 % de conversão, indica que a mistura B 5 em seu uso em motores diesel, apresentará uma maior qualidade de ignição, com menor atraso da mesma, e maior índice de cetano.

O método de Kissinger para determinação da energia de ativação que conseguiu ser aplicado apenas para as amostras B 0, B 2,5 e B 5 permitiu concluir que:

- A amostra B0 e misturas, B 2,5 e B 5 apresentam praticamente um único estágio de perda de massa em função do aumento linear de sua temperatura;

- A não aplicabilidade do método para as outras misturas B 10 e B 20 e para a amostra B 100, indicou que as mesmas apresentaram mais de um estágio de perda massa, que só poderia ser melhor avaliado pelos outros métodos cinéticos utilizados.

SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

I. A metodologia de estudo do comportamento térmico de misturas diesel/biodiesel deve ser aplicado a tipos de biodiesel diferentes para avaliar sua maior abrangência.

II. Análise térmica deve ser processada a pressões maiores visando simular melhor as condições de ignição de motores diesel.

III. - Correlações entre pontos de fulgor, temperaturas de onset, temperaturas de ignição, índice de cetano, devem ser realizadas em maior número de análise visando determinação de metodologia padrão para seu uso industrial.

7 REFERÊNCIAS

ABOUL-GHEIT A.K.,**Volatility characteristics of petroleum fractions by differential scanning calorimetry**. Thermochimica Acta, 176 (1991) 107-114. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

ADERNE, R.S. **Caracterização e Estudo de Oxidação de Nitreto de Alumínio**. Rio de Janeiro, 2000, 136p. Dissertação de Mestrado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

AKAHIRA , T. , SUNOSE , T. Trans. **Joint Convention of Four Electrical Institutes** , Paper No. 246 , 1969 Research Report // Chiba Institute of Technology Sci. Technol. 1971. Vol. 16. P. 22–31.

ALISKE M.A. **Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Matérias – PIPE, Setor de Tecnologia, Curitiba 2010.

ANDRADE R.D.A., POZZEBOM E., FARIA E.A., FILHO F.D., SUAREZ P.A.Z., PRADO A. G. S. **Thermal behavior of diesel/biodiesel blends of biodiesel obtained from buriti oil. Acta Scientiarum**. Technology. Maringá, v 34, n.2, p. 243-248, Apr.-June,2012.

ANDRADE R.D.A**. Dissertação de Mestrado:Calor de Combustão de blendas do tipo Diesel/Biodiesel e Diesel/Bio-óleo**. Universidade de Brasília, Instituto de Química, Novembro de 2009.

ANP – **Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis**. Resolução n°42/2009. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em 07 ago.2012.

ANP – **Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis**. Disponível em: .<www.anp.gov.br/?id=470> , Acesso em 11 set. 2012.

ARAÚJO C.W, DUARTE M.S, ANDRADE D. A. R, PRADO A.G.S. **Determinação calorimétrica de blenda do tipo diesel/biodiesel**. Anais VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. 01 a 04 de abril de 2012 – Campos de Jordão – SP – Brasil

BLAZEJOWSKY, J. **Evaluation of Kinectic constants for the solid state reactions under linear temperature increase conditions**. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Printed in Belgium Thermochimica Acta, 48 (1981) 109-124.

BLAZEJOWSKY, J. **Thermal properties of amine hydrochlorides**. Part I. Thermolysis of primary n-alkylammonium chlorides.Thermochimica Acta, 68 (1983) 233-260. Elsevier Science publishers B.V., Amsterdam – printed in the Netherlands

BLAZEJOWSKY, J. **Remarks on the description of reaction kinects under non-isothermal conditions**. Thermochimica Acta, 76 (1984) 359-372. Elsevier Science publishers B.V., Amsterdam – printed in the Netherlands

CAMPOS L. O, GONDIM A.D, AIRES J.D.M, ARAÚJO A.S., FERNANDES V.J.Jr. **Avaliação térmica dos resíduos da destilação atmosférica das blendas biodiesel/diesel**. Anais do VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. 01 a 04 de abril de 2012 – Campos de Jordão – SP – Brasil.

CHENG, Y., LI, Y., LI, X, HUANG, C., **The research and development of Kissinger Equation in the past fifty years.** 15 ICTAC Abtracts Proceedings (Flash Disc). 2012.

CHEVRON**. Diesel Fuels Techical Review**. Chevron Products Company, 1998. Disponível em:<www.chevron.com.br>.Acesso em 06 ago.2012.

COATS, A.W. REDFERN, J. P. **Kinetic parameters from thermogravimetric data // Nature**. 1964. Vol. 201. P. 68–69.

CONCONI C., CRNKOVI P.M, ÁVILA I. **Avaliação do Potencial de Desempenho de Biocombustíveis Empregando Estudo Cinético**. Anais do VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. 01 a 04 de abril de 2012 – Campos de Jordão – SP – Brasil.

CORIOLANO A.C. F., MELO P. M.G., LIMA A. J.C, GONDIM A. D., PEIXOTO C. G.D., ARAÚJO A. S. **Determination of Thermal and oxidation stability of sunflower methanolic biodiesel and blends of biodiesel/diesel**. Anais do VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria.01 a 04 de abril de 2012 – Campos de Jordão – SP – Brasil.

DOKURNO, P., LUBKOWSKI, J., BLAZEJOWSKY, J. **Thermal properties, thermolysis and thermochemistry of alkanaminium iodides**. Thermochimica Acta, 165 (1990) 31-48. Elsevier Science publishers B.V., Amsterdam.

DOYLE C.D. **Estimating isothermal life from thermogravimetric data**. J Appl Polym Sci 1962;6:639-42

SANTOS, L. B.O.; CAITANO, M.; AMANDA, D. A. G.; MOTHÉ, C. G. **Obtenção e caracterização de biodiesel**. Rio, Oil & Gás. Conference 4-7, outubro, 2007.

DWECK, J.; ADERNE, R.S.; SHANEFIELD, D.J. **Aluminum nitride oxidation by simultaneous TG and DTA. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.64, p.1163-1169, 2001.

DANTAS, L. B.; MOURA, M. M. B.; MOTHÉ, M. G.; MOTHÉ, C. G. **Síntese e caracterização térmica por TG/DTG e DTA de Biodiesel obtido a partir do óleo de soja, mamona e pinhão manso**. VIII CBRATEC e III Pan-americano de análise térmica, SP. 01-04, abril, 2012.

DWECK, J.; SAMPAIO, C.M.S.; **Analysis of the Thermal Decomposition of Commercial Vegetable Oils in Air by Simultaneous TG/DTA**. J. Therm. Anal. Cal. 75 (2004) 385-391.

FERNANDES M. R. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Dissertação de Mestrado. **Desenvolvimento de um novo combustível micro-emulsionado base-diesel**, Novembro de 2005.

FISCHETTI**,** M. **Refinarias de Petróleo. Scientific American Brasil**, 49,90-91 (2006).

FLYNN JH, WALL LA. **General treatment of thermogravimetry of polymers**. J Res Nat Bur Stand 1966;70 A:487-523.

GONÇALVES, F. S.; MOTHÉ, M. G.; MOTHÉ, C. G. **Biodiesel no Brasil e no Mundo**. Revista Brasileira de Tecnologia e Negócios de Petróleo, Gás, Petroquímica, Química Fina e Indústria do Plástico (TN Petróleo) ISSN 1415889 Nº 79 Pg. 152-159. 2011.

HAN - MIN X., XIAO - QIAN Ma, ZHI-YI L. **Isoconversional kinetic analysis of co-combustion of sewage sludge with straw anda cola**. Applied Energy 86 (2009) 1741-1745.

JANKOVIC B., KOLAR-ANIC L., SMICIKLAS I., DIMOVIC S., ARANDELOVIC D. **The non-isothermal thermogravimetric tests of animal bones combustion**.Part. I. Kinetic analysis. Thermochimica Acta 495 (2009) 129-138.

JANIAK T., BLAZEJOWSKY J. **Thermal features, thermochemistry and kinetics of the thermal dissociation of hexachlorostannates of aromatic mono-amines**. Thermoch. Acta 1989; 156:27-43.

JANIAK T. BLAZEJOWSKY J. **Thermal features, thermochemistry and kinetics of thermal dissociation of hexachlorostannates of aromatic mono-amines**. Thermochimica Acta, 156 (1989) 27-43. Elsevier Science publishers B.V., Amsterdam – printed in the Netherlands.

JANIAK T. BLAZEJOWSKY J. **Thermal features, thermolysis and thermochemistry of hexachlorostannates of some mononitrogen aromatic bases**. Thermochimica Acta, 157 (1990) 137-154. Elsevier Science publishers B.V., Amsterdam – printed in the Netherlands.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z. SANTOS, L. B. D. **Thermal analysis of biodiesel obtained from used soy-bean oil**. IV CBRATEC, MG. 11-14, abril, 2004.

MOTHÉ, C.G; CORREIA, D. Z. CASTRO, B. C. S.; CRISTIANO, M. **Otimização de produção de biodiesel a partir de óleo de mamona**. Revista Analytica. ISSN 1677-3055, n 19, Pg 40-44, 2005.

MOTHÉ, C. G; CASTRO, B. C. S; MOTHÉ, M. G. **Caracterização de rejeitos dos óleos de fritura e de peixe para obtenção de biodiesel por TG/DTG/DSC acoplado a FTIR**. VII CBRATEC SP, 25-28, abril, 2010.

KISSINGER, H.E. **Reaction kinetics in differential thermal analysis**. Analytical Chemistry, v.29,n.11, p.1702-1706, 1957.

KNOTHE G., GERPEN J.V., KRAHL J., RAMOS L.P.**Manual de Biodiesel**. São Paulo:Edgard Blucher, 2006.

KOWALEWSKA E., BLAZEJOWSKY J Thermochemical properties of H_2 Sn Cl_6 complexes. Part I. **Thermal Behaviour of primary n-Alkylammoniu hexachlorostannates**. Thermochimica Acta, 101 (1986) 271-289. Elsevier Science publishers B.V., Amsterdam – printed in the Netherlands.

LAPUERTA M., BALLESTEROS R., RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ J. **Thermogravimetric analysis of diesel particulate matter.Institute fo physiscs Publishing**. Measuramente Science and Technology.Meas Sci. Technol.18 (2007) 650-658.

LEIVA C.R.M., CRNKOVIC P. M. e SANTOS A. M. **O emprego de termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis**. Quim.Nova, Vol.29, No.5,940-946,2006.

LEONARDO, R. S. Dissertação de Mestrado Profissional, em **Estudo da estabilidade térmica de Biodiesel**. Curso de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da UFRJ, Rio de Janeiro, RJ. Jan 2012.

LOBO I.P., FERREIRA S.L.C., CRUZ R.S. **Biodiesel: quality parameters anda analythical methods**. Química Nova vol.32 no.6 São Paulo, 2009.

OKORO L. N., BELABOH S.V., EDOYE N.R., MAKAMA B.Y. **Synthesis, Calorimetric and viscometric Study of Groundnut oil Biodiesel and Blends**. Research Journal of Chemical Sciences. Vol.1(3) June (2011).

OLIVEIRA L.E., GIORDANI D.S., DA SILVA R.C.J.P., DA SILVA M.L.C.P. **Determinação da volatilidade das blendas de biodiesel de soja B5, B10, B15 e B20 por termogravimetria (TG) em atmosfera de nitrogênio e comparação com o parâmetro de destilação T 90**. Anais do VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria.01 a 04 de abril de 2012 – Campos de Jordão – SP – Brasil.

OLIVEIRA, T. F., FIGUEREDO, M. A., MOTHÉ C. G e DWECK, J. **Estimativa do calor de vaporização de misturas diesel-biodiesel**. VIII Cbratec e III Pan-Americano de Análise Térmica. SP, 01-04, abril, 2012.

OZAWA T. **A new method of analyzing thermogravimetric data**. Bull Chem Soc Jpn 1965;38:1881-6.

OZAWA T. **Kinectic analysis of derivate curves in thermal analysis**. J Therm Anal 1970;2:301-24.

PERKINELMER. Disponível em <**www.perkinelmer.com.br**>. Acesso em 30 Jun.2012.

PETROBRAS. Disponível em <**www.petrobras.com.br**>. Acesso em 30 jun.2012.

PRODANOVIC D., IVKOVI B., RADOSAVLJEVI S. **Kinetics of the dehydroxylation and mullitization processes of the halloysite from the Farbani Potok locality,** Serbia. Applied Clay Science, v.12, n.3, p.267-274, 1997.

SANCHEZ M.E, OTERO M., GÓMEZ X., MORÁN A. **Thermogravimetric kinetic analyses of the combustion of biowastes**. Renewable Energy 34 (2009) 1622-1627.

SANTOS J.R.J. **Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binária**. Tese de Doutorado, Biodiesel de babaçu: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias.Universidade Federal da Paraíba,João Pessoa, Dezembro de 2008.

SANTOS A. G. D, CALDEIRA V. P.S, FARIAS F., SILVA E. F. B., FERNANDES V.J. Jr., SOUZA L., ARAÚJO Antonio S.. **Estudo Cinético da Degradação termoxidativa do óleo de biodiesel de dendê**. Anais do VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria. 01 a 04 de abril de 2012 – Campos de Jordão – SP – Brasil.

SANTOS A. G.D., CALDEIRA V. P.S, GERALDO E.L. Jr., COROLIANO A.C.F., SOUZA L., ARAÚJO A. S. **Kinetic Study of the thermal stability by thermogravimetry for oil, biodiesel and blend (B10) of diferent oilseeeds**. Anais

do VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria.01 a 04 de abril de 2012 – Campos de Jordão – SP – Brasil.

SBIRRAZZUOLI N. VECCHIO S. CATALANI A. **Isoconversional kinetics study of alachlor and metolachlor vaporization by thermal analysis**. Int. J.of Chem. Kinetics. 2004:37;74-80.

SIDDHARTH J., SHARMA M.P. **Thermal stability of biodiesel and its blends**: A review. Renewale and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 438-448.

TAVARES M.L.A., QUEIROZ N., SANTOS I.M.G, SOUZA A.L, CAVALCANTI E.H.S. , BARROS A.K.D., ROSENHAIM R., SOLEDADE L.E.B. , SOUZA A .G.. **Journal Thermo Analitica Calorimetria** (2011) 106:575-579.

VASCONCELOS A. F. F, DANTAS M. B., FILHO M. G. R., ROSENHAIM B., CAVALCANTI E.H.S., FILHO A. N.R, SINFRÔNIO F. S. M., SANTOS I.M.G., SOUZA A.G. **Influence of drying process on oxidative stability of ethyl corn biodiesel by differential scanning calorimetry**. J. Thermal Anal Calorim (2009) 97:657-660.