

CARACTERIZAÇÃO DE DIVERSOS TIPOS DE BIODIESEL ATRAVÉS
DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS

ALINE MARTINS ROCHA

Orientadora: Prof^ª. Maria Priscila Pessanha de Castro

Co-orientador: Prof. Marcelo Silva Sthel

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO DE 2009

CARACTERIZAÇÃO DE DIVERSOS TIPOS DE BIODIESEL ATRAVÉS DE
TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS

ALINE MARTINS ROCHA

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção de título de Mestre em Ciências Naturais”.

Orientadora: Prof^ª. Maria Priscila Pessanha de Castro

Co-orientador: Prof. Marcelo Silva Sthel

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO DE 2009

CARACTERIZAÇÃO DE DIVERSOS TIPOS DE BIODIESEL ATRAVÉS DE
TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS

ALINE MARTINS ROCHA

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção de título de Mestre em Ciências Naturais”.

Aprovada em 13 de Fevereiro de 2009.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade – UFU

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva - UENF

Prof. Dr. Delson Ubiratan da Silva Schramm - UENF

Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel - UENF (Co-orientador)

Dr. (a) Maria Priscila Pessanha de Castro – UENF (Orientador)

De tudo ficam três coisas: A certeza de que estamos começando, a certeza de que é preciso continuar e a certeza de que podemos ser interrompidos antes de terminar. Fazer da interrupção um caminho novo, fazer da queda um passo de dar, do medo uma escola, do sonho uma ponte, da procura um encontro, e, assim, terá valido a pena existir!

Fernando Sabino.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela sabedoria que tem proporcionado em minha vida.

Aos meus pais Pedro e Rosélia pela educação que me foi dada, pela força para continuar meus estudos e paciência e ao meu irmão Alan pelas caronas.

Ao meu noivo Júnior pelo carinho, companheirismo, pela total compreensão e por me incentivar em todos os momentos.

A professora Dr^a. Maria Priscila Pessanha de Castro (orientadora) e ao professor Dr. Marcelo Silva Sthel (co-orientador) pela paciência que tiveram comigo, boa vontade em transmitir o conhecimento, como também pela colaboração na elaboração da dissertação, contribuindo de forma toda especial para minha formação.

Ao professor Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade por sempre estar disposto a ajudar e pelo conhecimento transmitido.

A todos os meus amigos e familiares que me incentivaram sempre e pela boa convivência.

Aos colegas de laboratório Adriana, Juliana, Milena, Neidemar, Erick, Francisco e Welligton que me ajudaram a fazer as medidas, e aos técnicos Luís e Sérgio que me ajudaram solucionando os problemas.

A todos os professores que me ajudaram transmitindo um pouco de conhecimento.

As instituições que doaram as amostras analisadas neste trabalho.

Aos órgãos que financiaram esta dissertação FAPERJ e CNPq.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
ABREVIACÕES E SÍMBOLOS.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	4
1.2. - Definição de Biodiesel.....	4
1.3. - Benefícios e Problemas	6
CAPÍTULO 2 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	14
2.1 Introdução	14
2.2 Técnica de Lente Térmica.....	18
2.2.1 Histórico da Técnica de LT	20
2.2.2 Modelo Matemático utilizado na técnica de Lente Térmica	24
2.3 Técnica Fotopiroelétrica	27
2.3.1 Histórico da Técnica FP	28
2.3.2 Modelo matemático utilizado na Técnica Fotopiroelétrico	30
CAPÍTULO 3 – CONFIGURAÇÕES EXPERIMENTAIS.....	34
3.1 Lente Térmica (LT).....	34
3.2 Fotopiroelétrico (IFP).....	37

CAPÍTULO 4 – ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DO BIODIESEL	39
4.1 Aparato Experimental utilizado na caracterização.....	39
4.2 Biodiesel Certificado e Não Certificado	41
4.3 Amostras dos Ácidos Graxos Presentes no Biodiesel.....	43
4.3.1 Síntese dos Ésteres de Ácidos Graxos.....	44
4.4 Amostras de óleos e seus respectivos biodieseis	49
4.5 Biodiesel adicionado ao diesel (misturas binárias).....	52
CAPÍTULO 5 -CONCLUSÕES	58
ANEXO I - ARTIGO.....	60
ANEXO II – ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL (RESOLUÇÃO, 2008).....	66
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Emissões de carbono no uso final e na transformação de energia.	2
Figura 1.2 - Matriz de combustíveis veiculares no Brasil em 2006.....	3
Figura 1.3 – Processo Químico de Produção do Biodiesel	5
Figura 1.4 - Cadeia Produtiva do Biodiesel	8
Figura 1.5 - Mapa de Oleoginosas de acordo com as Regiões Brasileiras	11
Figura 2.1 – Possíveis processos de absorção óptica.	14
Figura 2.2 – Processos de desexcitação. Onde g é o estado fundamental, I_1 e I_2 estados intermediários e ex o estado excitado.	15
Figura 2.3 – Fenômenos Fototérmicos causados pela iluminação da superfície pela luz modulada do feixe.....	16
Figura 2.4 – Formação da Lente Térmica	19
Figura 2.5 – Variação do índice de refração em função da temperatura.....	19
Figura 2.6 - Configuração de LT de feixe único intracavidade	20
Figura 2.7 - Lente Térmica de feixe duplo de modo casado	22
Figura 2.8 – Lente Térmica de feixe duplo de modo descasado.....	22
Figura 2.9 - Aparato experimental da técnica de LT.....	23
Figura 2.10 - Curva típica do sinal de LT divergente.....	26
Figura 2.11 - Curva típica do sinal de LT convergente.....	26
Figura 2.12 - Configuração Standard da FP.....	29
Figura 2.13 – Configuração Standard e Inversa da FP	30
Figura 2.14 - Amplitude do Sinal Fotopiroelétrico do ar em função da frequência	32
Figura 2.15 – Fase do Sinal Fototérmico do ar em função da frequência	33
Figura 3.1 - Variação da intensidade em função da distância para o laser	36
Figura 3.2 - Aparato experimental de LT.....	37
Figura 3.3 – Geometria da configuração IFP.....	38
Figura 4.1 - Difusividade de amostras certificadas e não certificadas.....	43
Figura 4.2 – Ésteres sintetizados para análise espectral.	45
Figura 4.3 – Ésteres graxos etílicos comprados para análise espectral.....	46
Figura 4.4 - Difusividade térmica das amostras estudadas.....	49
Figura 4.5 - Difusividade Térmica de amostras de óleo e biodiesel	52

Figura 4.6 - Curva de calibração do biodiesel 56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Comparação entre Ésteres Metílico e Etílico.....	6
Tabela 1.2 - Características de alguns vegetais oleaginosos de potencial uso energético.....	12
Tabela 4.1 - Origem das amostras analisadas.....	40
Tabela 4.2 - Parâmetros m e V	41
Tabela 4.3 - Parâmetros do laser	41
Tabela 4.4 - Amostras certificadas.....	42
Tabela 4.5 - Amostras não certificadas	42
Tabela 4.6 – Rendimentos da reação de obtenção dos ésteres etílicos.	46
Tabela 4.7 - Composição típica de alguns óleos e gorduras em ácidos gordos	47
Tabela 4.8 - Propriedades térmicas dos componentes do biodiesel	48
Tabela 4.9 - Amostras de óleo e seus respectivos biodiesel.....	51
Tabela 4.10 – Propriedades térmicas do biodiesel de babaçu adicionado ao diesel.....	53
Tabela 4.11 - Propriedades térmicas do biodiesel de canola adicionado ao diesel.....	54
Tabela 4.12 - Propriedades térmicas do biodiesel de macaúba adicionado ao diesel.....	54
Tabela 4.13 - Propriedades térmicas do biodiesel de pequi adicionado ao diesel	55
Tabela 4.14 - Propriedades térmicas do biodiesel de sebo industrial adicionado ao diesel.....	55

ABREVIações E SÍMBOLOS

ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
BXX” - Percentual XX de biodiesel adicionado ao diesel
D - Difusividade térmica
EXX - Percentual de álcool etílico misturado à gasolina
FP - Efeito Fotopiroelétrico
GEE - Gases do efeito estufa
IFP – Configuração Inversa da Espectroscopia Fotopiroelétrica
IPCC - Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
K - Condutividade térmica
LCFIS - Laboratório de Ciências Físicas
LCQUI - Laboratório de Ciências Químicas
LT - Lente Térmica
NC - Nível de cetano
PoAnis - Polímero poli(o-metoxianilina)
SFP - Standard da Espectroscopia Fotopiroelétrica
UENF - Universidade Estadual do Norte Fluminense
UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro
 ε - Efusividade térmica
 ρc - capacidade térmica por unidade de volume

RESUMO

Apresentamos neste trabalho, um estudo sobre as propriedades térmicas de diversos tipos de biodiesel, a importância deste estudo é devido ao fato de sua utilização permitir a redução de gases poluentes durante sua combustão. Portanto este material tem despertado o interesse não só no meio acadêmico, mas também entre diversos setores industriais.

A caracterização térmica é utilizada com o intuito de certificar o comportamento térmico das amostras analisadas, pois através deste estudo podemos conferir se as amostras semelhantes e divergências e desta maneira constatar futuramente possíveis adulterações em sua composição quando utilizado nos postos de abastecimento de combustíveis. A caracterização térmica pode ser extremamente vasta. De forma bem geral, pode-se dizer que este tipo de estudo visa conhecer parâmetros térmicos que regem fluxos de calor e oscilações de temperatura em materiais, assim como o comportamento destes em diversas situações.

As técnicas Fototérmicas que foram utilizadas nesta caracterização térmica são: Lente Térmica (LT) e Fotopiroelétrica (FP) obtivemos através das suas configurações as seguintes propriedades térmicas: difusividade (D), efusividade (ϵ), condutividade térmica (k) e capacidade térmica por unidade de volume (ρc).

As técnicas Fototérmicas apresentam alta sensibilidade, em virtude disto, realizou-se a caracterização de amostras de biodiesel de provenientes de diferentes ésteres, como também amostras certificadas e não certificadas, amostras de origem tanto animal como vegetal, e do óleo precursor correspondente.

Além disso, apresentamos também um estudo em anexo das propriedades termo-ópticas do polímero poli(o-metoxianilina) (PoAnis) dopado com os ácidos HCl, HClO₄ e H₂SO₄.

ABSTRACT

Presented in this work, a study on the thermal properties of various types of biodiesel, since the importance of the fact that the study has the ability to produce biodiesel reduction of some types of air pollutants during combustion. Because of this material has attracted the interest not only in academia but also among various industrial sectors.

The thermal characterization is used in order to check the thermal behavior of samples, because through this study can provide samples if the similarities and differences and thus potential future finds adulteration in their composition when used at the supply of fuel.

By means of photothermal techniques used in this characterization called thermal: Thermal Lens (LT) and Photopyroelectric (FP) obtained the following thermal properties: diffusivity (D), effusivity (ϵ), thermal conductivity (k) and thermal capacity per unit volume (ρc).

These Photothermal techniques have high sensitivity, because it was held the characterization of samples of biodiesel from different esters, as well as certified and not certified samples, samples of both animal and vegetable origin, and the corresponding oil precursor.

Furthermore, we present a study of the attached thermo-optical properties of the polymer poly (o-methoxyaniline) (PoAnis) doped with acid HCl, H_2SO_4 and $HClO_4$.

Capítulo 1 - Introdução

Esta dissertação está estruturada da seguinte forma:

No capítulo 2 apresentaremos as técnicas experimentais, seu histórico e os modelos matemáticos utilizados neste trabalho.

No capítulo 3 descreveremos as configurações experimentais das técnicas utilizadas para a caracterização das propriedades térmicas de difusividade, efusividade, condutividade térmica e capacidade térmica por unidade de volume (ρc).

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões do estudo dos diferentes tipos de biodiesel não certificado e certificado, como também ésteres presentes no biodiesel, óleos e seus respectivos biodieseis, e biodiesel adicionado ao diesel (misturas binárias).

No capítulo 5 serão apresentadas as conclusões deste estudo.

No anexo I apresentaremos um artigo originado do estudo de polímeros realizado em colaboração com o Laboratório de Ciências Químicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), o Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) e o Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP).

Apresentamos no anexo II a tabela com valores estabelecidos utilizados para a certificação do biodiesel, junto aos valores são encontradas as técnicas utilizadas para a análise.

No seu quarto relatório, em 2007 o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas – IPCC –, concluiu que as emissões de gases do efeito estufa (GEE) sofreram um aumento devido às ações antrópicas, gerando assim um aumento da temperatura média sobre a Terra durante o século XX. Desta forma, uma das alternativas para minimizar esses efeitos é utilização de combustíveis renováveis.

Uma forma possível de estimar a contribuição da biomassa é quantificar as emissões de CO₂ lançadas na atmosfera em decorrência da combustão da biomassa. A figura 1.1 mostra a evolução das emissões evitadas de CO₂ em decorrência do uso da biomassa como combustível representada pela área

vazia (CONTRIBUIÇÃO DO BRASIL PARA EVITAR A MUDANÇA DO CLIMA, 2007).

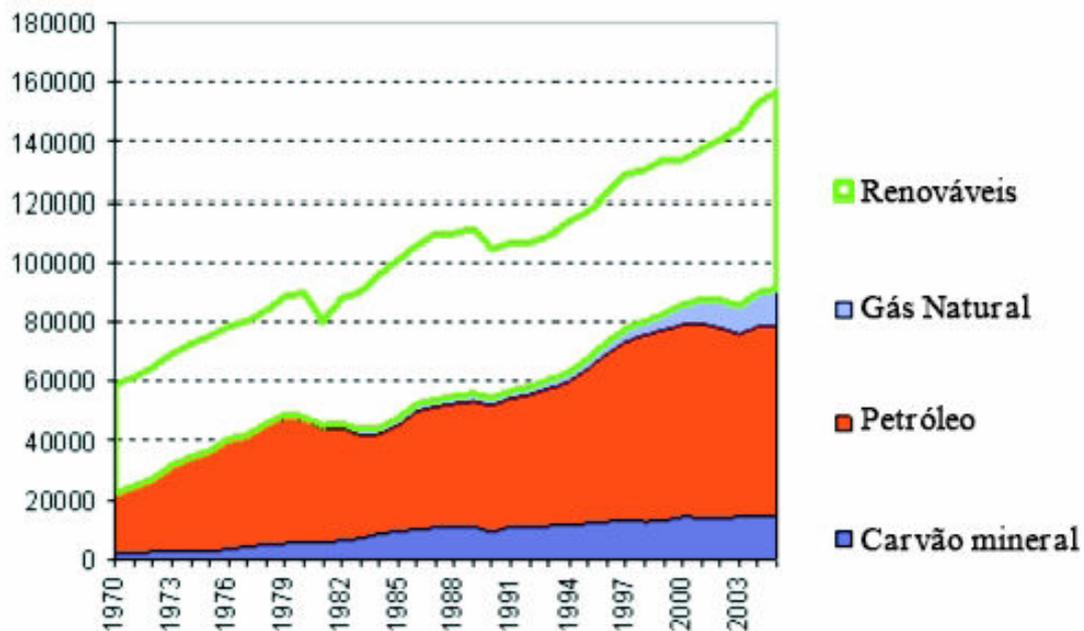


Figura 1. 1 – Emissões de carbono no uso final e na transformação de energia.

FONTE: CONTRIBUIÇÃO DO BRASIL PARA EVITAR A MUDANÇA DO CLIMA, 2007.

O apoio público para a produção de bioenergia tem crescido principalmente devido a uma lista de objetivos para execução de políticas de inclusão como: criação de novas tomadas e demandas para produtos agrícolas, estimulação do desenvolvimento regional contribuindo para o realce da atividade agrícola, como também o desejo de melhorar as fontes de energia segura, além do interesse ambiental devido ao aquecimento global e as mudanças climáticas.

De acordo com Aranda, o Brasil dispõe de 90 milhões de hectares de terras livres e não usados para a agricultura - o equivalente a uma Venezuela ou quase dez vezes o território de Portugal (ARANDA, 2008).

No Brasil, as fontes alternativas de energia também conhecidas como energias renováveis têm um enorme potencial para substituir as fontes convencionais, mesmo sem grandes avanços em tecnologia, podem contribuir para a meta de universalização do atendimento a 20 milhões de brasileiros que hoje não têm acesso à energia elétrica de uma forma regular e vivem em condições de pobreza, especialmente no meio rural. Uma das alternativas para

a mudança deste quadro seria a criação de programas voltados à inclusão social com sustentabilidade ambiental.

Existem diversos tipos de biocombustíveis e diferentes rotas de produção. Hoje vários biocombustíveis são produzidos em diversos países sendo os mais comuns: o etanol e o éster - comumente chamado de biodiesel.

Na figura 1.2 apresentamos a participação de fontes renováveis em 17,2% do consumo de combustíveis, como o uso do álcool hidratado (9,9%) e do álcool anidro (7,3%), este misturado à gasolina em percentuais variando de 20 a 25% (E20 a E25). Mantida a distribuição em 2006, a mistura B2 (2% de biodiesel adicionado a 98% de diesel) elevará a participação dos combustíveis de fontes renováveis para cerca de 18,2% (RODRIGUES e ACCARINI, 2007).

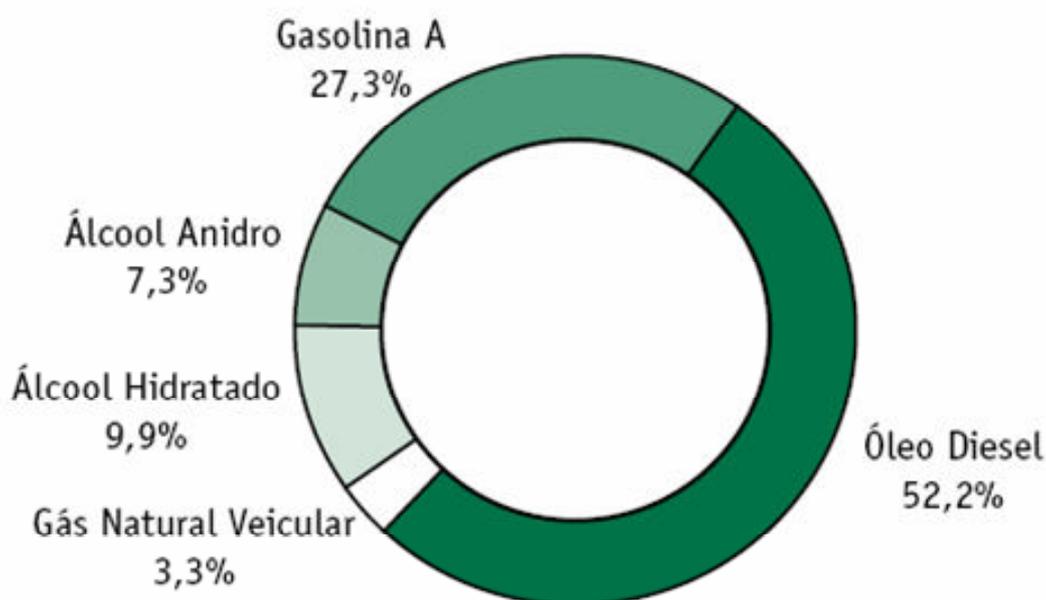


Figura 1. 2 - Matriz de combustíveis veiculares no Brasil em 2006.

FONTE: RODRIGUES e ACCARINI, 2007.

O Brasil com o objetivo de diversificação da matriz de combustíveis veiculares vem buscando altera-la, incentivando a adição de maiores porcentagens de biodiesel em diesel.

1.1. OBJETIVOS

Os objetivos desta dissertação são de conscientizar sobre a importância desta energia alternativa que é o biodiesel por ser uma energia que vem sendo amplamente divulgada, portanto necessita de estudos científicos criteriosos para atestar sua viabilidade de aplicação.

Um outro objetivo deste trabalho consiste em investigar as propriedades térmicas tais como: difusividade, efusividade, condutividade e capacidade térmica por unidade de volume das amostras de óleo, biodiesel, diesel e relacionarmos com os ácidos graxos responsáveis pela composição dos diferentes tipos de do biodiesel.

Como também apresentar um estudo da eficiência quântica de polímeros condutores contidos no artigo, em anexo, no qual foi utilizada a técnica de Lente Térmica para o mesmo, assim como para a análise da difusividade térmica.

1.2. - Definição de Biodiesel

Biodiesel é o nome de um combustível alternativo de queima limpa produzido de recursos renováveis. Porém, este não contém nenhum derivado do petróleo, mas pode ser adicionado a ele formando uma mistura binária (diesel + biodiesel) e esta não pode ser caracterizada como biodiesel (PARENTE, 2003).

Segundo a “National Biodiesel Board” (EUA), coordenadora de todas as ações e políticas neste campo energético específico americano, o biodiesel é definido como um mono-alquil-éster derivado de óleo vegetal ou gordura animal conforme especificação ASTM D6751 para uso em motores diesel; refere-se ao combustível puro ou misturado com diesel, denotado “BXX”, em que o XX representa a percentagem de biodiesel nessa mistura (isto é: B20 - 20% biodiesel e 80% diesel) (BENEDETTI et al., 2006).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis _ ANP (Brasil), pela portaria nº. 255/2003, definiu-se o significado do biodiesel como sendo um combustível composto de mono-alquilésteres (mono – um; alquil - cadeia de carbono; ésteres - produto da

reação de um ácido (geralmente orgânico) com um álcool). Na reação conhecida como transesterificação de ácidos graxos (longas cadeias de carbono e hidrogênio com um grupo ácido (-COOH) em uma das extremidades, reagem com álcoois (metanol ou etanol) produzindo ésteres) de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais e designado, B100 (100% de biodiesel) (BENEDETTI et al., 2006).

A figura 1.3 apresenta o processo químico de produção do biodiesel, que pode ser descrito como um combustível produzido a partir de óleos e gorduras vegetais ou animais, in natura ou residuais. Ele pode ser fabricado adicionando álcool ao óleo formando uma mistura que passa por um processo de transesterificação na qual se utiliza um catalisador¹. Deste processo origina-se o éster metílico quando adicionado ao processo o álcool metanol ou o éster etílico se for adicionado ao processo o álcool etanol (oriundo da cana de açúcar). Em ambos os processos se têm a produção da glicerina como subproduto, fato que pode aumentar a competitividade do biodiesel, pois esta substância pode ser utilizada como matéria-prima na fabricação de tintas, resina sintéticas, adesivos, borracha de ésteres, produtos farmacêuticos, têxteis, etc.



Figura 1.3 – Processo Químico de Produção do Biodiesel

Além da glicerina, a cadeia produtiva do biodiesel gera uma série de outros co-produtos como o farelo (casca do produto) e a torta (polpa do produto utilizado como ração animal) que podem agregar valor e se constituir em outras fontes de renda importantes para os produtores.

A partir da visualização da tabela 1.1 podemos constatar que o éster etílico produz uma maior quantidade de glicerina como também uma maior

¹ Catalisador - é uma substância que afeta a velocidade de uma reação. Um catalisador normalmente promove um caminho (mecanismo) molecular diferente para a reação.

viscosidade e por isto apresenta uma potência menor quando comparado ao diesel, e conseqüentemente um maior consumo de litros por quilômetro percorrido. Podemos constatar que a transesterificação utilizando álcool etanol é significativamente mais lenta (ARANDA, 2005).

Tabela 1.1 – Comparação entre Ésteres Metílico e Etilico

Propriedade	Éster metílico	Éster etílico
Conversão (óleo→ biodiesel)	97,5%	94,3%
Glicerina total no biodiesel	0,87%	1,40%
viscosidade	3,9 a 5,6 a 40°C	7,2% superior ao éster metílico
Tempo de reação	10 minutos	2 horas
Δ % potência frente ao diesel	2,5% menor	4% menor
Δ % consumo frente ao diesel	10% maior	12% maior

FONTE: (MACEDO e NOGUEIRA, 2004)

1.3. - Benefícios e Problemas

Os óleos in natura por provocar sérios problemas ao bom funcionamento de motores a Diesel como depósitos de carbono no motor, obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores e combustão incompleta (ENCINAR et al.,1999, AGARWAL e DAS, 2001, ENCINAR et al., 2002, e DORADO et al., 2004) devem passar pelo processo de transesterificação para se transformar em biodiesel e proporcionar as vantagens seguintes: ótima lubrificação e maximização da vida útil do motor; baixo risco de explosão (por precisar de uma fonte de calor acima de 148°C para explodir) sendo desta forma fácil de transportar e armazenar. Os motores de caminhões, tratores ou máquinas em geral não necessitam de alterações quando utilizam uma pequena porcentagem, aproximadamente 20%, deste combustível adicionado ao diesel.

A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro (HERRERA,1995) devido em primeiro lugar, a sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos (MASJUK e SAPUAN, 1995). Segundo Holanda o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões líquidas de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90% as emissões de fumaça quando comparado ao diesel (HOLANDA, 2004). O biodiesel produz 1000

vezes menos emissões de óxidos de enxofre (SO_x), 50% menos emissão de CO e particulados e maior lubricidade, responsável pelo aumento da vida útil do motor se comparado ao diesel (FURTADO, 2008).

A emissão de material particulado normalmente é reduzida, a menos que haja uma grande proporção de polinsaturados (MCCORMICK et al., 2001). Segundo Knothe, *et al.* (1997) e Graboski e McCormick, (1998) estas reduções ocorrem devido ao fato de o biodiesel ser um combustível oxigenado. Porém, a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) aumenta de forma considerável, principalmente para misturas de combustíveis com elevado teor de biodiesel (KNOTHE et al., 1997, KNOTHE et al., 2003). As emissões de NO_x são menores quando há uma redução do número de ligações duplas carbono-carbono (KNOTHE *et al.*, 2003).

Em segundo lugar, o biodiesel é uma fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo. No entanto, a comercialização do biodiesel ainda apresenta alguns obstáculos como o preço da matéria-prima e os custos operacionais (MA et al., 1998).

O biodiesel também oferece vantagens sócio-econômicas interessantes, pois atua como elemento regulador do mercado de óleos vegetais, aproveitamento de resíduos agrícolas, industriais, redução de material enviado a aterros sanitários e também da poluição atmosférica nos grandes centros urbanos, gera empregos, e contribui para a fixação do homem no campo (RAMOS et al., 2003; GELLER e GOODRUM, 2004).

O Programa Biodiesel visa à utilização apenas de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios. O projeto de biodiesel estimula também o desenvolvimento do setor sucroalcooleiro, gerando novos investimentos, emprego e renda. A figura 1.4 apresenta a cadeia produtiva do biodiesel, podendo ser verificado que em todas as etapas deste processo há a geração de empregos.

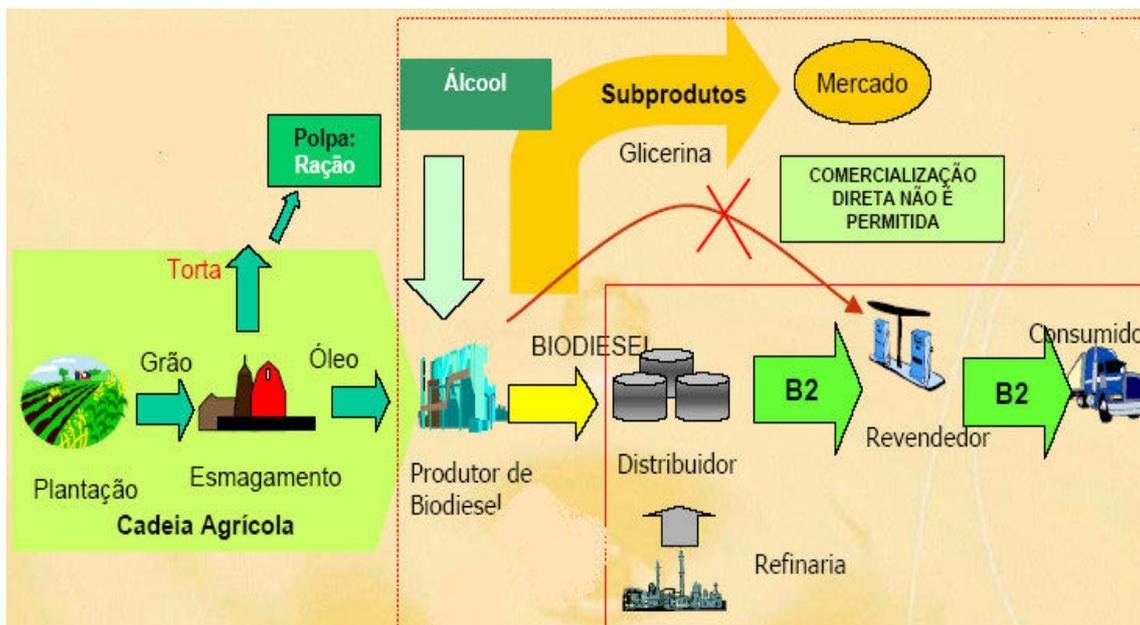


Figura 1.4 - Cadeia Produtiva do Biodiesel

Cavalcante (2008) destaca que a oxidação ou rancificação oxidativa como também é chamada, é o principal processo de degradação a que estão sujeitos os B100. A oxidação do biodiesel ataca metais, borrachas e elastômeros, também tendem a alterar a massa específica (densidade), viscosidade e outras características físico-químicas relevantes do produto, ela também deflagra processos de polimerização². Esses produtos são capazes ainda de se converter, a altas temperaturas, em uma espécie de verniz aderente às superfícies internas do sistema de injeção dos veículos, dificultando a combustão. Quando se trata da oxidação uma das formas de minimizar esta tendência é com a adição de antioxidantes sintéticos (LOMBARDO, 2008).

Um ácido graxo pode não conter ligações duplas, ou seja, serem saturados (ácido palmítico); ou pode conter uma ou mais ligações duplas, sendo assim, insaturados (ácido oléico). Os ácidos graxos saturados são mais resistentes à oxidação, enquanto os ácidos graxos insaturados são

² Polimerização - é a formação de gomas e sedimentos, que tendem a entupir filtros e bicos injetores

espontaneamente oxidados pela presença do ar, o que leva a rancificação³. Em geral, quanto maior for o comprimento da cadeia, maior será a temperatura de liquefação do ácido graxo, mas a adição de ligações duplas ajuda a diminuir temperatura de liquefação.

Van Gerpen (1996) observou que ocorre uma grande variação do nível de cetano (NC) em diferentes tipos de biodiesel. Ao investigar as causas para esta grande variação, concluiu que diferentes tipos de matérias primas fornecem óleos vegetais cuja composição varia em teor de diferentes tipos de ácidos graxos cujas características como comprimento da cadeia, saturação ou insaturação influenciam o número de cetano (relacionado à combustão e desempenho do veículo). Compostos com cadeias de comprimentos mais longos e compostos ricos em ácidos graxos saturados têm maior número de cetano. Esta conclusão também foi obtida por Freedman e Bagby (1990). Krisnangkura (1986) conclui que existe uma correlação entre o índice de iodo e o índice de cetano de modo que para cada unidade no índice de iodo aumentada, o número de cetano reduz em 0,225.

Parente (2003) também ressalta que quanto maior o número de insaturações (duplas ligações e conseqüentemente menor índice de iodo) nas moléculas, maior o NC do combustível. Entretanto, os pontos de névoa (temperatura em que o líquido por refrigeração começa a ficar turvo) e ponto de fluidez (temperatura mínima de resfriamento do biodiesel para que este permaneça fluído) serão iguais. Por outro lado, elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente podendo ocorrer oxidações, degradações e polimerizações do combustível.

As características químicas (composição dos ácidos graxos saturados e insaturados) do óleo que é empregado para produzir o biodiesel também influenciam nas características do combustível. Assim dependendo da matéria-prima utilizada, são obtidos diferentes valores para as propriedades como o ponto de névoa, o ponto de entupimento (temperatura mínima de resfriamento

³ Óleos rançosos - são caracterizados por radicais livres (um átomo ou grupo de átomos contendo um elétron desemparelhado na órbita externa). Esses compostos são extremamente reativos quimicamente.

do biodiesel sem prejudicar a fluidez), a estabilidade e a oxidação (DOS SANTOS, 2007).

O biodiesel tem baixa estabilidade ao armazenamento. Por este motivo ele pode sofrer alterações ao longo do tempo devido a reações de natureza oxidativa, hidrolítica⁴, térmica e fotoquímica com o ambiente. O processo de degradação pode ser acelerado pela exposição ao ar, umidade, metais, luz e calor. (CAVALCANTE, 2008)

Quanto à estocagem do biodiesel, este não pode ser armazenado por mais de 6 meses, sendo que o tempo ideal de vida de prateleira⁵ seria de 3 meses, se o abastecimento for feito com o tanque limpo. Durante a estocagem o biodiesel está sujeito ao desenvolvimento de microrganismos, a dissolver borrachas, atacar cobre e suas ligas de chumbo e zinco. (CAVALCANTE, 2008)

Além dos benefícios sócio-econômicos associados com o consumo de biodiesel, há que se considerar também, a economia gerada pela substituição das importações de óleo diesel. De acordo com estimativas da ANP, baseadas nas condições de mercado de abril/2003, cada 5% de biodiesel misturado ao óleo diesel consumido no País, representa uma economia de divisas da ordem de US\$ 350 milhões/ano. A Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE, 2005) estima para o caso da mistura B5 (adição de 5% de biodiesel ao diesel) a criação de aproximadamente 185 mil empregos e geração de renda superior a US\$ 1 bilhão.

O Brasil tem em sua geografia grandes vantagens agrônomas, por se situar em uma região tropical, associada à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável. A figura 1.5 mostra a grande variedade de oleaginosas produzidas no Brasil, como também a grande diversidade de opções para produção de biodiesel em diferentes regiões, destacando que todas essas regiões produzem outras variedades de oleaginosas.

⁴ Reação hidrolítica – reação química que quebra a molécula de água.

⁵ Vida de prateleira - o tempo no qual o biodiesel estará estocado dentro das especificações estabelecidas, ou seja, vida útil.

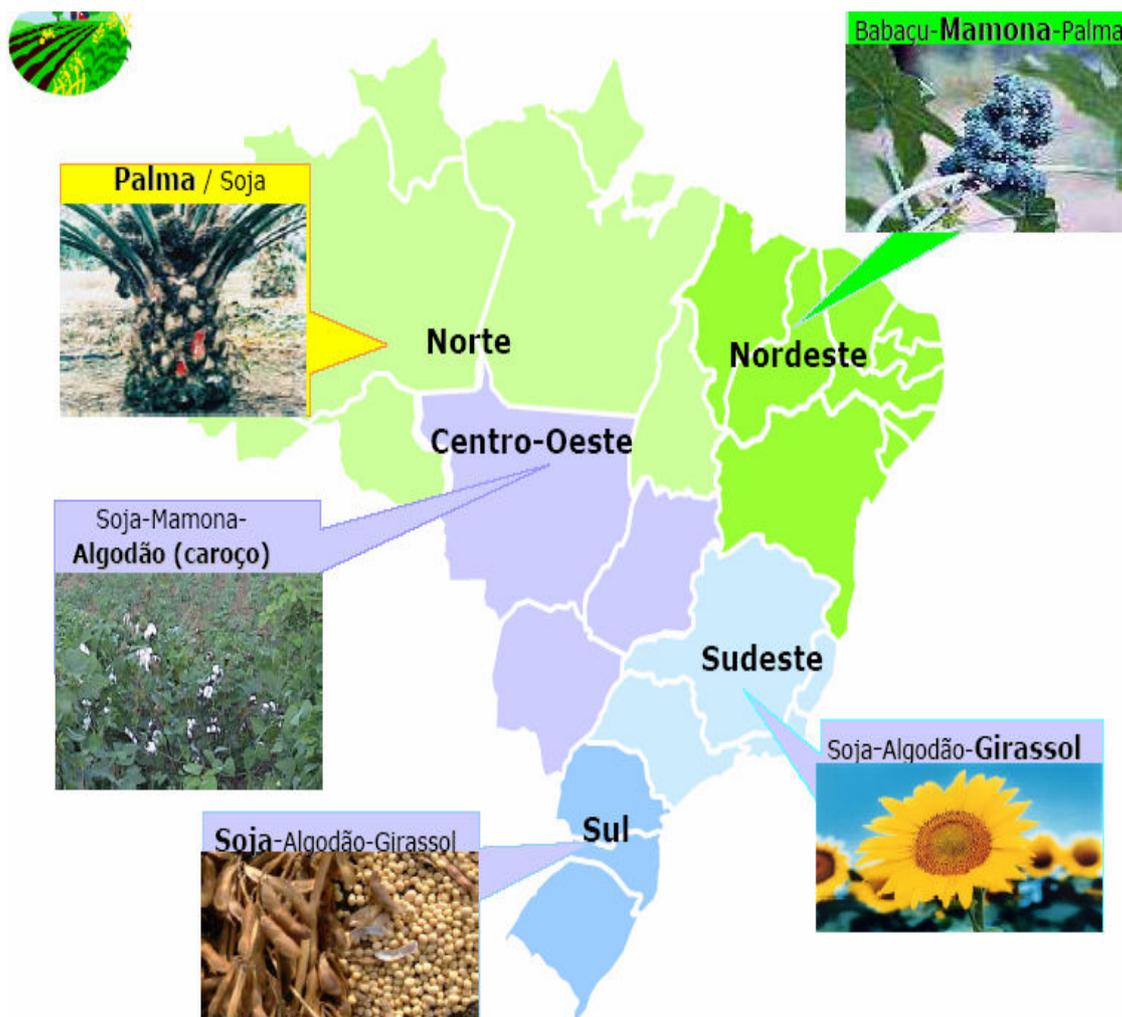


Figura 1. 5 - Mapa de oleaginosas de acordo com as Regiões Brasileiras.

FONTE: ROUSSEFF, 2004

A tabela 1.2 apresenta alguns dados referentes a produtividade de algumas oleaginosas, onde pode ser verificado que o dendê apresenta o maior rendimento em óleo, enquanto o algodão apresenta o menor rendimento, que pode estar relacionado ao pequeno diâmetro de sua semente de onde se extrai o mesmo. A grande maioria origina-se de grãos dos frutos.

Tabela 1.2 - Características de alguns vegetais oleaginosos de potencial uso energético

Espécie	Origem do Óleo	Conteúdo do Óleo (%)	Ciclo para Máxima Eficiência	Meses de Colheita	Rendimento em Óleo (t/ha)
Dendê (<i>Elacis guineensis</i>)	Amêndoa	20	8 anos	12	3,0-6,0
Coco (<i>Pérsia americana</i>)	Fruto	55 – 60	7anos	12	1,3-1,9
Babaçu (<i>Cocus numifera</i>)	Amêndoa	66	7anos	12	0,1-0,3
Girassol (<i>Helianthus annus</i>)	Grão	38 – 48	Anual	3	0,5-1,9
Colza ou Canola (<i>Brassica campestris</i>)	Grão	40 – 48	Anual	3	0,5-0,9
Amendoim(<i>Ricinus comunis</i>)	Grão	40 – 43	Anual	3	0,6-0,8
Soja (<i>Glycine max</i>)	Grão	17	Anual	3	0,2-0,4
Algodão (<i>Gossypium hirsut</i>)	Grão	15	Anual	3	0,1-0,2

FONTE: NOGUEIRA, 2000

A utilização do biodiesel pode ser dividida em dois mercados distintos, mercado automotivo e em estações estacionárias. O mercado de estações estacionárias que se caracteriza basicamente por instalações de geração de energia elétrica, representando casos específicos e regionalizados.

Alguns testes são realizados no biodiesel pelas distribuidoras, antes que este chegue às bombas de fornecimento tais como: ponto de fulgor⁶, quantidade de cetano⁷, nível de glicerol⁸, corrosividade ao cobre⁹, ponto de entupimento de filtro a frio¹⁰, viscosidade cinemática a 40°C¹¹, cinzas sulfatadas¹², água e sedimentos¹³. (DE FREITAS, 2008). Estes testes são

⁶ Ponto de fulgor – é a temperatura limite na qual o biodiesel emite gases inflamáveis.

⁷ Quantidade de cetano – está relacionada com a combustão e desempenho do veículo.

⁸ Nível de glicerol – está relacionado ao bom desempenho do veículo, quando este apresenta pequenos valores.

⁹ Corrosividade ao cobre – quando não corrosivo está relacionado ao armazenamento seguro.

¹⁰ Ponto de entupimento de filtro a frio – temperatura mínima para que permaneça fluindo quando resfriado.

¹¹ Viscosidade cinemática a 40°C – garante um bom escoamento e fluidez para um bom funcionamento.

¹² Cinzas sulfatadas - deve ser pequeno para não prejudicar o sistema de injeção.

¹³ Água e sedimentos – pode elevar a acidez do composto, aumentar a corrosividade prejudicando o motor.

realizados com o objetivo de levar ao mercado um produto de qualidade, que não danifique o motor no qual será utilizado o biodiesel.

Capítulo 2 – Técnicas Experimentais

2.1 Introdução

Em meados de 1970 uma variedade de técnicas espectroscópicas de absorção foi desenvolvida onde eram observados os efeitos Fototérmicos (ALMOND e PATEL, 1996).

Todos os sistemas Fototérmicos, empregam radiação eletromagnética modulada para gerar aquecimento na amostra. Este aquecimento ocorre apenas após a absorção da energia eletromagnética ser convertida em energia térmica resultando em inúmeros processos. A figura 2.1 ilustra os possíveis processos de absorção resultantes da exposição da superfície de uma amostra a uma fonte de luz modulada, gerando mudança de temperatura na amostra devido à absorção, em virtude disto, diversos processos de decaimento poderão ocorrer.

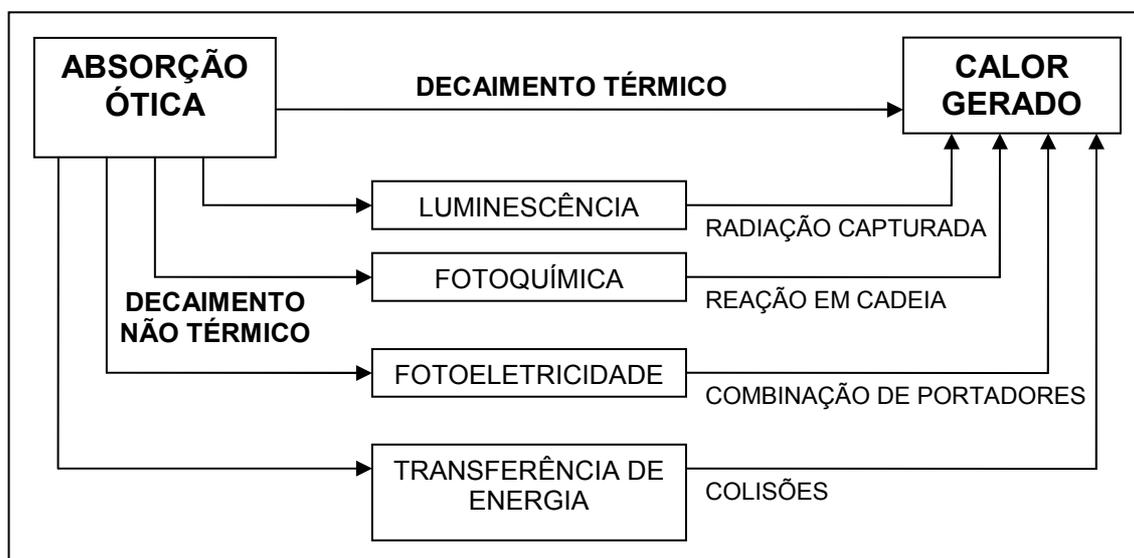


Figura 2. 1 – Possíveis processos de absorção óptica.

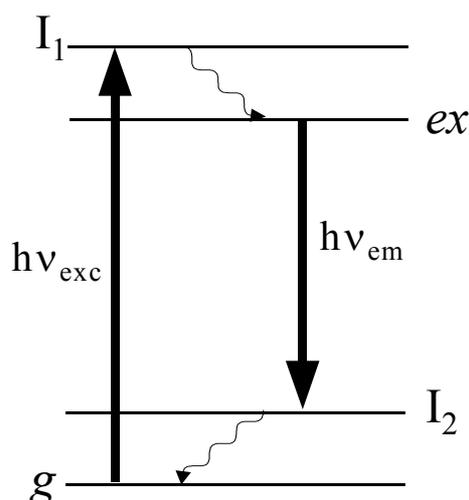


Figura 2. 2– Processos de desexcitação. Onde g é o estado fundamental, I_1 e I_2 estados intermediários e ex o estado excitado.

De forma geral os efeitos Fototérmicos são gerados pela deposição de calor em um meio a partir da absorção de um feixe de luz, seguido de algum processo não radiativo de desexcitação como pode ser visto na figura 2.2. Este processo pode ser térmico, produzindo calor diretamente no material, ou resultar em um aquecimento indireto, a partir de efeitos como o fotoelétrico, fotoquímico, entre outros. Naturalmente, o comportamento desta fonte de calor, e a forma com que este se propaga dependem de características ópticas e térmicas do material estudado.

Ingle e Crouch (1988) classificaram a Espectroscopia Fototérmica como um dos vários métodos para análise de absorção óptica. Nesta o aquecimento da amostra é uma consequência direta de absorção óptica, então o sinal da Espectroscopia Fototérmica é diretamente dependente da absorção da luz. (STEPHEN, 1996)

Efeitos secundários (figura 2.3) também são gerados, estes efeitos são: a emissão infravermelha modulada na superfície, a expansão térmica modulada resultante da superfície, a geração e propagação da onda acústica, a modulação das propriedades óticas na superfície como refletividade, a modulação do gradiente do índice de refração em alguns gases ou outros meios transparentes sem contato com a superfície aquecida (ALMOND e

PATEL, 1996). Cada um desses efeitos gera uma ou mais técnicas de detecção Fototérmica.

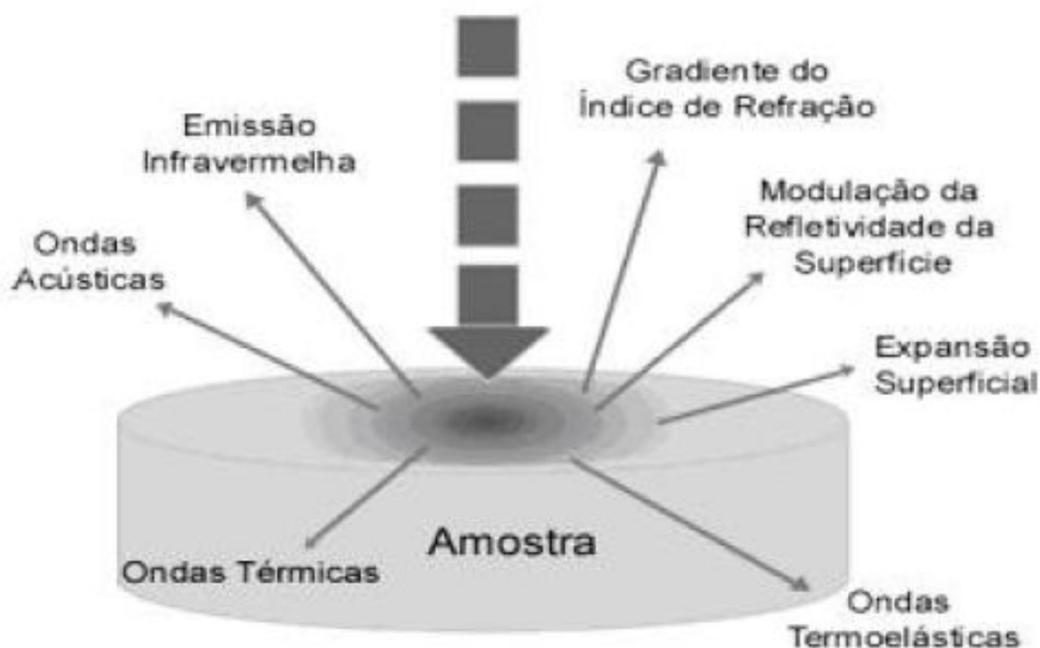


Figura 2. 3– Fenômenos Fototérmicos causados pela iluminação da superfície pela luz modulada do feixe.

Os principais componentes do sistema Fototérmico são: fontes de excitação, modulação, detector e processamento do sinal e exibição do sistema de aquisição de dados (ALMOND e PATEL, 1996).

Podemos citar dois dos principais tipos de fontes de excitação utilizadas nas técnicas Fototérmicas, que são: os lasers e diversas fontes na faixa espectral de aplicação espectroscópica. Os lasers são amplamente utilizados devido ao aquecimento bem definido da região necessária as técnicas que provam as ondas térmicas. A escolha do tipo de laser depende principalmente da potência necessária para produzir o aquecimento.

Os tipos de modulação geralmente utilizados são: periódica (onda senoidal ou quadrada), passageira (pulso curto, longo ou finito), múltiplas frequências (frequência modulada) e modulação (periódica ou escaneada). Nem todos os materiais respondem da mesma forma, quando uma oscilação térmica é detectada, e alguns mecanismos de alteração na geração de calor, podem ser identificados.

Existem três esquemas de detecção para monitoramento dos fenômenos fototérmicos e de ondas térmicas, são eles: acústico, ótico e térmico. As técnicas de detecção acústica empregam o microfone para detecção da variação de pressão do ar ou de um sensor piezoelétrico para detecção de ondas termoelétricas em meio sólido. Os métodos óticos para percepção das ondas térmicas incluem o uso do feixe de prova e fotodetectores para monitorar variações das propriedades térmicas das amostras aquecidas ou do meio fluido próximo da amostra como também para monitorar a expansão térmica modulada pelo aquecimento do meio pela técnica de deslocamento do feixe de prova ou via interferometria. Os métodos de detecção térmica incluem o uso de termopares, detectores térmicos, detectores infravermelho ou transdutores piroelétricos para detectar diretamente as ondas térmicas.

Os sistemas existentes para processamento do sinal permitem extrair dados de boa qualidade de sinais ruidosos. Em geral é utilizado um amplificador Lock-in que permite obter um sinal vetorial de saída que contém a amplitude e fase do sinal Fototérmico utilizando um sinal de referência.

A caracterização térmica pode ser extremamente vasta. De forma bem geral, pode-se dizer que este tipo de estudo visa conhecer parâmetros térmicos que regem fluxos de calor e oscilações de temperatura em materiais, assim como o comportamento destes em diversas situações.

Para caracterização térmica desenvolvida nesta dissertação utilizamos as seguintes técnicas Fototérmicas: a Lente Térmica (LT) e a Espectroscopia Fotopiroelétrica (FP).

As propriedades térmicas obtidas através da utilização destas técnicas são: a difusividade térmica (D), a efusividade térmica (ϵ), a condutividade térmica (K) e a capacidade térmica por unidade de volume (ρc). Com o objetivo de obtermos a difusividade térmica do material (D) utilizamos a técnica de Lente Térmica. A técnica Fotopiroelétrica foi utilizada para obter a propriedade conhecida como efusividade térmica (ϵ).

Com a utilização destas técnicas foi possível fazer a caracterização das propriedades térmicas do material, pois a condutividade térmica (K) é determinada com a junção dos resultados das técnicas anteriores através da equação 2.1:

$$k = \varepsilon\sqrt{D}$$

Equação 2. 1

No entanto a capacidade térmica por unidade de volume é obtida utilizando a equação 2.2.

$$\rho c = \frac{k}{D}$$

Equação 2. 2

O parâmetro D expressa a capacidade do material para transmitir calor (LAVIGNE, 1994). Esta propriedade pode ser entendida como o quão fácil o calor se propaga no material, ou também pode estar associada ao tempo de termalização¹⁴, esta propriedade está fortemente ligada à composição, como também as condições de processamento. Sua unidade é expressa em cm²/s. O parâmetro ε expressa a capacidade de um material para absorver ou restituir um fluxo de calor (LAVIGNE, 1994). Esta propriedade caracteriza a facilidade com que o calor pode ser absorvido pela superfície do material. Sua unidade é expressa em Ws^{1/2}K⁻¹cm⁻². O parâmetro K expressa a capacidade do material para conduzir calor e é por definição o quociente entre a densidade de fluxo térmico e o gradiente de temperatura (GONZÁLES, 2002). Sua unidade é expressa em W/Kcm. O parâmetro ρc expressa a quantidade de energia necessária para variar em um Kelvin um metro cúbico de volume. Sua unidade é expressa em Jcm⁻³K⁻¹.

2.2 Técnica de Lente Térmica

O efeito de Lente Térmica consiste na absorção da energia do feixe laser produzindo um aquecimento na região iluminada, e com o aumento da intensidade no centro do feixe gaussiano, cria-se uma distribuição radial da temperatura como pode ser verificado na figura 2.4, ocasionando uma variação no índice de refração em função do aquecimento, variando conseqüentemente o caminho percorrido pelo laser. Isto faz com que a região iluminada se comporte como uma lente, e desta forma obtendo a capacidade de alterar a intensidade centro do feixe laser. Esta alteração depende das propriedades ópticas e térmicas do material analisado, tais como o coeficiente de absorção

¹⁴ Tempo necessário para o material entrar em equilíbrio térmico.

óptica (A), a variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT), a condutividade (K) e a difusividade térmica (D).

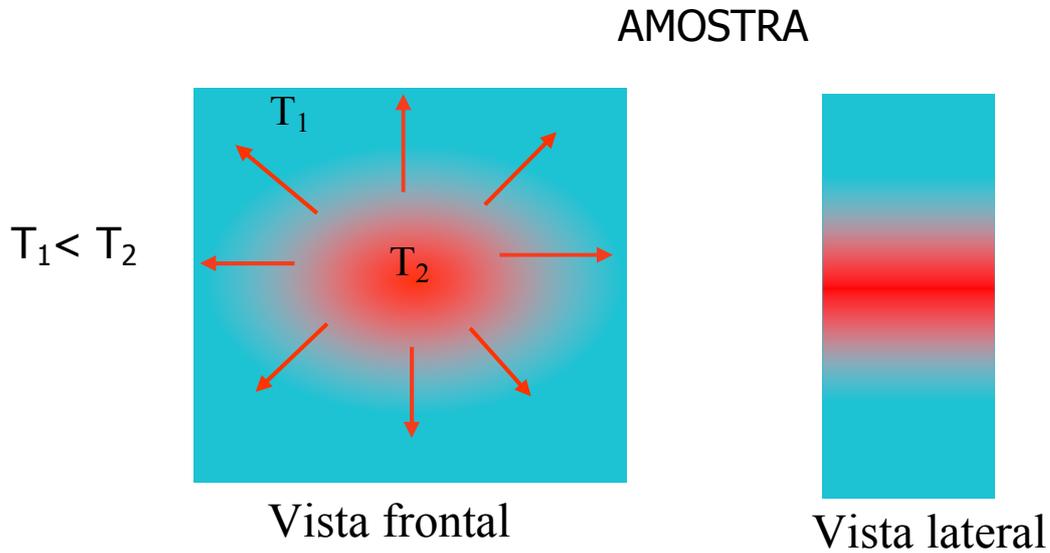


Figura 2. 4– Formação da Lente Térmica

A formação de uma lente divergente ou convergente, como pode ser verificada na figura 2.5, está relacionada como o índice de refração depende da temperatura. Para a maioria dos líquidos há a formação de lente divergente enquanto para a maioria dos sólidos há a formação da lente convergente.

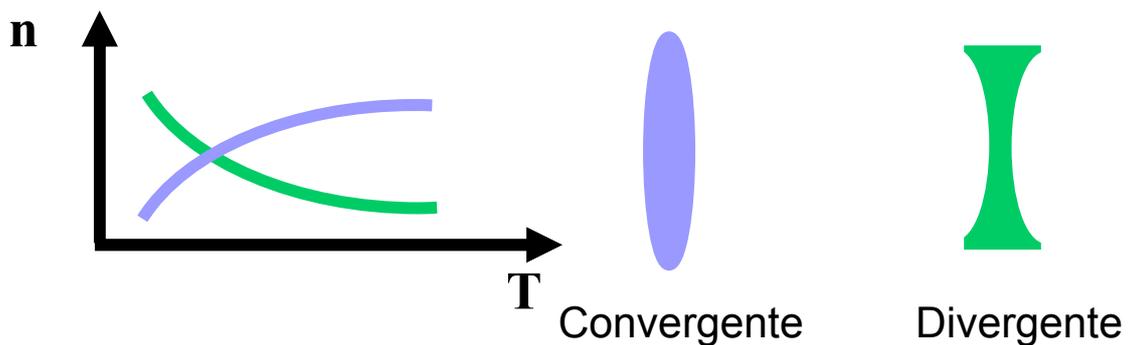


Figura 2. 5– Variação do índice de refração em função da temperatura

2.2.1 Histórico da Técnica de LT

O efeito de Lente Térmica (LT) mencionado acima foi descoberto em 1965 nos laboratório da Bell Telephone. Dentre os pesquisadores estavam os brasileiros R. C. C. Leite e S. P. Porto. A primeira observação do fenômeno ocorreu ao se introduzir uma cubeta (porta amostra) com corante ou solventes diversos dentro da cavidade de um laser de He-Ne, eles observaram que a intensidade do centro do laser, no detector, sofria variação na escala de milissegundos, sendo este o tempo necessário para ocorrer o equilíbrio térmico.

A figura 2.6 apresenta a primeira configuração experimental da técnica de Lente Térmica. A mesma é relativamente simples e utiliza um único feixe laser, sendo este tanto para gerar o efeito como também para provar a Lente Térmica formada. Constatou-se que a intensidade do efeito aumenta com o tempo de excitação até o momento em que a quantidade de calor depositada no meio se iguala a quantidade de calor que se difunde (estado estacionário). No entanto, a geometria de intracavidade (dentro da cavidade laser), embora possa fornecer ótimos valores de limites de detecção para medida de absorção ($Abs = 10^{-6}$ u.a.), é extremamente inconveniente pela dificuldade de se alinhar a cubeta dentro da cavidade do laser. (GORDON et al., 1964, GORDON et al., 1965, e HU e WHINNERY, 1973)

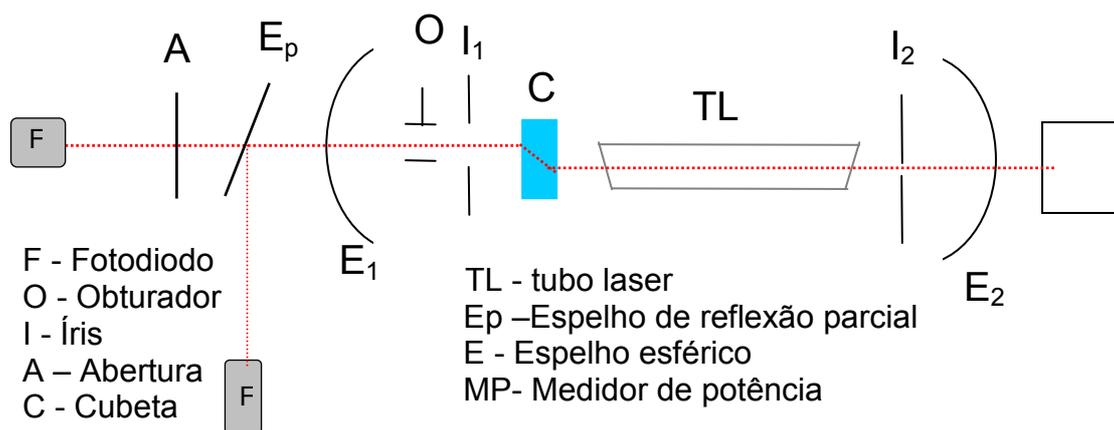


Figura 2. 6- Configuração de LT de feixe único intracavidade

A utilização da técnica de Lente Térmica para estudos quantitativos teve início com o desenvolvimento do modelo matemático conhecido como parabólico, apresentado por Gordon et al. (1965). Este modelo considera a

Lente Térmica como sendo uma lente ideal, fina tanto na direção axial como na radial e de formato parabólico. Entretanto não prevê os anéis de interferência observados no detector durante a formação da Lente Térmica.

O modelo teórico proposto por Hu e Whinnery prevê qualitativamente todos os aspectos do sinal de Lente Térmica (HU e WHINNERY, 1973). Entretanto o modelo não é exato, uma vez que considera somente a parte central do gradiente no índice da refração e desconsidera as partes periféricas deste (modelo parabólico). Sheldon e co-autores desenvolveram um modelo teórico que considera as aberrações na Lente Térmica, tratando a propagação do feixe laser através da teoria de difração (SHELDON et al., 1982). O efeito de Lente Térmica formado no meio é considerado como uma aberração. O modelo aberrante de Lente Térmica prevê precisamente a variação do efeito em função do tempo de medida e da posição relativa entre a cintura (o foco do feixe) do laser (w_0) e a posição da cubeta.

Um modelo teórico para Lente Térmica de feixe único foi desenvolvido por Wu e Dovichi para explicar sinais de Lente Térmica em amostras finas e capilares (WU e DOVICH, 1990). Os autores aplicaram difração de Fresnel a um modelo tridimensional de condução de calor. A característica básica deste modelo é que a condução de calor axial é considerada. Este modelo teórico possibilita também a análise de sinais de LT quando o detector é posicionado próximo da amostra (DOVICH, 1987 e WU e DOVICH, 1990).

Na década de 70 o efeito extra-cavidade (fora da cavidade laser) foi observado e as configurações experimentais foram sendo alteradas, desde aquela que utilizava um único laser até a de dois lasers na forma descasada.

Nos primeiros experimentos foram utilizados arranjos com apenas um feixe laser, usado tanto para o aquecimento da amostra como para observar a evolução da técnica de LT. O uso de dois lasers, um de excitação para gerar a Lente Térmica, e o outro como laser de prova utilizado para monitorar a lente formada, possibilitou tanto o aumento de sensibilidade quanto de versatilidade desta técnica, permitindo análise simultânea da amostra em diferentes comprimentos de onda, tendo aplicação imediata no levantamento de curvas de absorção óptica.

Na montagem do experimento de Lente Térmica de feixe duplo utilizam-se duas configurações: modo casado e modo descasado. No modo casado os

dois feixes, o feixe de excitação e de prova, apresentam a mesma cintura (diâmetro) do feixe na posição onde está localizada a amostra como pode ser verificado na figura 2.7, porém, por apresentarem o mesmo diâmetro na posição da amostra este apresentou pouca sensibilidade. No caso do modo descasado, o feixe de excitação tem sua cintura localizada na posição onde está a amostra e o feixe de prova tem a amostra na posição confocal, ou seja, a cintura fora da posição da amostra como mostra a figura 2.8, desta forma a cintura do feixe de excitação será menor que a do feixe de prova na posição da amostra aumentando a sensibilidade da técnica, podendo obter o maior número de informações.

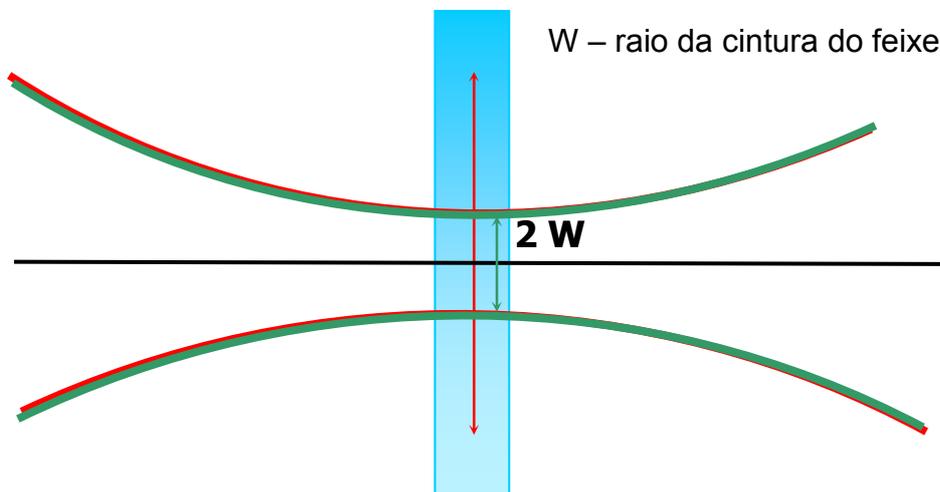


Figura 2. 7- Lente Térmica de feixe duplo de modo casado

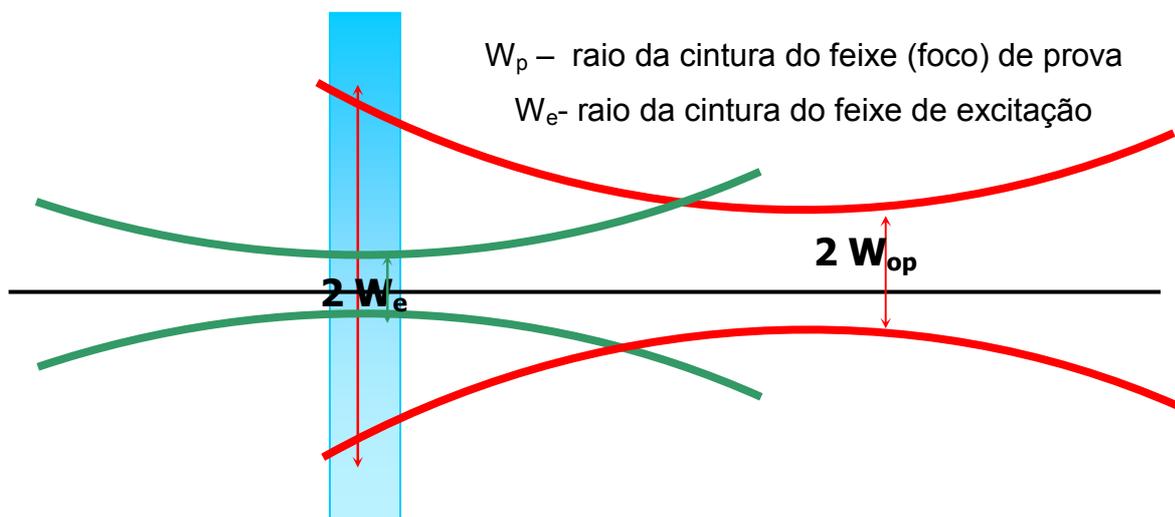


Figura 2. 8– Lente Térmica de feixe duplo de modo descasado

J. Sheldon foi o primeiro a propor um modelo de LT mais realístico que o modelo parabólico, fundamentando-se na teoria de difração de Fresnel. O modelo proposto por Sheldon considera a LT formada na amostra como uma lente de natureza aberrante e não mais de natureza parabólica como proposto por Gordon. Este modelo foi empregado no arranjo experimental de feixe único ou feixes duplos com mesmo raio na amostra (modo casado). O princípio básico do modelo aberrante é a mudança de caminho óptico sofrida pelo feixe de prova, devida à variação radial do índice de refração da amostra em função da temperatura.

Shen e coautores elaboraram um modelo que considera o grau de desemparelhamento dos feixes de excitação e monitoramento (SHEN et al., 1992). Este modelo foi estendido considerando a condução de calor tridimensional (tratamento de amostras finas) (SHEN et al., 1994). Vyas e Gupta e coautores desenvolveram um modelo completo que considera também as posições relativas dos feixes de excitação e de prova, posição do fotodiodo em relação ao centro do feixe de excitação, diâmetro e alinhamento da íris e velocidade de fluxo do meio líquido (VYAS e GUPTA, 1988, BIALKOWSKI, 1996 e HE et al., 1997).

A figura 2.9 apresenta a configuração da Lente Térmica de feixe duplo de modo descasado que nós utilizamos neste trabalho, sendo esta a configuração que apresenta a maior sensibilidade até os dias atuais, em comparação aos outros aparatos experimentais da técnica de Lente Térmica.

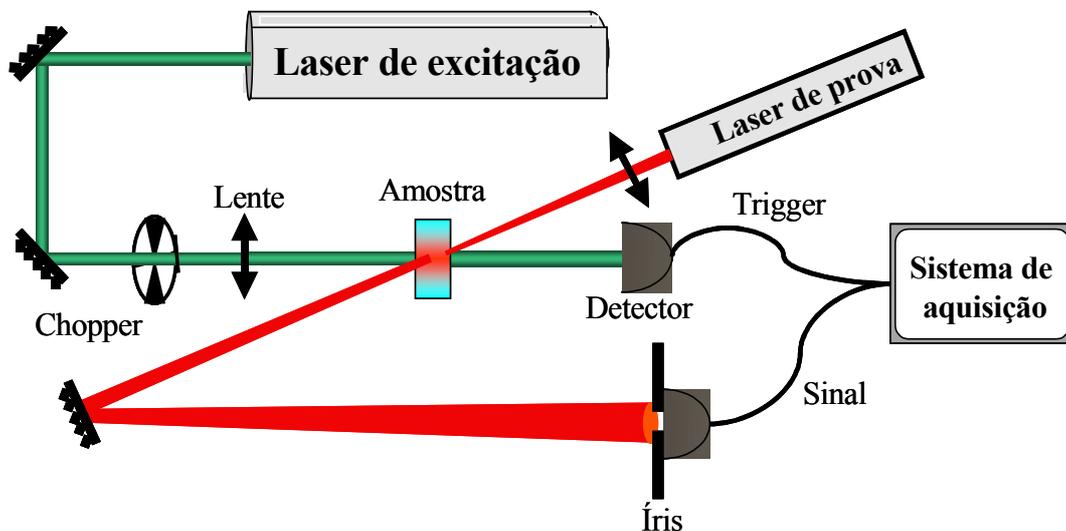


Figura 2. 9- Aparato experimental da técnica de LT

Na configuração de LT de feixe duplo os feixes de excitação e de prova são alinhados na amostra. Somente o laser de excitação é modulado, sendo que o feixe de prova incide continuamente na amostra (idealmente este não deve ser absorvido pela amostra), este sofrerá alterações na intensidade do feixe, que será percebido com o auxílio de um detector. Desta forma, obtêm-se as propriedades térmicas através da técnica de LT que possuem as características espectrais de absorção, com limites de detecção em torno de $10^{-6} - 10^{-7}$ u.a. (LONG et al., 1976, TRAN et al., 1994 e FRANKO e TRAN, 1996), quatro ordens de grandeza menor do que o obtido pela Espectroscopia convencional de transmissão (10^{-3} cm^{-1}).

2.2.2 Modelo Matemático utilizado na técnica de Lente Térmica

O efeito de Lente Térmica (LT) é causado pelo feixe laser de excitação que ao passar pela amostra, esta absorve sua energia e converte em calor. A propagação de um segundo feixe laser de prova, é afetado pela LT formada resultando em uma alteração no feixe, que pode ser divergência ou convergência no feixe. Medindo a variação temporal da intensidade do feixe de prova obtêm-se as propriedades termo-ópticas de materiais transparentes.

Segundo o modelo teórico de Shen, a variação na intensidade no centro do feixe de prova no campo distante causado pela LT pode ser escrito, na forma da equação 2.3.

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad \text{Equação 2. 3}$$

onde $I(t)$ a variação na intensidade axial ou sinal transiente, $I(0)$ o valor de $I(t)$ quando t ou θ for zero; θ a amplitude do sinal da técnica de Lente Térmica, m e V são parâmetros dependentes da montagem da técnica e são dados por:

$$m = \left(\omega_p / \omega_e \right)^2 \quad V = Z / Z_c \quad Z_c \ll Z_2 \quad \text{Equação 2. 4}$$

sendo w_p e w_e os raios mínimos do feixe de prova e de excitação, respectivamente, e Z a distância entre as cinturas dos feixes de excitação e de prova, Z_c é o parâmetro confocal do feixe de prova dado por $Z_c = \pi w_{op}^2 / \lambda_p$; onde λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova, e Z_2 a distância da amostra ao detector que fará a leitura do sinal transiente.

O parâmetro t_c que aparece na equação 2.3 é a constante de tempo característico da formação de LT, e dado por:

$$t_c = w_e^2 / 4D \quad \text{Equação 2. 5}$$

onde D é a difusividade térmica. A amplitude do sinal de LT (θ) é proporcional a sua variação de fase dada pela equação 2.6 (BAESSO et al., 1992 e BAESSO et al., 1994).

$$\theta = -\frac{P_e AL}{k\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right) \quad \text{Equação 2. 6}$$

sendo P_e (mW) a potência do feixe de excitação, A (cm^{-1}) o coeficiente de absorção da amostra, $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-AL})/A$ a espessura efetiva, L (cm) a espessura da amostra, K a condutividade térmica e dn/dT a variação do índice de refração em função da temperatura.

O sinal de Lente Térmica pode apresentar-se de dois tipos como mencionado anteriormente; o formato divergente na figura 2.10, onde se detecta uma diminuição na intensidade do sinal característico na maioria dos líquidos e o formato convergente na figura 2.11 no qual é detectado o aumento na intensidade do sinal característico na maioria dos sólidos. Ao ajustarmos as curvas características do sinal de LT e, mantendo os parâmetros m e V fixos, obtemos os valores da amplitude do sinal de LT (θ) e do tempo característico (t_c). E conseqüentemente, obtemos o valor da difusividade térmica.

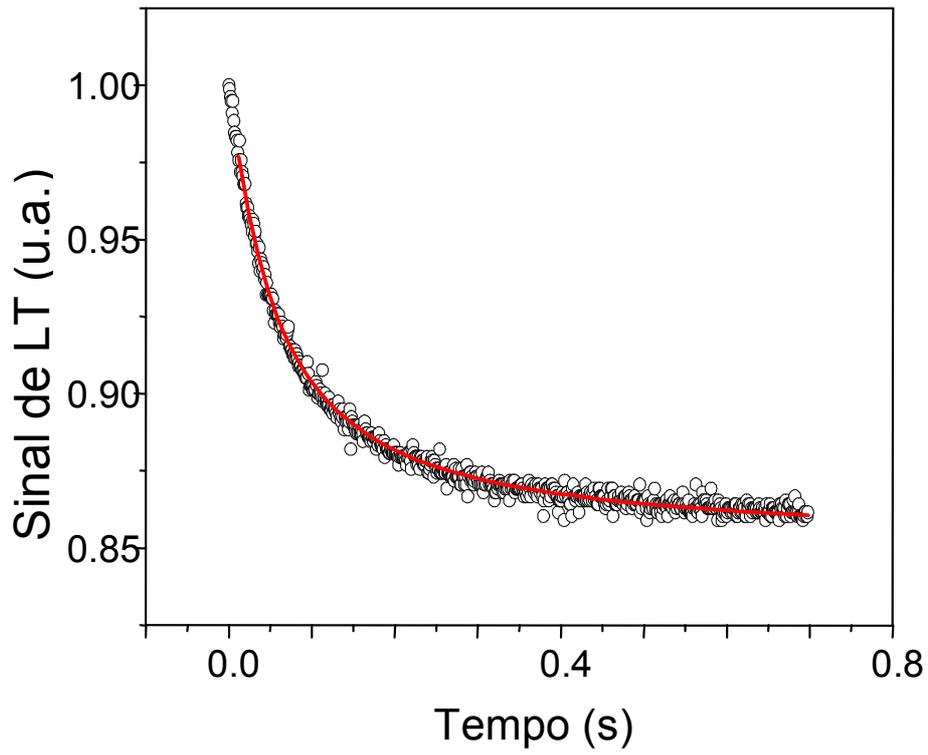


Figura 2. 10- Curva típica do sinal de LT divergente

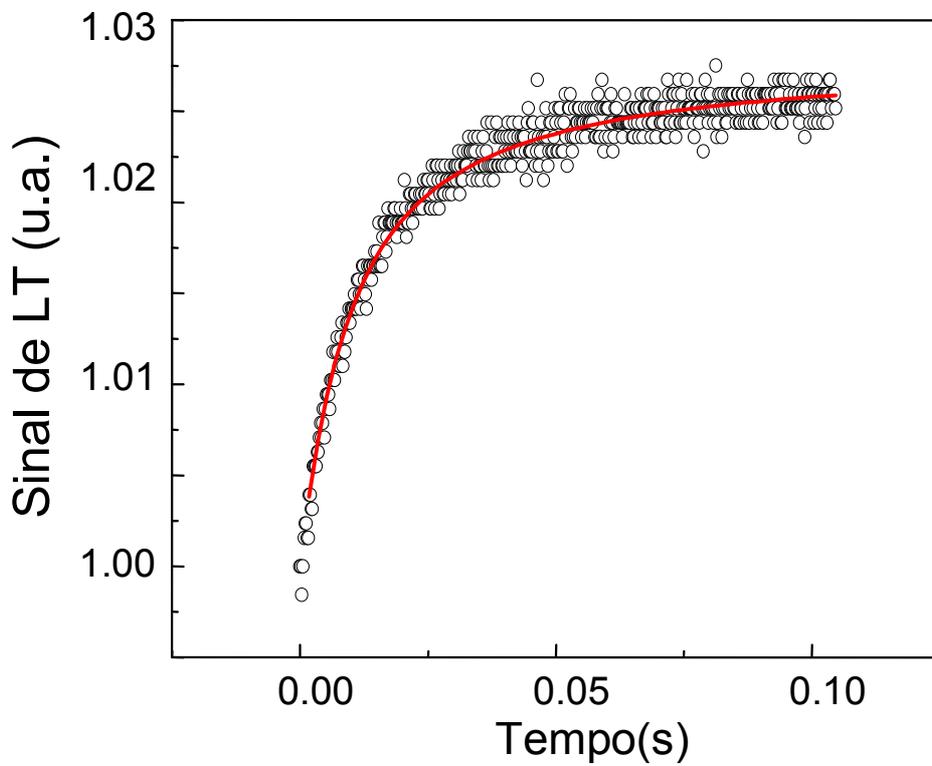


Figura 2. 11 - Curva típica do sinal de LT convergente

No Laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) utilizamos o modelo descrito acima para obtermos a difusividade térmica através da configuração de Lente Térmica de modo descasado.

2.3 Técnica Fotopiroelétrica

No Efeito Fotopiroelétrico (FP) a luz incidente sobre a amostra pode ser parcialmente ou completamente absorvida pela mesma, em ambas as situações, o calor produzido, provoca ondas térmicas que se propagam pela amostra. Tais ondas térmicas são detectadas diretamente por um sensor de calor (sensor piroelétrico) colocado no contato direto com a amostra, que as converte em tensão por meio do efeito “piroelétrico”.

O efeito piroelétrico existe em materiais conhecidos como piroelétricos. A piroelétricidade é definida como a propriedade apresentada por algumas classes cristalográficas de se alterar uma já existente polarização elétrica em virtude de uma variação de temperatura. (GUIMARÃES, 2004)

Os piroelétricos são dielétricos cristalinos que apresentam uma alteração na polarização espontânea quando são aquecidos. Este efeito vem da dependência da polarização espontânea de materiais polares com a temperatura. Para detectar uma tensão elétrica resultados da polarização de cargas no piroelétrico, sujeito a uma variação de temperatura, metaliza-se faces paralelas do sensor que estão perpendiculares ao eixo de polarização. O efeito piroelétrico só ocorre em matérias não centro-simétricos.

Quando usamos um piroelétrico como sensor, devemos levar em consideração as propriedades térmicas e elétricas do material. Além disso, a geometria deve ser a mais otimizada possível de modo que se obtenha o melhor desempenho do detector. Esses requerimentos vão depender do tipo de detecção da fonte de excitação (único pulso ou periódico) e do modo de aplicação (termométrico ou calorimétrico). No modo termométrico e no modo calorimétrico, os modos de operação e a capacidade calorífica do detector devem se pequenos (PEREIRA,1999).

No espectrômetro Fotopiroelétrico há dois modos (canais) pelos quais as informações são transferidas da amostra para o sensor; transferência via canal

térmico e transferência via canal óptico. O canal térmico consiste da absorção de radiação no interior da amostra e transmissão dessas informações via ondas térmicas, enquanto o canal óptico consiste da penetração de radiação através da amostra e absorção, pelo detector, da parte transmitida.

Uma pequena constante dielétrica é necessária para converter as cargas induzidas em alta voltagem quando possível. Os requisitos térmicos do sensor incluem baixa densidade e calor específico. A exigência mecânica necessita de flexibilidade do sensor para permitir conexão com a amostra (ALMOND e PATEL, 1996).

Existe uma grande variedade de configurações experimentais que podem ser feitas empregando a técnica Fotopiroelétrica, possibilitando desta forma, o estudo térmico e óptico de materiais opacos, transparentes e /ou semitransparentes, sólidos, líquidos e pastosos.

2.3.1 Histórico da Técnica FP

As primeiras evidências do efeito piroelétrico se deram antes da Primeira Guerra Mundial, quando foi sugerido seu uso como detectores de radiação infravermelha. (GUIMARÃES, 2004)

A idéia de usar piroelétricos para estudos Fototérmicos surgiu no início da década de 80, sendo que nos meados dessa década Mandelis e Zver desenvolveram um modelo matemático baseado na equação de difusão de calor (MANDELIS e ZVER, 1985). Esse modelo tem sido empregado com sucesso até os dias de hoje e é mais conhecido como configuração Standard da Espectroscopia Fotopiroelétrica (SFP). Nesta configuração o feixe de luz incide na amostra que se encontra sobre um sensor piroelétrico tornando-se possível determinar a difusividade térmica como pode ser visto na figura 2.12.

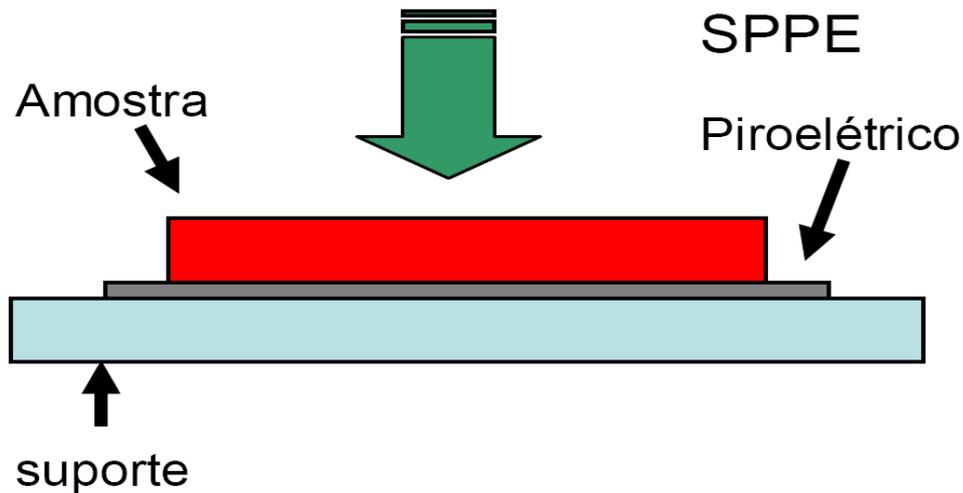


Figura 2. 12 - Configuração Standard da FP.

Mandelis e Zver usam em sua teoria um modelo unidimensional das equações de difusão de calor, modo calorimétrico, amostra e sensor opticamente absorvedores, fontes de calor na amostra e no sensor e não no ar e suporte, refletância (R) igual a zero, desconsiderando a influência da eletrônica e suporte termicamente grosso.

No ano de 1989, Chirtoc e Mihailescu aperfeiçoaram o modelo desenvolvido por Mandelis e Zver considerando, além dos efeitos dos eletrodos e da eletrônica de detecção, os efeitos produzidos por reflexões que ocorriam na superfície metalizada do piroelétrico.

Em 1990 Dadarlat et al. desenvolveram um novo método de detecção que consiste em inserir o elemento piroelétrico na frente da amostra em estudo e incidir luz modulada diretamente no sensor, método que foi denominado de configuração Inversa da FP ou IFP que pode ser visualizado na figura 2.13. Este modelo possibilitou a determinação da efusividade térmica considerando a contribuição da eletrônica de detecção + sensor e as reflexões do feixe óptico que podem ocorrer na superfície metalizada do sensor piroelétrico.

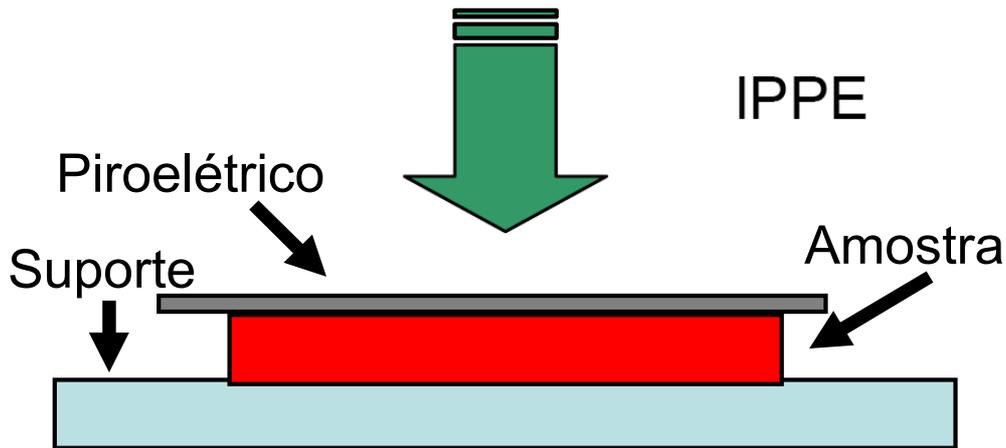


Figura 2. 13– Configuração Standard e Inversa da FP

Em 2001, Pereira et al. propuseram um modelo que integra os métodos SFP e IFP em uma configuração única permitindo a determinação tanto da difusividade quanto da efusividade e assim obtendo a condutividade térmica em uma única medida.

2.3.2 Modelo matemático utilizado na Técnica Fotopiroelétrico

Em 1990 Dardalat e coautores (DADARLAT et al., 1990; DADARLAT et al., 1995) propuseram um método diferente de detecção Fotopiroelétrica. O método de Dardalat consiste, basicamente, de quatro planos (ar, piroelétrico, amostra e suporte), com luz modulada incidindo diretamente sobre o piroelétrico. Esse método de detecção é conhecido como configuração Inversa da Espectroscopia FP ou IFP.

Nesse tipo de configuração o elemento piroelétrico está trabalhando em modo de detecção de corrente e em modo térmico calorimétrico. A equação de tensão gerada no transdutor piroelétrico para um transdutor termicamente fino e opticamente opaco, com amostra termicamente grossa, é dada por,

$$V(\omega_0) = (pI_0 D_s^{1/2} L_p \sqrt{\omega_0} / 2K\kappa_s) \Omega e^{i\pi/4} \quad \text{Equação 2. 7}$$

$$\Omega = 1/(1 + b_{gs}) \quad \text{Equação 2. 8}$$

$$b_{gs} = \varepsilon_g / \varepsilon_s \quad \text{Equação 2. 9}$$

onde p é a constante dielétrica do sensor, κ_s é a constante dielétrica do sensor, b_{gs} é o coeficiente de acoplamento entre o meio acima do pirlétrico (ar) e o próprio elemento pirlétrico, ε_s e ε_g são as efusividades da amostra e gás, respectivamente. Com um pouco de manipulação matemática Dardalat mostra que o sinal Fotopiroelétrico na IFP, considerando a influência da eletrônica e $w = 2\pi f$, com f a freqüência de modulação, e separando amplitude e fase do sinal obtém-se:

$$|V(f)| = V_0 \frac{\sqrt{f}}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_e)^2}} \cdot \frac{1}{\varepsilon_s} \quad \text{Equação 2. 10}$$

$$V_0 = \frac{(1-R)I_0 \tau_e}{\sqrt{2e}} \frac{p}{\rho_p c_p} \cdot \varepsilon_p \sqrt{\frac{\pi}{D_p} L_p} \quad \text{Equação 2. 11}$$

$$\phi(f) = -\tan^{-1}(2\pi f \tau_e) + \frac{\pi}{4} \quad \text{Equação 2. 12}$$

onde $V(f)$ é a amplitude do sinal, f é a freqüência de modulação, τ_e é a constante de tempo da eletrônica, e é a permissividade, ρ_p é a densidade do piroelétrico, c_p é o calor específico do piroelétrico, D_p é a difusividade do piroelétrico, L_p é a espessura do piroelétrico, $\phi(f)$ é a fase do sinal.

Com o método IFP é possível determinar a efusividade térmica de materiais através da equação 2.10. Entretanto, para determinar o referido parâmetro, é imprescindível o conhecimento prévio da constante V_0 . Isso é conseguido calibrando-se a célula com uma substância conhecida, geralmente água e etileno glicol, ou seja, adiciona-se tais substâncias na célula e determina-se o valor da constante V_0 . Em seguida substitui-se estas pela substância a ser analisada e determina-se o parâmetro térmico de efusividade.

As figuras 2.14 e 2.15 mostram uma curva típica da amplitude e da fase do sinal Fotopiroelétrico respectivamente, utilizando o PVDF (9 μ m) como sensor e o ar como amostra (célula em vazio).

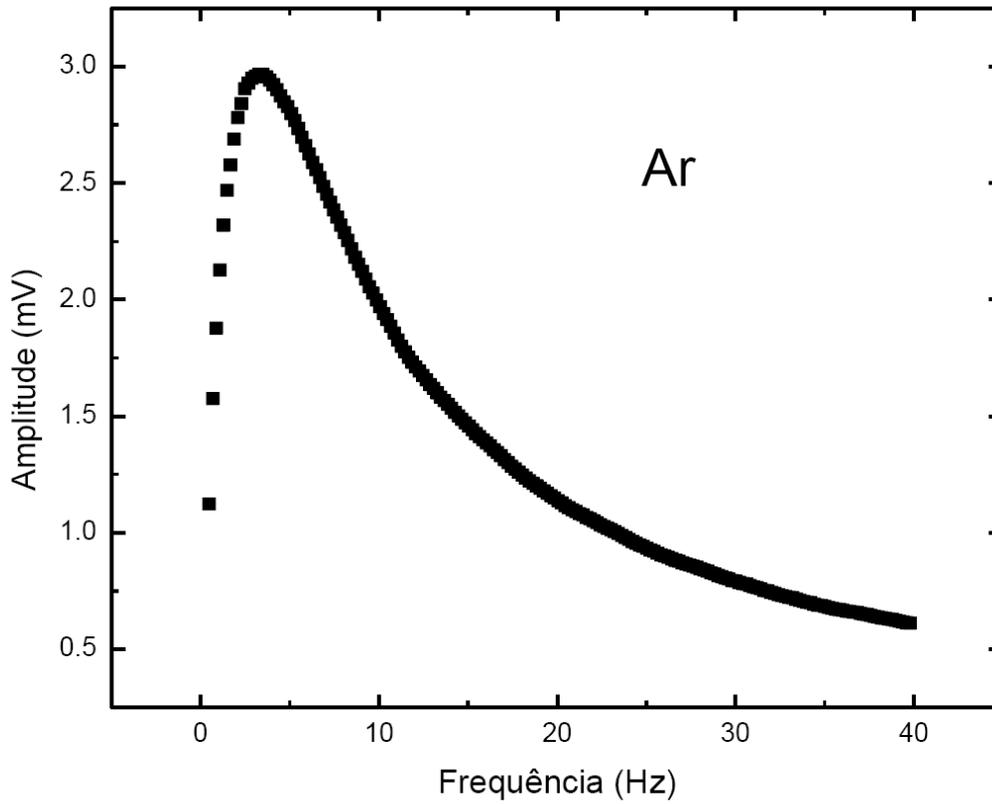


Figura 2. 14- Amplitude do Sinal Fotopiroelétrico do ar em função da frequência

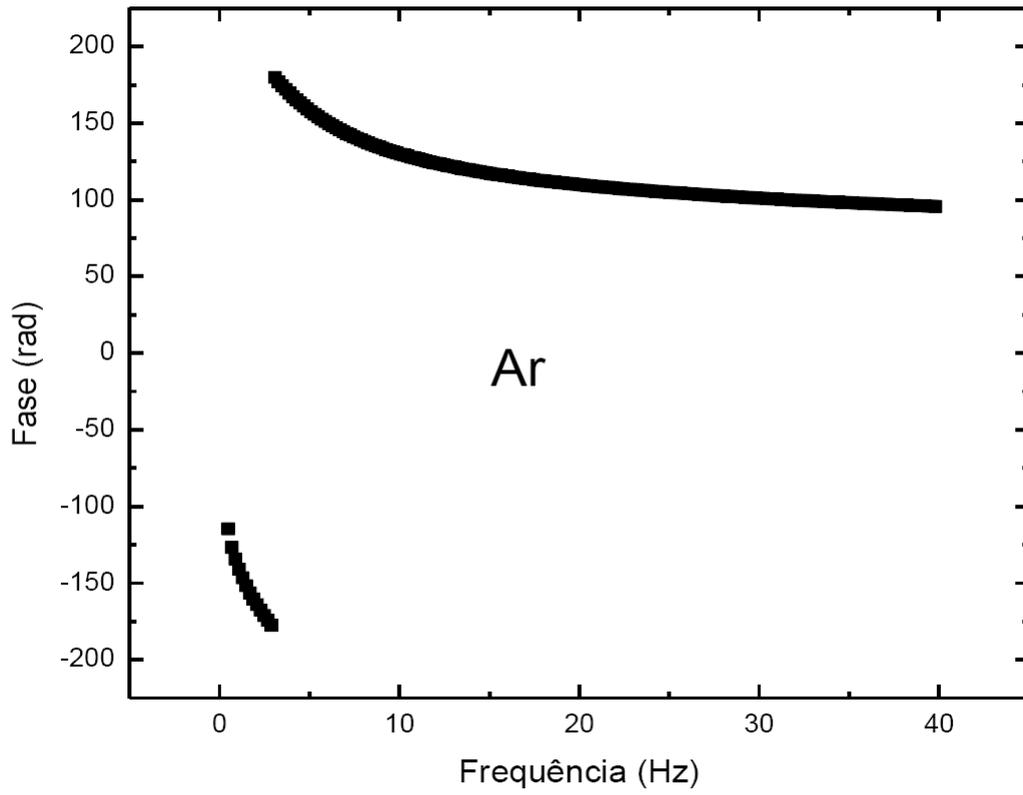


Figura 2. 15 – Fase do Sinal Fototérmico do ar em função da frequência

Capítulo 3 – Configurações Experimentais

3.1 Lente Térmica (LT)

Na configuração de LT alguns parâmetros são determinados tais como os parâmetros m e V , essenciais para a otimização da montagem. Estes parâmetros são fundamentais na equação (2.3). Uma vez otimizada a montagem de LT, será possível então, obter de uma forma precisa às propriedades térmicas.

Por isso é de fundamental importância conhecer o raio do feixe de excitação (w_e) e o raio do feixe de prova (w_p) na posição em que a amostra se encontra. Isto é conseguido por meio de uma varredura da intensidade do laser utilizando um fotodiodo como medidor de potência. Uma íris (em torno de $25\mu\text{m}$) centrada e acoplada no detector sobre um trilho óptico com suporte do tipo “xyz” que ao deslocar o detector determina-se a dependência em Z da intensidade axial para os feixes de excitação e de prova separadamente, sendo a posição onde a intensidade é máxima considerada a cintura (foco) do feixe. Permitindo desta forma, detectar a potência no centro do feixe do laser e captar a variação da intensidade em função da distância.

Por meio da teoria sabe-se que um feixe gaussiano TEM_{00} , tem um perfil de intensidade dado por (SHEN et al., 1992):

$$I(z) = \frac{2P}{\pi w_0^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{w(Z)^2}\right] \quad \text{Equação 3. 1}$$

O raio do feixe na posição Z é dado por:

$$w(Z)^2 = w_0^2 \left(1 + \frac{Z^2}{Z_c^2}\right) \quad \text{Equação 3. 2}$$

sendo P a potência do feixe, Z a posição do detector utilizado para a realização da medida, w_0 é o raio do feixe no ponto de máxima intensidade, isto é, no foco e Z_c o parâmetro confocal do feixe.

A potência no detector pode ser expressa por:

$$P_{\text{det}} = 2\pi \int_0^{\delta} I(r) dr \approx \frac{2P\delta^2}{w(Z)^2} \quad \text{Equação 3.3}$$

para $\delta \ll w^2$, em que δ é o raio do orifício.

Substituindo Z por $(Z-Z_0)$, as equações 3.2 e 3.3 podem ser escritas como:

$$w(Z - Z_c)^2 = w_0^2 \left[1 + \left(\frac{Z - Z_0}{Z_c} \right)^2 \right] \quad \text{Equação 3.4}$$

$$P_{\text{det}} \approx \frac{2P\delta^2}{w(Z - Z_0)^2} \quad \text{Equação 3.5}$$

Substituindo a equação 3.2 em 3.1 a expressão para a potência no detector como função da posição torna-se:

$$P_{\text{det}}(z - z_0) \approx \frac{\frac{2P\delta^2}{w_0^2}}{\left[1 + \left(\frac{Z - Z_0}{Z_c} \right)^2 \right]} \quad \text{Equação 3.6}$$

sendo $\frac{2P\delta^2}{w_0^2}$ uma constante que depende do feixe utilizado no experimento e da área de incidência no detector. O parâmetro Z_0 é a posição do raio do feixe. Um exemplo da variação da intensidade em função da distância é representado pela figura 3.1.

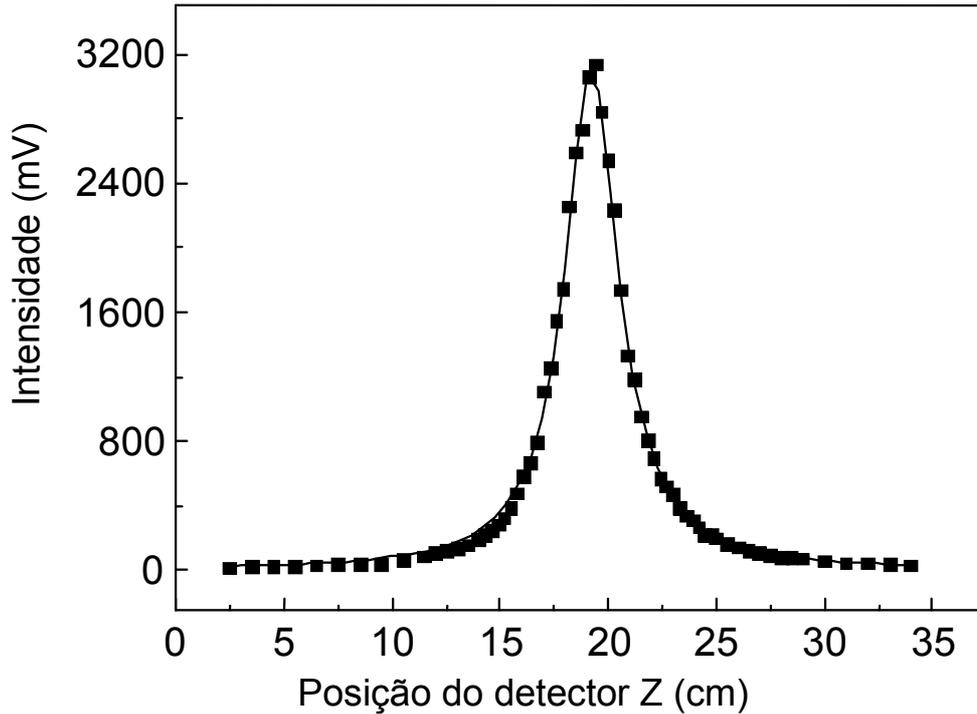


Figura 3. 1 - Variação da intensidade em função da distância para o laser

Ajustando os dados experimentais com a Eq.3.6 o parâmetro confocal (Z_c) e a posição do foco (Z_0) dos feixes lasers utilizados no experimento foram determinados.

Uma vez encontrado Z_c , foi possível obter o valor do raio dos feixes (w_0) e os parâmetros V e m utilizando as equações (3.7) e (3.8). Este procedimento foi realizado para todos os comprimentos de onda utilizados nesta dissertação.

$$Z_c = \frac{\pi w_{0p}^2}{\lambda_p} \quad \text{Equação 3. 7}$$

$$m = (\omega_p / \omega_e)^2 \quad \text{Equação 3. 8}$$

Para as medidas de LT utilizamos a configuração experimental de modo descasado apresentado na figura 3.2. Como feixe de excitação utilizamos um laser de Argônio Ar^+ (Spectra – Physics, Stabilite 2017) que é levado até a amostra depois de passar por duas lentes colimadoras com comprimento focal

de 10cm e 12,5cm (entre as quais está localizado um obturador), por dois espelhos (entre os quais está localizado um polarizador) e por uma lente de foco 17,5cm, sendo então, focalizado na cubeta de quartzo (porta amostra) de espessura de 2mm, presa por um suporte fixo. O laser de prova He-Ne, atinge um espelho e é focalizado na amostra por uma lente de distância focal de 20cm. O alinhamento é feito de maneira que o laser de prova cruze a cintura do feixe do laser de excitação, posição em que se encontra a amostra, com um ângulo de aproximadamente $1,5^\circ$. Ao passar pela amostra o feixe de prova percorre um longo caminho garantindo que apenas o centro do feixe do laser seja detectado.

O sistema de aquisição é constituído por um osciloscópio digital (Tektronix modelo TDS 1002) que envia o sinal para o computador de onde obtemos após um ajuste teórico a difusividade (D) do material e a variação de fase (θ).

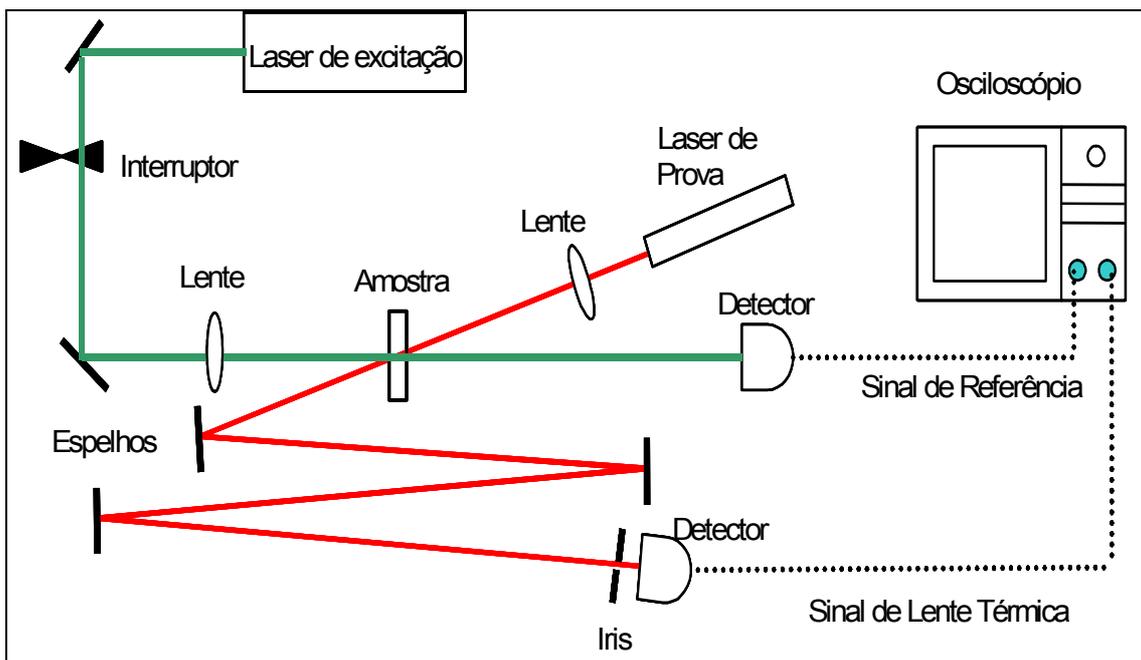


Figura 3. 2- Aparato experimental de LT

3.2 Fotopiroelétrico (IFP)

A figura 3.3 apresenta a configuração experimental IFP que utilizamos no LCFIS para a obtenção da propriedade térmica de efusividade. Esta

configuração pode ser utilizada para aferir a propriedade térmica de amostras sólidas e líquidas.

A configuração adotada empregou como fonte de excitação o laser semiconductor de diodo de 635nm. O feixe, antes de incidir sobre o sensor, passa por um modulador (neste caso pode ser um mecânico - *chopper*)

O sensor utilizado foi o sensor piroelétrico de PVDF com 9 μ m metalizado em cada lado, termicamente fino e opticamente opaco, que após a incidência de um feixe laser modulado o absorve parcialmente. A outra fração do feixe laser incide na amostra termicamente grossa é totalmente absorvida. O calor produzido na amostra provoca ondas térmicas que se propagam na mesma e são detectadas pelo sensor que converte a variação de temperatura em tensão, que é sincronamente detectado por um amplificador seletivo (*lock-in*), por meio do efeito piroelétrico. O computador com o *software* LabView também comanda a aquisição dos dados, isto é, a amplitude e a fase do sinal Fotopiroelétrico em função da freqüência de modulação.

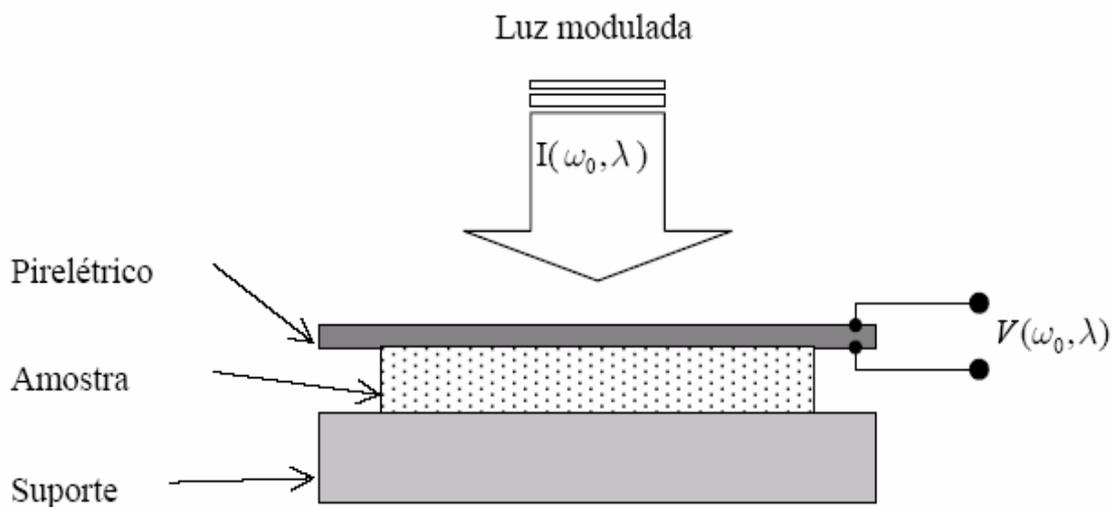


Figura 3. 3- Geometria da configuração IFP

Capítulo 4 – Estudo das propriedades térmicas do Biodiesel

Devido ao crescente interesse na utilização do biodiesel faz-se necessário um método eficaz para a análise da sua qualidade. Qualquer resíduo remanescente do processo de extração poderá induzir mudanças nas propriedades físico-químicas, neste caso, poderão ocasionar falhas em algum componente de injeção de um motor a diesel. Desta forma, uma escolha adequada dos materiais a serem utilizados para a produção do biodiesel torna-se extremamente importante. Uma área de estudos pouco explorada e promissora é a caracterização do biodiesel a partir da obtenção das propriedades térmicas.

As propriedades térmicas revelam uma informação importante nos processos físico-químicos do material e certamente podem ser utilizadas como uma rota adicional para caracterizar o óleo, o biodiesel e até mesmo os componentes que formarão o biodiesel. Neste tipo de caracterização as seguintes propriedades poderão ser determinadas: difusividade térmica (D), efusividade térmica (ε), condutividade térmica (k) e capacidade térmica por unidade de volume (ρc).

Na próxima seção iremos descrever quais amostras de biodiesel que foram analisadas e a configuração experimental utilizada para caracterizá-las ao longo deste trabalho.

4.1 Aparato Experimental utilizado na caracterização

As medidas de LT no modo descasado, como já descrito anteriormente como a mais sensível, foram realizadas para analisar as amostras presentes nesta dissertação. Utilizamos nesta montagem como feixe de excitação o Laser Ar^+ ($\lambda=488nm$) devido a sua maior absorção nesta faixa e como feixe de prova laser He-Ne ($\lambda=632,8nm$). As amostras foram colocadas numa cubeta de quartzo de 2mm, que estava localizada no foco da lente de excitação. Para variarmos a potência do feixe de excitação, um polarizador foi utilizado antes do feixe atingir a cubeta. Para variarmos a intensidade do laser que ao incidir no detector responsável pela transformação do sinal luminoso em elétrico do

sistema de aquisição que por meio do ajuste matemático do sinal utilizando a equação 2.3 obtemos a difusividade térmica (D).

Após a realização das medidas de LT iniciamos as medidas da técnica Fotopiroelétrica para obtermos a propriedade de efusividade. A configuração inversa (IFP) empregando como fonte de excitação o laser de diodo (635nm) (Coherent) e o sensor de calor do tipo PVDF. Estas medidas de efusividade foram realizadas pelo aluno de doutorado em Ciências Naturais Francisco Machado do Laboratório de Ciências Físicas da UENF.

As amostras analisadas nesta dissertação foram biodiesel certificados e não certificados, ácidos graxos ou ésteres presentes no biodiesel, óleos e seus respectivos biodieseis e biodiesel adicionado ao diesel. As amostras foram produzidas por diferentes laboratórios como pode ser visto na tabela 4.1

Tabela 4.1 - Origem das amostras analisadas

Amostras	Tipo de amostras	Laboratório	Responsável
Biodiesel certificado	Babaçu, canola, macaúba e pequi.	Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)	Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda
Biodiesel não certificado	Girassol, nabo, mamona, fritura, soja e dendê	Laboratório de Ciências Químicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)	Prof. Dr. Paulo César Muniz de lacerda Miranda
Ácidos graxos presentes no biodiesel	Ricinoleato, miristato, palmitato, linoleato, oleato, linoleato, estearato e erucato de etila	Laboratório de Ciências Químicas (LCQUI) da UENF	Prof. Dr. Paulo César Muniz de lacerda Miranda
Óleo e seu respectivo biodiesel	Nabo, girassol, fritura, dendê, soja e mamona.	LCQUI da UENF	Prof. Dr. Paulo César Muniz de lacerda Miranda
Biodiesel adicionado ao diesel	Babaçu, canola, macaúba, pequi e sebo.	Escola de química da UFRJ	Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda

Iniciamos o estudo com as amostras certificadas e não certificadas com o objetivo de se verificar diferenças referentes às suas propriedades térmicas. Posteriormente buscamos verificar as propriedades térmicas dos ácidos graxos que compõem o biodiesel, pois em cada tipo de biodiesel ocorre a maior concentração de um determinado tipo de ésteres.

Fizemos a análise de amostras de óleos e seus respectivos biodiesel com o intuito de se verificar a ocorrência de alterações em suas propriedades e utilizar o resultado dos ésteres para compreender o resultado das amostras de biodiesel.

Por fim adicionamos biodiesel em diferentes concentrações no diesel buscando verificar se estas concentrações alteram o valor das propriedades

térmicas e assim buscar uma padronização das amostras para uma possível análise de adição de impurezas.

A tabela 4.2 apresenta os parâmetros m , V obtidos medindo a cintura do feixe de excitação utilizado para cada tipo de amostra, como mencionados anteriormente, necessários para a obtenção da propriedade de difusividade térmica e também para o posicionamento correto da amostra. Os parâmetros variaram devido às distâncias entre as lentes responsáveis por focalizar o feixe laser.

Tabela 4.2 - Parâmetros m e V

Amostras	Comprimento de onda (nm)	m	V	$w_{0e} (x10^{-3})cm$
Certificadas e não certificadas	488	43,68	1,76	3,12
Ésteres	488	37,31	1,94	4,97
Óleos e biodieseis	488	31,49	1,79	3,76
Misturas binárias	488	37,31	1,83	3,5

São de fundamental importância os parâmetros da tabela 4.2, porém para este propósito necessitamos obter previamente os parâmetros Z_c e w_0 que podem ser visualizados por meio da tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros do laser

Laser	$\lambda(nm)$	$Z_c (cm)$	$w_0(10^{-3}cm)$
He-Ne	632,8	5,23	10,27
Ar	488	0,79	3,50
Ar	488	0,91	3,76

4.2 Biodiesel Certificado e Não Certificado

As amostras de biodiesel certificadas analisadas foram: pequi, macaúba, babaçu, canola e escuma, elas foram produzidas e doadas pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) pelo professor Dr. Donato Aranda.

As amostras não certificadas de girassol, nabo, mamona, fritura, soja e dendê foram produzidas no Laboratório de Ciências Químicas (LCQUI) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) pelo professor Dr. Paulo Miranda.

Os resultados do estudo das propriedades térmicas das amostras certificadas de biodiesel encontram-se na tabela 4.4 como também das amostras de biodiesel não certificadas que estão presentes na tabela 4.5.

Tabela 4. 4- Amostras certificadas

Amostras	D (cm²/s)x10⁻³	ε_s (Ws^{1/2}K⁻¹cm⁻²)x10⁻²	K (W/Kcm)x10⁻³	ρc (Jcm⁻³K⁻¹)
Babaçu	112x10 ⁻² ±0,007	5,56±0,02	1,86±0,01	1,66±0,02
Canola	110x10 ⁻² ±0,005	5,40±0,16	1,79±0,06	1,63±0,06
Macaúba	116x10 ⁻² ±0,009	5,21±0,01	1,77±0,01	1,53±0,02
Pequi	120x10 ⁻² ±0,009	5,62±0,05	1,95±0,02	1,62±0,05

Tabela 4. 5- Amostras não certificadas

Amostras	D (cm²/s)x10⁻³	ε_s (Ws^{1/2}K⁻¹cm⁻²)x10⁻²	K (W/Kcm)x10⁻³	ρc (Jcm⁻³K⁻¹)
Girassol	109x10 ⁻² ±0,009	5,34±0,09	1,76±0,04	1,62±0,05
Nabo	106x10 ⁻² ±0,004	6,05±0,05	1,97±0,02	1,86±0,03
Mamona	91x10 ⁻² ±0,005	5,83±0,10	1,76±0,04	1,93±0,05
Fritura	109x10 ⁻² ±0,002	5,39±0,04	1,78±0,01	1,64±0,02
Soja	101x10 ⁻² ±0,002	5,09±0,06	1,61±0,19	1,61±0,02
Dendê	97x10 ⁻² ±0,003	5,23±0,08	1,63±0,03	1,68±0,03

Através do estudo inicial das propriedades térmicas constatamos que as amostras apresentam propriedades térmicas características, e desta forma por meio do estudo dos componentes que constituem o biodiesel poderemos compreender melhor o comportamento das amostras observadas nas tabelas 4.4 e 4.5.

Verificamos também por meio das tabelas que o maior valor de efusividade e condutividade foram da amostra não certificada de biodiesel de nabo, que pode estar relacionada a acidez da amostra. O menor valor de efusividade e condutividade foi o da amostra biodiesel de soja também não certificada, o que pode estar relacionado ao fato de esta amostra obter um maior número de impurezas provenientes do processo de transesterificação como glicerina.

Podemos constatar por meio da figura 4.1 que a amostra de mamona foi a que apresentou menor difusividade térmica e a que apresentou maior

difusividade foi à amostra de pequi, estes resultados podem estar relacionados à viscosidade das amostras.

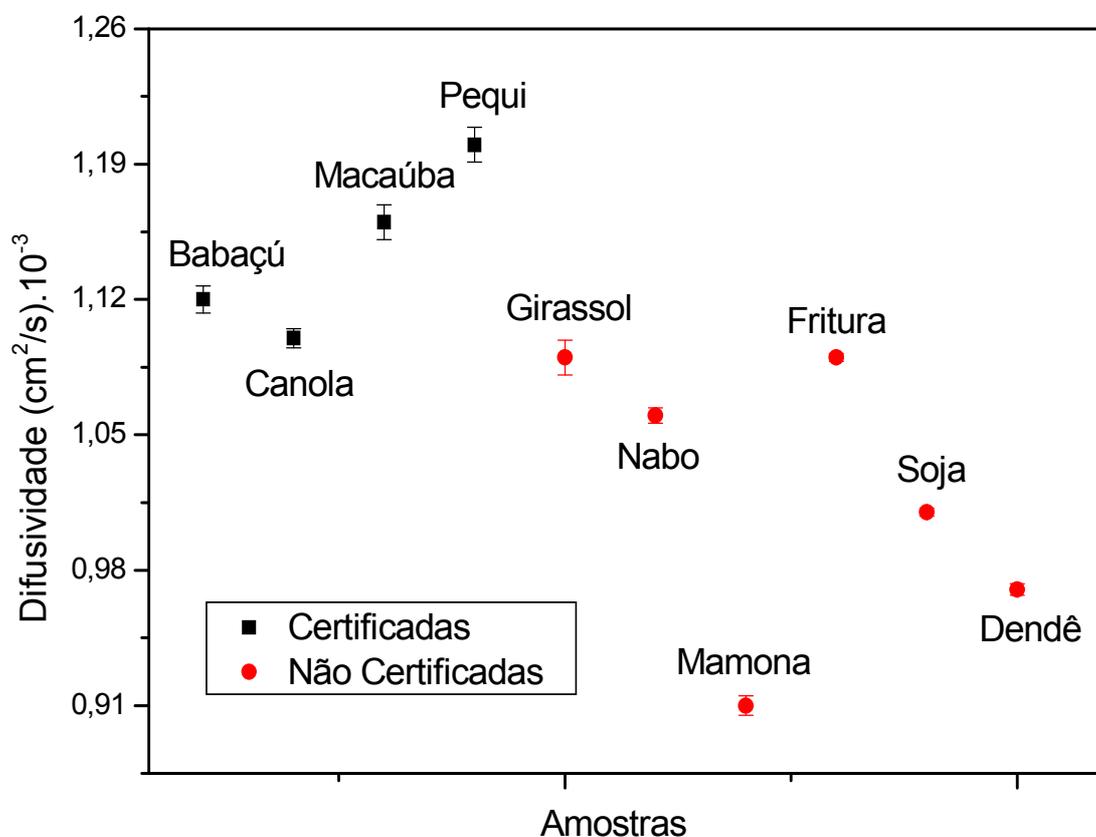


Figura 4. 1- Difusividade de amostras certificadas e não certificadas

4.3 Amostras dos Ácidos Graxos Presentes no Biodiesel

As amostras analisadas foram produzidas pelo LCQUI da UENF em colaboração com o Prof. Dr. Paulo Miranda. Essas amostras são compostos do biodiesel, ou seja, componentes que formarão o biodiesel como produto final. Como o biodiesel é uma mistura complexa de diferentes ésteres ou ácidos graxos, inicialmente as amostras foram produzidas e preparadas em diferentes padrões de alguns destes ésteres graxos mais comuns puros, nominalmente: estearato, oleato, linoleato, linolenato, ricinolenato e palmitato, ambos de etila. Estes ésteres graxos estão presentes nos principais componentes encontrados

em qualquer biodiesel produzido com as oleaginosas descritas anteriormente, algo em torno de 90% (PINTO et al., 2005).

Caracterizamos os padrões de biodiesel através das propriedades térmicas, e desta forma, analisamos a qualidade e grau de pureza destes padrões.

4.3.1 Síntese dos Ésteres de Ácidos Graxos

A síntese foi feita pela aluna de mestrado Juliana Batista Simões do Laboratório de Ciências Químicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense

A partir dos ácidos graxos palmítico, esteárico, oléico, ricinoléico e mirístico foram sintetizados os respectivos ésteres etílicos, o protocolo emprega o ácido graxo, brometo de etila e carbonato de potássio como catalisador em dimetilformamida. Em 53 mL de N,N-dimetilformamida adicionaram-se 18 mmol de ácido graxo, 5 mL de brometo de etila (54,5 mmol) e 3,5 g de carbonato de potássio. Após agitação do meio reacional por 1h a 50 °C adicionaram-se 20 mL de solução de ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹. Extraiu-se o meio com duas porções de 20 mL de hexano e lavou-se a fase orgânica com 20 mL de solução saturada de cloreto de sódio. Após a evaporação dos voláteis, em evaporador rotatório FISATOM, o óleo residual foi purificado por cromatografia em coluna com sílica gel, empregando como eluente acetato de etila 2% (v/v)¹⁵ em hexano. (SIMÕES, 2007)

Os produtos foram purificados em coluna cromatográfica com 2,5cm de diâmetro com 40 g de sílica gel 60 MERCK. As reações e colunas cromatográficas para purificação dos ésteres graxos foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (ccd), sendo utilizadas cromatofolhas de alumínio MERCK com sílica gel 60 GF₂₅₄ como fase estacionária. (SIMÕES, 2007)

Para a determinação das identidades das amostras foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de ionização em chama SHIMADZU modelo 17.

¹⁵ V/V – volume por volume

Os seguintes ésteres graxos foram sintetizados: miristato de etila, palmitato de etila, estearato de etila, oleolato de etila, ricinoleato de etila, estes ésteres podem ser visualizados na figura 4.2. Três ésteres foram comprados para análise espectral, nominalmente, linoleato de etila, linolenato de etila e erucato de etila, estes ésteres são mostrados na figura 4.3.

Além destes padrões puros, duas misturas foram preparadas a partir dos ácidos graxos: estearato de etila: palmitato de etila (4:3) e (1:1).

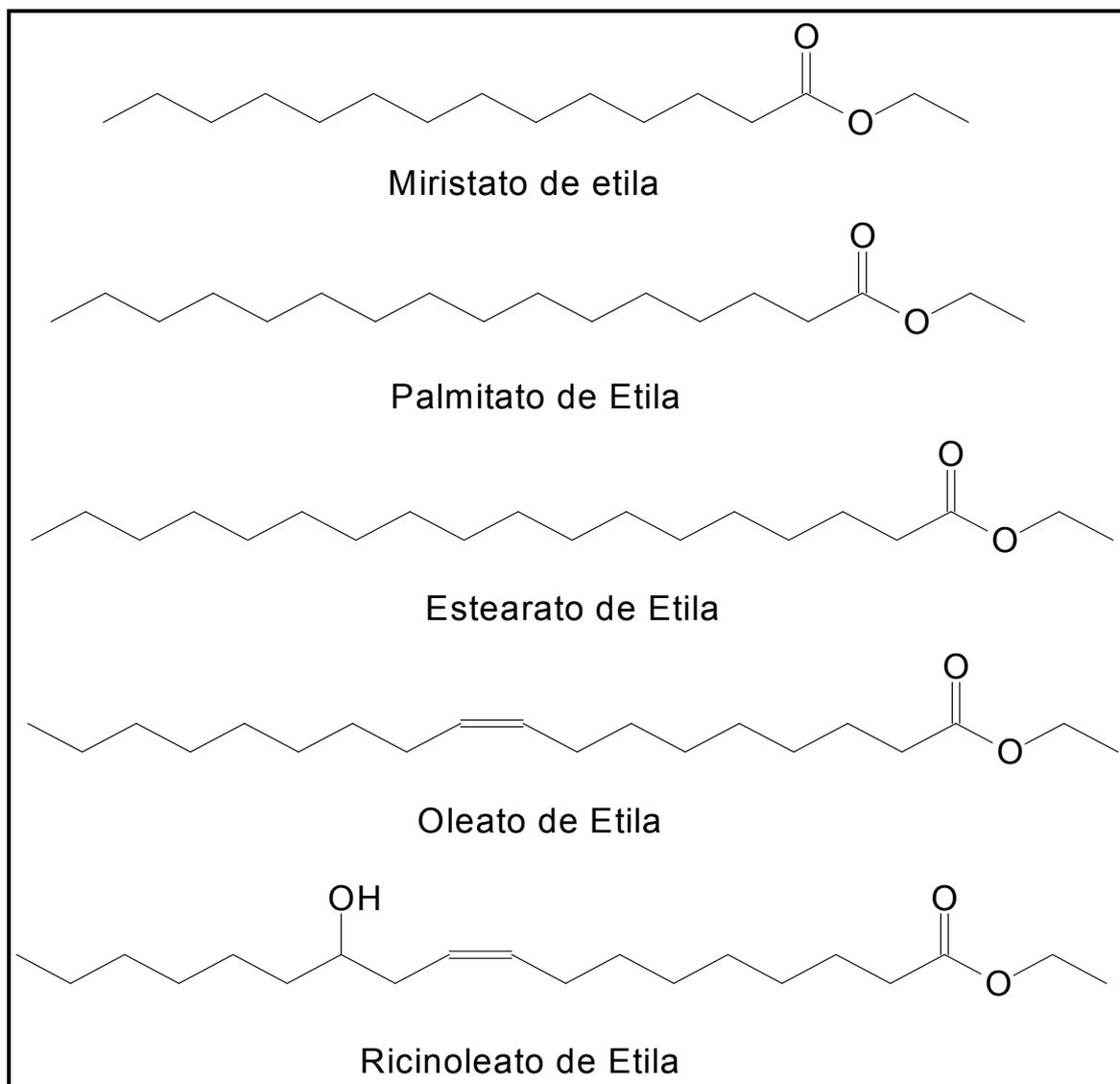


Figura 4. 2- Ésteres sintetizados para análise espectral.

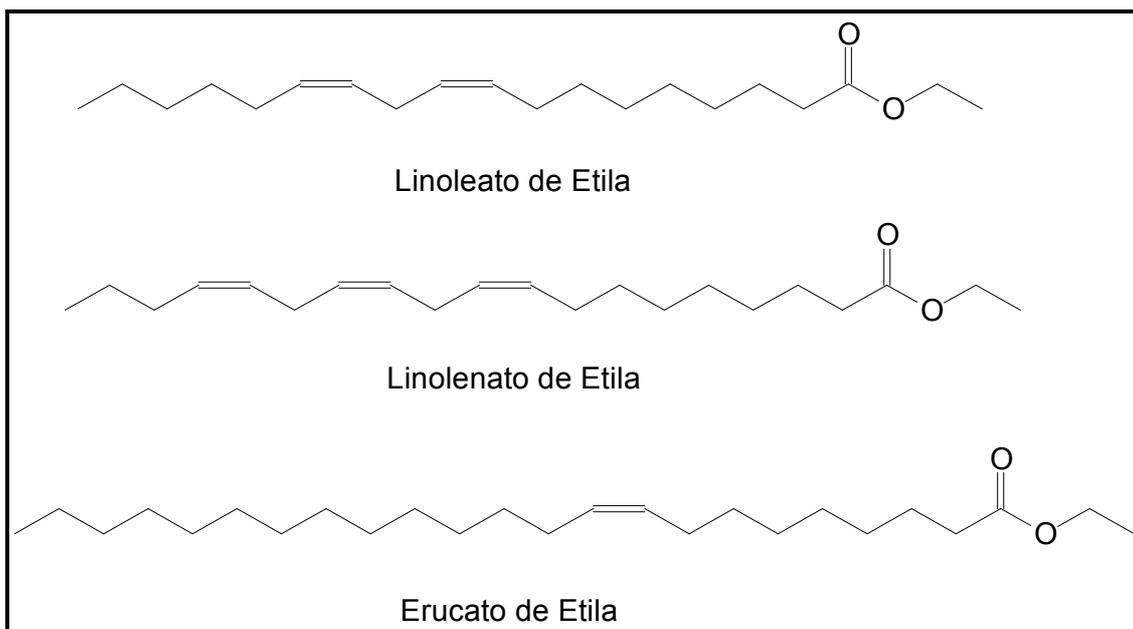


Figura 4. 3– Ésteres graxos etílicos comprados para análise espectral.

Os rendimentos observados em cada reação encontram-se descritos na Tabela 4.6.

Tabela 4. 6– Rendimentos da reação de obtenção dos ésteres etílicos.

Ésteres	Rendimento (%)
Estearato e Palmitato de etila 4:3	86
Estearato e Palmitato de etila 1:1	72
Miristato de etila	80
Estearato de etila	68
Palmitato de etila	65
Oleolato de etila	62
Ricinoleato de etila	57

A síntese dos ésteres etílicos graxos foi realizada em rendimentos variando de razoáveis a bons (57% a 86%) (SIMÕES, 2007).

Na Tabela 4.7, apresenta-se a composição em ácidos graxos ou gordos de alguns óleos vegetais e de algumas gorduras animais (ULLMANN, 1992b; BIODIESEL, 2003). Os ácidos gordos são classificados pelo número de átomos de carbono e pelo número de ligações duplas. Por exemplo, um ácido gordo C18:1, contém 18 átomos de carbono e uma ligação dupla na sua estrutura. Os ácidos gordos podem ser classificados como saturado e insaturado, o primeiro

não têm qualquer ligação dupla enquanto o segundo podem ter uma, duas ou três ligações duplas. Os ácidos gordos livres são responsáveis pela acidez dos óleos e gorduras (ULLMANN, 1992a; ULLMANN, 1992b).

Tabela 4. 7- Composição típica de alguns óleos e gorduras em ácidos gordos

Gordura ou óleo	Composição em ácidos gordos (%)									
	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0	C24:0
Canola	Vest.	Vest.	2-4	1-2	52-66	17-25	8-11	0,5-1	0,5-0,2	0,5
Girassol	Vest.	Vest.	5,5-8	2,5-6,5	14-34	55-73	<0,4	<0,5	0,5-1,0	<0,5
Dendê	Vest.	1-2	41-46	4-6,5	37-42	8-12	<0,5	<0,5	-	-
Soja	Vest.	<0,5	8-12	3-5	18-25	49-57	6-11	<0,5	Vest.	-
Sebo	Vest.	2-4	23-29	20-35	26-45	2-6	<1	<0,5	Vest.	-
Banha	<0,5	<1,5	24-30	12-18	36-52	10-12	<1	<0,5	-	-

Vest.= vestígios

FONTE: ULLMANN, 1992b; BIODIESEL, 2003

A classificação dos ácidos não ocorre apenas pelo grau de saturação, mas também pelo comprimento da cadeia. As cadeias longas são as que têm de 14 a 18 átomos de carbono e podem ser saturados, monoinsaturados ou poliinsaturados. O esteárico é um ácido graxo saturado com 18 carbonos, encontrado principalmente na carne de gado e no sebo de ovelha. O ácido oléico é uma gordura monoinsaturada de 18 carbonos e é o principal componente do azeite de oliva. Outro ácido graxo monoinsaturado e com 16 carbonos é o ácido palmitoleico encontrado quase que exclusivamente nas gorduras animais. Ácidos graxos de cadeias muito longas possuem de 20 a 24 átomos de carbono. Eles tendem a ser altamente insaturados, com quatro, cinco ou seis ligações duplas. Podemos obtê-los a partir de alimentos de origem animal, como carnes de órgãos, gemas de ovos, manteiga e óleos de peixes (ENIG et al., 2008).

Na tabela 4.8 são apresentadas as propriedades térmicas encontradas para cada componente do biodiesel utilizando as técnicas citadas anteriormente.

Tabela 4. 8- Propriedades térmicas dos componentes do biodiesel

Amostras	D (cm²/s)x10⁻³	ε (Ws^{1/2}/cm²K)x10⁻⁴	K (WKcm)x10⁻³	ρc (Jcm⁻³K⁻¹)
Ricinoleato de etila	83x10 ⁻² ±0,002	550 ± 0,033	158x10 ⁻² ±0,002	1,91±0,01
Miristato de etila	93x10 ⁻² ±0,004	479 ± 0,014	146x10 ⁻² ±0,003	1,57±0,01
Palmitato de etilaC	94x10 ⁻² ±0,002	505 ± 0,039	155x10 ⁻² ±0,002	1,65±0,01
Linolenato de etila	95x10 ⁻² ±0,003	520 ± 0,020	160x10 ⁻² ±0,002	1,69±0,01
Oleato de etila	98x10 ⁻² ±0,003	520 ± 0,015	163x10 ⁻² ±0,002	1,66±0,01
Estearato de etila e palmitato de etila 1:1	100x10 ⁻² ±0,004	487 ± 0,007	154x10 ⁻² ±0,003	1,54±0,01
Linoleato de etila	102x10 ⁻² ±0,007	533 ± 0,015	170x10 ⁻² ±0,006	1,67±0,02
Estearato de etila e palmitato de etila 4:3	105x10 ⁻² ±0,005	513 ± 0,015	166x10 ⁻² ±0,004	1,58±0,01
Estearato de etila	105x10 ⁻² ±0,004	482 ± 0,025	156x10 ⁻² ±0,003	1,49±0,01
Erucato de etila	129x10 ⁻² ±0,005	953± 0,025	342x10 ⁻² ±0,007	2,65±0,02

Ao analisarmos as propriedades térmicas dos componentes do biodiesel verificamos através dos resultados da tabela 4.8 que as amostras com maior número de ligações de carbono apresentaram maior difusividade.

Os ésteres com maiores pesos moleculares foram os que apresentaram maior difusividade térmica, ou seja, há uma tendência no aumento da difusividade com o aumento do número de carbonos para os ésteres graxos. Para ésteres com mesmo número de carbonos, mas com diferentes números de ligações duplas entre carbonos (grau de insaturação), nota-se uma tendência do aumento do valor da difusividade térmica com a diminuição do grau de insaturação, exceto para o linoleato de etila, sendo justamente esta a medida com maior erro.

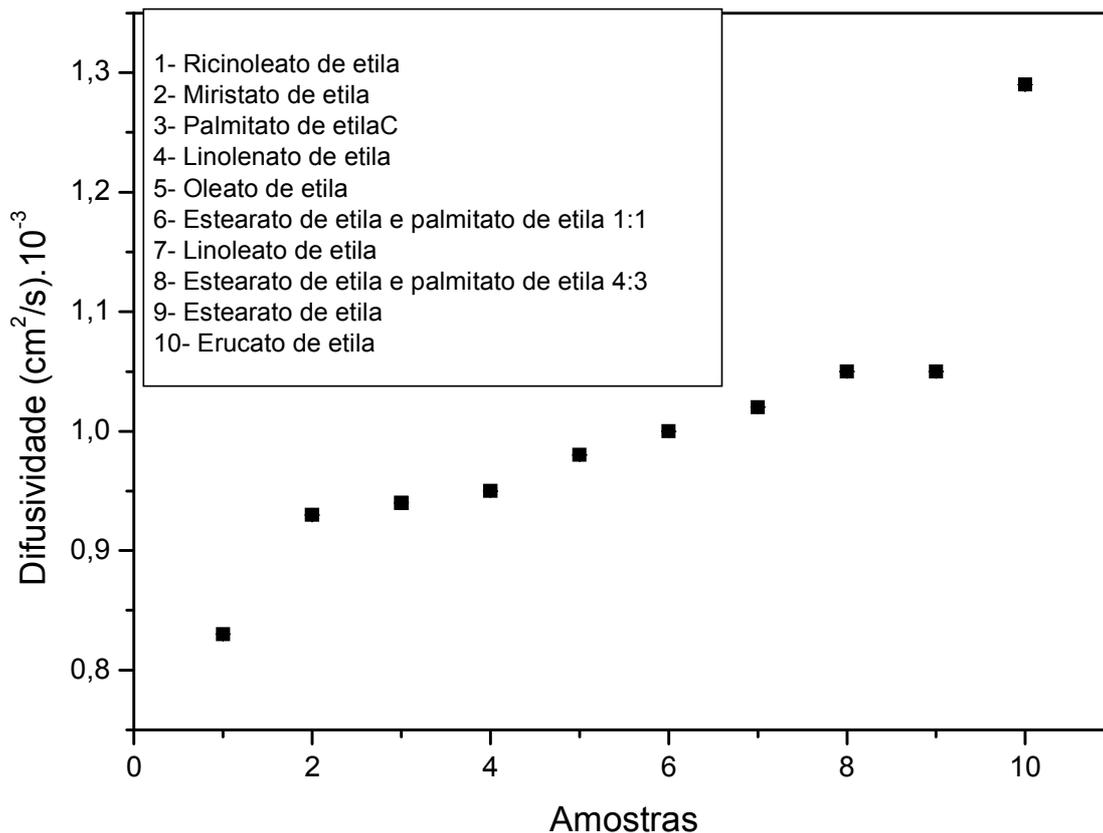


Figura 4. 4- Difusividade térmica das amostras estudadas

Verificamos através da figura 4.4 que as amostras apresentam valores próximos, proporcionando um comportamento quase linear em função da propriedade de difusividade térmica, exceto a amostra erucato de etila que apresenta um valor significativamente maior em suas propriedades térmicas, isto está relacionado ao fato de esta amostra apresentar apenas uma ligação dupla, como também maior número de átomos de carbonos.

Desta forma podemos certificar que esta técnica apresenta uma elevada sensibilidade, pois a propriedade térmica de difusividade sofreu alterações de acordo com o tipo de ligações das amostras analisadas.

4.4 Amostras de óleos e seus respectivos biodieseis

As amostras estudadas de óleo e de biodiesel foram produzidas pelo LCQUI da UENF através do Professor Paulo Miranda. Utilizamos neste estudo amostras de óleo e biodiesel com o objetivo de verificar a relação entre a

propriedade térmica dos biodieseis de girassol, soja, mamona, nabo, fritura e dendê e seus óleos.

O biodiesel é composto por diferentes ésteres graxos provenientes da reação de transesterificação de diversos óleos e gorduras. Assim, a composição do biodiesel dependerá principalmente do óleo ou gordura utilizada. Os óleos são definidos como sendo líquidos a temperatura ambiente, enquanto que, as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas.

Todas as gorduras e óleos, de origem animal ou vegetal, são alguns tipos de combinações dos ácidos graxos saturados, ácidos graxos monoinsaturados, ácidos linoleicos poliinsaturados e ácidos linolênicos. Em geral, gorduras animais como manteiga, banha e sebo, contêm cerca de 40 a 60% de gordura saturada (ENIG et al., 2008).

Um ácido graxo saturado tem formato reto e, por isso, encaixam-se facilmente uns nos outros. Eles são também encontrados nas gorduras animais e nos óleos tropicais. (ENIG et al., 2008)

As gorduras monoinsaturadas têm uma dobra ou curvatura na posição da ligação dupla, de tal forma que elas não se encaixam tão facilmente umas nas outras como as saturadas e, portanto, tendem a ficar líquidas à temperatura ambiente. Assim como as gorduras saturadas, elas são relativamente estáveis. Elas não ficam rançosas facilmente. (ENIG et al., 2008)

Os ácidos graxos poliinsaturados têm dois ou mais pares de ligações duplas. Os ácidos graxos poliinsaturados têm uma dobra ou curvatura na posição da ligação dupla e por isso não se encaixam tão facilmente umas nas outras. (ENIG et al., 2008)

Verificamos através da tabela 4.9 e figura 4.5 que as amostras de óleo apresentam maior valor das propriedades térmicas que o biodiesel. Isto está relacionado ao fato de as amostras de óleo ao se transformar em biodiesel são aquecidas e este aquecimento origina algumas alterações em suas propriedades.

Tabela 4. 9 - Amostras de óleo e seus respectivos biodiesel

Amostras	D (cm²/s)x10⁻³	ε (Ws^{1/2}/cm²K)x10⁻²	K (WKcm)x10⁻³	ρc (Jcm⁻³K⁻¹)
Biodiesel nabo	101x10 ⁻² ±0,003	5,71 ±0,07	1,81±0,03	1,80±0,03
Óleo nabo 3%	107x10 ⁻² ±0,006	6,15 ±0,04	2,01±0,02	1,88±0,03
Óleo nabo 1,3%	104x10 ⁻² ±0,005	5,90 ±0,03	1,90±0,01	1,83±0,02
Biodiesel girassol	111x10 ⁻² ±0,005	5,34 ± 0,09	1,78±0,03	1,61±0,04
Óleo girassol	121x10 ⁻² ±0,01	5,47 ± 0,16	1,90±0,06	1,57±0,07
Biodiesel fritura	112x10 ⁻² ±0,005	5,39 ± 0,04	1,80±0,02	1,61±0,02
Óleo fritura	122x10 ⁻² ±0,01	6,03 ± 0,08	2,10±0,04	1,73±0,05
Biodiesel dendê	96x10 ⁻² ±0,003	5,23 ± 0,08	1,62±0,03	1,69±0,03
Óleo dendê	127x10 ⁻² ±0,004	5,50 ± 0,09	1,96±0,03	1,55±0,03
Biodiesel soja	105x10 ⁻² ±0,005	5,09 ± 0,06	1,65±0,02	1,57±0,03
Óleo soja	111x10 ⁻² ±0,007	5,79 ± 0,06	1,93±0,03	1,74±0,03
Biodiesel mamona	98x10 ⁻² ±0,004	5,83 ± 0,10	1,82±0,04	1,86±0,04
Óleo mamona	100x10 ⁻² ±0,006	6,13 ±0,15	1,94±0,05	1,94±0,07

Os óleos de girassol e soja contêm mais de 50% de ômega-6 (o ácido linoleico) e, com exceção do óleo de soja, apenas quantidades mínimas de ômega-3 (ácido linolênico). Os óleos de girassol, altamente oleico, têm uma composição semelhante ao azeite de oliva, ou seja, altas quantidades de ácido oleico e apenas pequenas quantidades de ácidos graxos poliinsaturados, sendo assim mais estáveis que as variedades tradicionais. O óleo de palma (dendê) é cerca de 50% saturado, com 41% de ácido oleico e cerca de 9% de ácido linoleico (ENIG et al., 2008). Portanto podemos concluir que uma pequena quantidade de ácido linolênico faz com que a sua difusividade térmica seja menor que a do girassol no qual a única diferença é o ácido citado anteriormente.

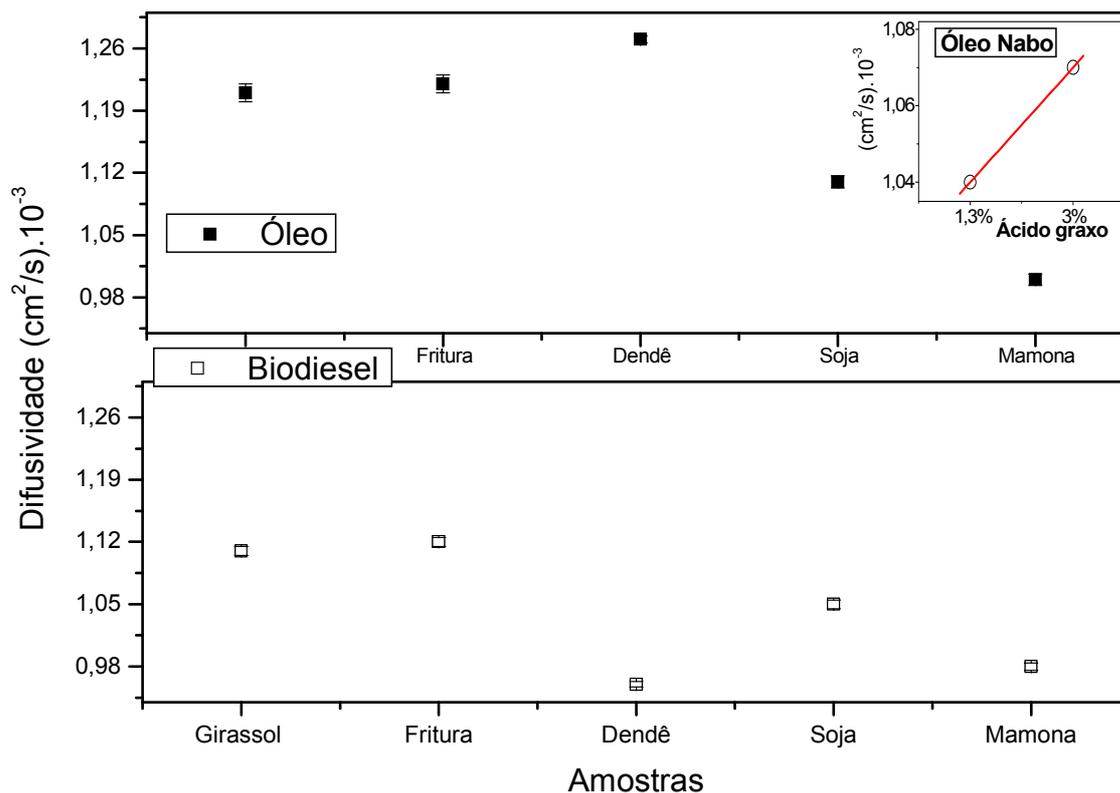


Figura 4. 5- Difusividade Térmica de amostras de óleo e biodiesel

No gráfico inserido na parte superior da figura 4.5, observa-se uma tendência da difusividade térmica do óleo de nabo aumentar com a concentração de ácidos graxos. Infelizmente não foi possível produzir outras amostras com diferentes valores de concentração de ácidos.

Devido à variação da acidez dos óleos recomenda-se que este quando submetido ao processo de produção do biodiesel tenha o teor de ácido graxo livre inferior a 3% para uma reação completa na produção de biodiesel.

4.5 Biodiesel adicionado ao diesel (misturas binárias)

Estudamos cinco tipos de biodiesel certificados e os adicionamos a amostra de diesel com o intuito de verificar o comportamento das propriedades térmicas das amostras. As amostras de biodiesel estudadas foram Babaçú, Canola, Macaúba, Pequi e Sebo Industrial nas concentrações de 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 por cento adicionados a amostra de Diesel padrão.

As amostras de biodiesel certificadas foram doadas pelo Prof. Donato Aranda, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

(UFRJ), porém as misturas foram realizadas no Laboratório de Ciências Físicas da UENF utilizando uma pipeta.

A diferença de propriedades químicas e físicas entre o diesel e o óleo vegetal resulta principalmente da diferença estrutural entre estes dois grupos de substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbono em torno de 14, enquanto os óleos vegetais são triésteres de glicerol com ácidos graxos que contém um número de carbonos variando de 10 a 18 para os tipos de óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional do tipo éster, os óleos vegetais possuem peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel (RAMOS et al., 2000).

A transesterificação de óleos, especificamente com metanol ou etanol, promove a quebra da molécula de triglicerídios, gerando misturas de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como subproduto. O peso molecular desses monoésteres é próximo ao do diesel. A similaridade do peso molecular estende-se às propriedades físico-químicas (RAMOS et al., 2000).

Os resultados do estudo utilizando misturas binárias encontram-se nas tabelas 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 respectivamente.

Tabela 4.10 – Propriedades térmicas do biodiesel de babaçu adicionado ao diesel

BABAÇU	D (cm ² /s)x10 ⁻³	ε (Ws ^{1/2} /cm ² K)x10 ⁻⁴	K (WKcm)x10 ⁻³	ρc (Jcm ⁻³ K ⁻¹)
0	84x10 ⁻² ±0,003	433,00±3,00	1,26±0,01	149x10 ⁻² ±0,002
5	85x10 ⁻² ±0,003	439,00±2,00	1,28±0,01	1,50±0,01
10	87x10 ⁻² ±0,004	445,00±4,00	1,31±0,01	1,51±0,02
20	89x10 ⁻² ±0,003	454,00±5,00	1,36±0,02	1,52±0,03
30	92x10 ⁻² ±0,003	465,00±4,00	1,41±0,01	1,53±0,02
40	95x10 ⁻² ±0,004	474,00±5,00	1,46±0,02	1,54±0,03
50	97x10 ⁻² ±0,003	484,00±3,00	1,51±0,01	1,55±0,02
60	100x10 ⁻² ±0,004	492,00±2,00	1,56±0,01	1,56±0,01
80	106x10 ⁻² ±0,005	513,00±4,00	1,67±0,02	1,57±0,02
100	112x10 ⁻² ±0,007	528,00±4,00	1,77±0,02	1,58±0,03

Tabela 4.11 - Propriedades térmicas do biodiesel de canola adicionado ao diesel

CANOLA	D (cm²/s)x10⁻³	ε (Ws^{1/2}/cm²K)x10⁻⁴	K (WKcm)x10⁻³	ρc (Jcm⁻³K⁻¹)
0	84x10 ⁻² ±0,003	440,00±1,00	1,28 x10 ⁻² ±0,005	1,52±0,01
5	85x10 ⁻² ±0,004	444,00±3,00	1,30±0,01	1,52±0,02
10	87x10 ⁻² ±0,003	448,00±4,00	1,32±0,01	1,52±0,02
20	90x10 ⁻² ±0,004	460,00±2,00	1,38±0,01	1,54±0,02
30	91x10 ⁻² ±0,004	468,00±3,00	1,42±0,01	1,55±0,02
40	95x10 ⁻² ±0,005	477,00±3,00	1,47±0,01	1,55±0,02
50	97x10 ⁻² ±0,005	484,00±3,00	1,50±0,01	1,56±0,02
60	99x10 ⁻² ±0,005	497,00±1,00	1,57±0,01	1,58±0,01
80	104x10 ⁻² ±0,007	517,00±4,00	1,67±0,02	1,60±0,03
100	110x10 ⁻² ±0,005	532,00±6,00	1,76±0,02	1,60±0,03

Tabela 4.12 - Propriedades térmicas do biodiesel de macaúba adicionado ao diesel

MACAÚBA	D (cm²/s)x10⁻³	ε (Ws^{1/2}/cm²K)x10⁻⁴	K (WKcm)x10⁻³	ρc (Jcm⁻³K⁻¹)
0	84x10 ⁻² ±0,003	459,00±8,00	1,33±0,03	1,58±0,04
5	86x10 ⁻² ±0,003	463,00±10,00	1,36±0,03	1,58±0,04
10	86x10 ⁻² ±0,003	465,00±4,00	1,37±0,01	1,58±0,02
20	90x10 ⁻² ±0,004	474,00±20,00	1,42±0,06	1,58±0,08
30	94x10 ⁻² ±0,005	476,00±23,00	1,46±0,07	1,55±0,09
40	97x10 ⁻² ±0,005	487,00±6,00	1,52±0,02	1,56±0,03
50	99x10 ⁻² ±0,004	486,00±3,00	1,53±0,01	1,54±0,02
60	103x10 ⁻² ±0,006	495,00±6,00	1,59±0,02	1,55±0,03
80	108x10 ⁻² ±0,005	508,00±5,00	1,67±0,02	1,54±0,03
100	116x10 ⁻² ±0,009	521,00±11,00	1,77±0,04	1,53±0,05

Tabela 4.13 - Propriedades térmicas do biodiesel de pequi adicionado ao diesel

PEQUI	D (cm ² /s)x10 ⁻³	ε (Ws ^{1/2} /cm ² K)x10 ⁻⁴	K (WKcm)x10 ⁻³	ρc (Jcm ⁻³ K ⁻¹)
0	84x10 ⁻² ±0,003	478,00±3,00	1,39±0,01	1,65±0,02
5	87x10 ⁻² ±0,004	474,00±4,00	1,40±0,02	1,61±0,03
10	90x10 ⁻² ±0,003	487,00±2,00	1,46±0,01	1,63±0,01
20	91x10 ⁻² ±0,004	485,00±1,00	147 x10 ⁻² ±0,006	1,60±0,01
30	96x10 ⁻² ±0,005	494,00±7,00	1,53±0,03	1,60±0,03
40	99x10 ⁻² ±0,004	499,00±3,00	1,57±0,01	1,58±0,02
50	103x10 ⁻² ±0,004	513,00±6,00	1,65±0,02	1,60±0,03
60	106x10 ⁻² ±0,004	521,00±2,00	1,70±0,01	1,60±0,01
80	112x10 ⁻² ±0,005	538,00±6,00	1,80±0,02	1,61±0,03
100	120x10 ⁻² ±0,009	562,00±5,00	1,95±0,02	1,62±0,03

Tabela 4.14 - Propriedades térmicas do biodiesel de sebo industrial adicionado ao diesel

SEBO INDUSTRIAL	D (cm ² /s)x10 ⁻³	ε (Ws ^{1/2} /cm ² K)x10 ⁻⁴	K (WKcm)x10 ⁻³	ρc (Jcm ⁻³ K ⁻¹)
0	84x10 ⁻² ±0,003	464,00±6,00	1,36±0,02	1,60±0,03
5	86x10 ⁻² ±0,004	473,00±5,00	1,39±0,02	1,61±0,04
10	88x10 ⁻² ±0,004	480,00±9,00	1,43±0,03	1,62±0,04
20	93x10 ⁻² ±0,005	493,00±6,00	1,50±0,02	1,62±0,03
30	96x10 ⁻² ±0,005	505,00±1,00	1,57±0,01	1,63±0,02
40	99x10 ⁻² ±0,005	521,00±10,00	1,64x10 ⁻² ±0,004	1,66±0,04
50	103x10 ⁻² ±0,005	537,00±1,00	1,73±0,01	1,67±0,02
60	102x10 ⁻² ±0,003	542,00±6,00	1,73±0,02	1,70±0,03
100	125x10 ⁻² ±0,004	588,00±14,00	2,08±0,05	1,67±0,05

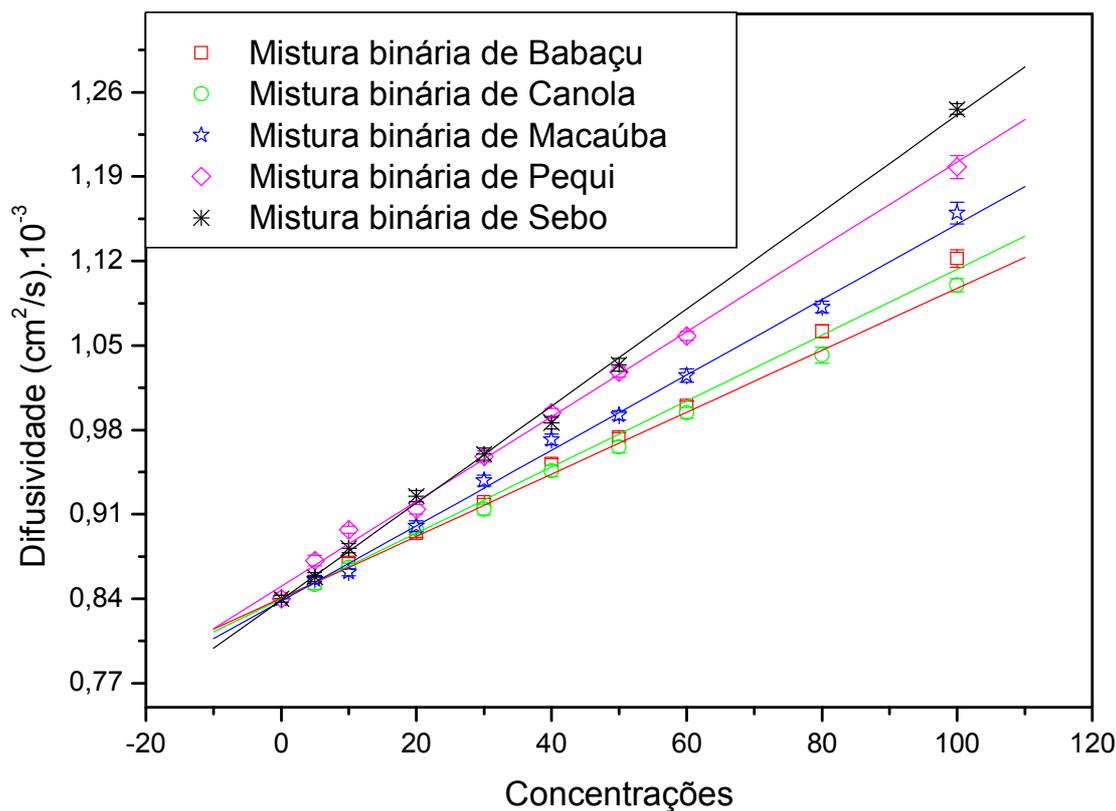


Figura 4.6 - Curva de calibração do biodiesel

Constatamos por meio da figura 4.6 que o biodiesel originário de gordura animal (sebo) apresenta um coeficiente angular da reta maior que as demais amostras originárias de oleaginosas; assim como os valores maiores das propriedades térmicas isto também pode ser verificado analisando as tabelas 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14. Isso nos possibilita relatar que as técnicas utilizadas para este estudo apresentam considerável sensibilidade nos possibilitando distinguir biodiesel animal de vegetal. Isto pode ser mais bem compreendido se considerarmos o fato de o biodiesel de origem vegetal ser proveniente de ésteres insaturados, ou seja, ésteres com duplas ligações como também de triglicerídeos líquidos a temperatura ambiente, enquanto o biodiesel de origem animal ser originário de ésteres saturados, portanto, ésteres sem duplas ligações, e triglicerídeos sólidos a temperatura ambiente.

O que nos possibilita acreditar que este resultado está relacionado ao fato da amostra de sebo, originária tanto de gado e ovelha, ter na sua constituição 50-55% de ácidos graxos saturados, cerca de 40% monoinsaturados e conter

pequenas quantidades de poliinsaturados, geralmente menos de 3% (ENIG et al., 2008).

Capítulo 5 -Conclusões

Através do estudo das propriedades térmicas realizadas nesta dissertação concluímos que a difusividade obtida para os óleos originados de vegetais apresentam valores maiores do que os obtidos para óleos oriundos de resíduos, tais como: fritura, sebo. Este resultado pode estar relacionado com a presença de pequenas moléculas, que poderiam ser resíduos de álcool na estrutura do biodiesel, ou como no caso da fritura, pelo fato de ter passado por um processo de aquecimento anterior, ter ocorrido uma quebra na molécula alterando assim sua composição. Observamos também que as amostras de óleo apresentam maior valor das propriedades térmicas que o biodiesel. Isto está relacionado ao fato de que as amostras de óleo ao se transformar em biodiesel são aquecidas e este aquecimento ocasiona algumas alterações em suas propriedades.

Este estudo também nos possibilitou analisar que as propriedades térmicas dos ésteres etílicos graxos aumentam com o aumento do peso molecular, do número de ligações duplas entre carbonos (grau de insaturação), como também com o número de ligações duplas. Este resultado nos possibilita concluir que as técnicas Fototérmicas de Lente Térmica e de Fotopiroelétrica apresentam sensibilidade para este tipo de estudo.

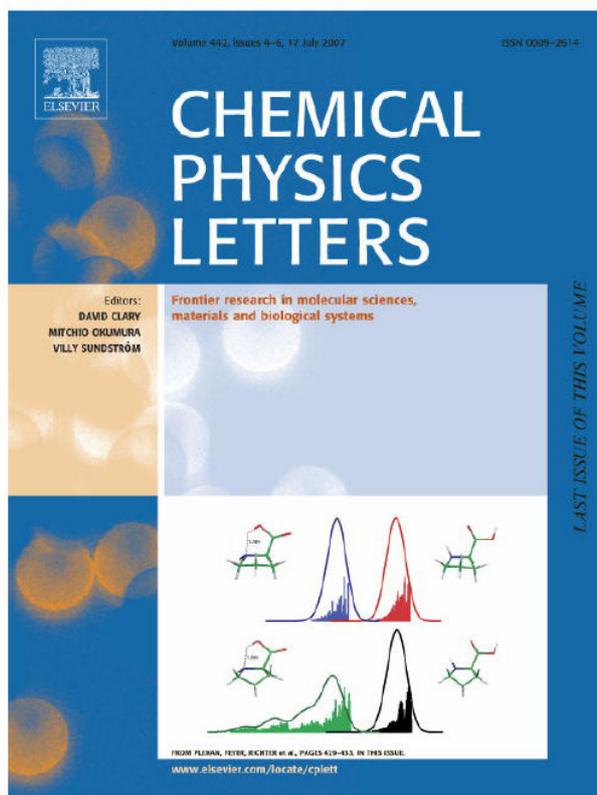
Complementamos a análise dos óleos variando o teor de ácidos graxos neste e observamos que a adição do ácido graxo originou uma tendência ao aumento das propriedades térmicas em função da concentração. Devido à variação da acidez dos óleos recomenda-se que este ao ser submetido ao processo de produção do biodiesel tenha o teor de ácidos graxos livres inferiores a 3% para uma reação completa na produção de biodiesel.

As técnicas empregadas nesta dissertação para estudo de amostras de biodiesel originadas de gordura animal e óleo vegetal apresentaram considerável sensibilidade, nos possibilitando distingui-los de acordo com a origem dos mesmos. Isto pode ser melhor compreendido se considerarmos o fato de o biodiesel de origem vegetal ser proveniente de ésteres insaturados, ou seja, ésteres com duplas ligações, enquanto o biodiesel de origem animal ser originário de ésteres saturados, portanto, ésteres sem duplas ligações.

Através da técnica de Lente Térmica foi possível o estudo da eficiência quântica das amostras de polímeros dopados com diferentes ácidos em diferentes concentrações. Através dos resultados obtidos no artigo em anexo podemos concluir que a eficiência quântica diminui com o aumento da concentração, estando este resultado relacionado ao aumento da agregação dos polímeros. A técnica de Lente Térmica demonstrou ser mais sensível que a Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis) para detectar a agregação destes materiais.

ANEXO I - Artigo

Provided for non-commercial research and educational use only.
Not for reproduction or distribution or commercial use.



This article was originally published in a journal published by Elsevier, and the attached copy is provided by Elsevier for the author's benefit and for the benefit of the author's institution, for non-commercial research and educational use including without limitation use in instruction at your institution, sending it to specific colleagues that you know, and providing a copy to your institution's administrator.

All other uses, reproduction and distribution, including without limitation commercial reprints, selling or licensing copies or access, or posting on open internet sites, your personal or institution's website or repository, are prohibited. For exceptions, permission may be sought for such use through Elsevier's permissions site at:

<http://www.elsevier.com/locate/permissionusematerial>



Evaluation of thermo-optical properties of poly(2-methoxyaniline) solutions

A.A. Andrade ^{a,*}, M.P.P. Castro ^a, A.M. Rocha ^a, H. Vargas ^a, N.M.S. Bastos ^b,
R.A. Giacomini ^b, P.C.M.L. Miranda ^b, C. Jacinto ^c, T. Catunda ^d

^a Laboratório de Ciências Físicas/CCT, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 28013-602 Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil

^b Laboratório de Ciências Químicas/CCT, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 28013-602 Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil

^c Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas – UFAL, 57072-970 Maceió, AL, Brazil

^d Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

Received 23 April 2007; in final form 23 May 2007
Available online 8 June 2007

Abstract

We present results of thermal lens (TL) and photoluminescence on dimethylsulfoxide solutions of poly(2-methoxyaniline) doped with three different inorganic acids. Both thermal diffusivity and fluorescence quantum efficiency (η) values for all polymers are very close regardless the inorganic acid doping. TL results were in agreement with those obtained from photoluminescence studies. The η , for all the polymer solutions, decreased with increasing polymer concentration, indicating that nonradiative processes become significant in higher concentrations. Although polyaniline and poly(2-methoxyaniline) solutions show identical behavior in concentrated solutions, the observed fluorescence quenching for poly(2-methoxyaniline) in diluted samples is higher, indicating its higher aggregation at lower concentrations.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The major interest in study conducting polymers is because they can be used in a variety of application including batteries, sensors, electrochromic devices, capacitors, photoelectrochemical cells, light emitting diodes, controlling of generation and safe dissipation of static electricity, and shielding for electromagnetic radiation [1,2]. Furthermore, conducting polymers are of commercial interest since they present a chromatic variation when their oxidation state is modified. Nevertheless, the low solubility in common organic solvents and fusibility, that are in fact desirable properties of a conducting polymer to be used in the mentioned devices, are major problems of this kind of material. In order to overcome these problems, polyaniline

with different substitutions at position 2 were developed (Fig. 1). Such kind of substitution acts in two ways: first, in generating a distortion in the polymer backbone [3]; and secondly increasing electron localization [4]. These modifications cause reduction in electrical conductivity, increasing the solubility and decreasing the glass transition temperature. Although these substituted polyanilines have smaller electrical conductivity than polyaniline itself, they still have utility as a conducting polymer.

One of the most important properties of a fluorescent optical material is the fluorescence quantum efficiency (η), defined as the ratio between the emitted and absorbed light, therefore it is directly related to thermal loading (generated heat). In this work the two-beam mode-mismatched thermal lens (TL) is used to determine η of poly(2-methoxyaniline) (PoAnis, doped with H₂SO₄, HCl or HClO₄). The concentration quenching effect on η is also studied and the results show that the presence of methoxy substituent improves the tendency to aggregate of this type of polymers

* Corresponding author. Fax.: +55 22 27 26 15 32.
E-mail address: andrade@uenf.br (A.A. Andrade).

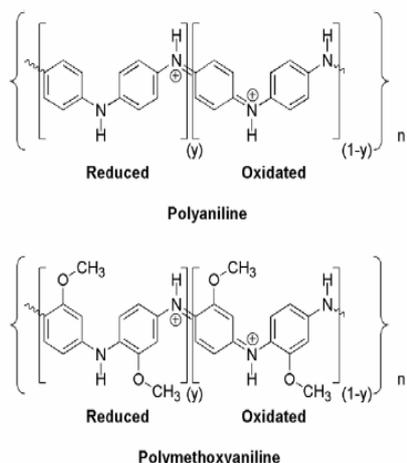


Fig. 1. Structure of polyaniline (PAni) and poly(2-methoxy)aniline (PoAnis).

[5]. In addition, the results obtained in PoAnis are compared with the results obtained by Pilla et al. [6] in polyaniline (PAni). The main difference between these two polymers lies in the presence of a methoxy group at position 2, as showed in Fig. 1. It is known that this modification causes changes in properties such as: polarizability [5] and chain size [7]. Therefore, the objective of this work is to investigate how this variation changes the thermal properties, and the degree of aggregation of these polymers.

2. Experimental

PoAnis was chemically synthesized as described elsewhere [7], undoped with ammonium hydroxide and dried in desiccators at 60 °C with phosphorus pentoxide. Samples of PoAnis were prepared by mixing 5.0–2.0 mL of anhydrous dimethylsulfoxide, DMSO, with (1.0–4.0) mL of a PoAnis solution in the same solvent (0.36 mg mL⁻¹) under constant magnetic stirring. Perchloric acid (HClO₄), sulfuric acid (H₂SO₄) or hydrochloric acid (HCl) were added to obtain doped PoAnis dissolved in DMSO, with concentrations varying from 0.06 to 0.24 mg mL⁻¹ (0.0054–0.0216 wt%) of PoAnis. Optical measurements were accomplished in a 1 mm-quartz cuvette. UV–vis spectra were acquired by a Shimadzu UV1601 equipment, and fluorescence spectra were collected by a quartz light pipe and analysed using a grating spectrometer (Digikrom model DK480) and a GaAs photomultiplier tube (Hamamatsu R 446). Standard lock-in detection techniques were used to improve the signal-to-noise ratio and all spectra were corrected for the system response. Excitation was performed with the 514.5 nm line (5 mW) of an Ar⁺ laser. Emission spectra were also recorded using excitation at 457.9 nm and the average emission wavelength was exactly the same that under excitation at 514.5 nm. This is very important for an accuracy determination of the fluores-

cence quantum efficiency since the TL measurements were carried out at 457.9 nm.

The TL measurements were performed in the dual beam mode-mismatched configuration [8]. The excitation laser used was an Ar⁺ ion laser (Spectra Physics, Stabillite 2017 providing wavelengths from 454.5 to 514.5 nm) at 457.9 nm and the probe beam was a He–Ne laser at 632.8 nm. The samples were placed in a quartz cuvette (optical path $L = 1$ mm) for the characterization of their thermal properties. The TL measurements were recorded in the transient regime, where the parameters θ and t_c were obtained from transient curves through theoretical fit using the TL equation (Eq. (1)) [9–12].

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2]^{\frac{1}{2}} + 1 + 2m + V^2} \right) \right\}^2, \quad (1)$$

where $m = (w_p/w_{ex})^2$, w_p and w_{ex} are, respectively, the probe and excitation beam radii at the sample, $V = z_1/z_c$, z_1 is the distance between the sample and the probe beam waist, $Z_c = \pi w_0^2/\lambda_p$ is the probe beam Rayleigh range, w_0 is the minimum probe beam radius, λ_p is the probe beam wavelength, $I(0)$ is the value of $I(t)$ when the transient time t or the phase shift, θ , is zero. The TL transient signal amplitude is proportional to its phase shift, θ , given by (Eq. (2)) [9–12]:

$$\theta = - \frac{\theta}{PAL_{\text{eff}}} = \left(\frac{1}{K\lambda_p} \frac{dn}{dT} \right) \varphi \quad (2)$$

in which P is the excitation laser power, K is the thermal conductivity, dn/dT is the temperature coefficient of refractive index, A is the optical absorption coefficient at the excitation wavelength, $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-AL})/A$ is the effective length and L is the sample thickness. The fraction of absorbed energy converted into heat is given by $\varphi = 1 - \eta(\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}^{-1})$, where η is the fluorescence quantum efficiency, λ_{ex} is the excitation wavelength, and $\langle \lambda_{\text{em}}^{-1} \rangle$ is the inverse of the average emission wavelength. The TL characteristic signal response time is given by $t_c = w_{\text{ex}}^2/4D$, where w_{ex} is the excitation laser beam radius at the sample and $D = K/\rho c$ is the thermal diffusivity, ρ the density and c is the specific heat. Details of experimental procedure can be found elsewhere [8–10].

3. Results and discussion

The absorption spectrum of doped and undoped samples is showed in Fig. 2a. The undoped sample has two absorption maxima. One at about 600 nm, which is attributed to a charge-transfer, excitation-like, intra-chain transition (an excitonic transition among levels of benzenoid and quinoid rings of the polymer). The second, lower than 400 nm, has been credited to the π - π^* transition [13,14]. For doped polymers the absorption spectra present two bands with maximum at ≈ 430 nm and ≈ 810 nm, which were assigned to polaronic bands [15,16]. Also in this fig-

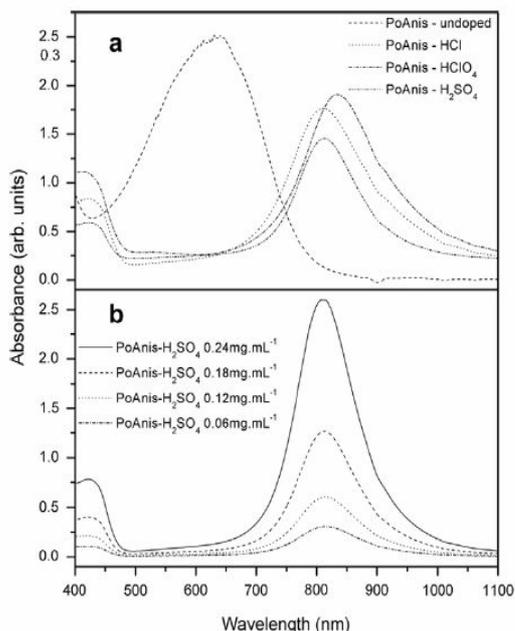


Fig. 2. (a) Absorbance spectra of DMSO solutions of undoped PoAnis, and DMSO solutions of hydrochloric acid (HCl), sulfuric acid (H_2SO_4) and perchloric acid (HClO_4) doped PoAnis. (b) Absorbance spectra of H_2SO_4 doped PoAnis solutions in DMSO with 0.06, 0.12, 0.18 and 0.24 mg mL^{-1} .

ure, we observed a small shift between the doped samples (c.a. 23.0 nm, 811.5 nm for PoAnis doped with HCl, 820.0 nm for PoAnis doped with H_2SO_4 and 834.5 nm for PoAnis doped with HClO_4) that may be attributed to the different extent of protonation by distinct employed acids [17,18]. All acids are strong but perchloric acid has a higher acid strength than sulfuric acid. The later acid in turn has a higher acidity than hydrochloric acid [18]. The extent of polymer protonation causes a lattice distortion of the polymer to form a polaronic lattice structure [19]. The observed shift is assigned to variation of the relative energy of the electronic energy levels caused by different changes in the chain configuration. Using a stronger acid doping there will be a larger lattice distortion, causing a greater red shift.

A second reason for the observed shift is because charge compensation must be provided after protonation by insertion of anions. Perchlorate and sulfate anions have also different sizes comparing with chloride, and this may cause a further distortion in polymer chains affecting the relative energy of the electronic levels [20].

Fig. 2b depicts the UV–vis absorption spectra of H_2SO_4 doped PoAnis solutions at different concentrations. There is no evident band shift in this range of concentrations. PoAnis solutions doped with perchloric and hydrochloric acids follow the same curve trend. Consequently, at a first glance, one could assume that the extent of polymer aggregation is not varying considerably within the range of concentrations [6,21,22].

A typical TL transient signal for the PoAnis solution doped with H_2SO_4 is shown in Fig. 3. The solid curve represents the fit curve obtained from Eq. (1), which provides θ and t_c values, where $m = 72.2$ and $V = 2.4$ were used as fixed parameters. Using the obtained t_c values in the relation $t_c = w_{\text{ex}}^2/4D$, in each case jointly with the $w_{\text{ex}} = 3.12 \times 10^{-3} \text{ cm}$ value used in the experiment, we obtained D values of $(1.04 \pm 0.04) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for PoAnis–HCl, $(1.06 \pm 0.04) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for PoAnis– HClO_4 , and $(1.10 \pm 0.04) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for PoAnis– H_2SO_4 . These values are in agreement with the value obtained for the solvent, DMSO, $D = (1.05 \pm 0.03) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [6]. These results suggest that the thermal diffusivity is practically independent of the PoAnis concentration and the inorganic acid.

In order to determine the luminescence quantum efficiency, η , we measured the parameter Θ for each sample and compared the experimental data for the PoAnis (doped with H_2SO_4 , HClO_4 , and HCl) with those obtained for the DMSO solvent, $\varphi \approx 1$, since it presents negligible luminescence. As solutions were sufficiently diluted, we also assumed that their physical properties (namely dn/dT and K) are similar to the values of the DMSO solvent. Therefore, comparing the data from a doped sample (Θ_{PoAnis}) with the reference sample (Θ_{DMSO}), we can obtain the parameter φ as follows (Eq. (3)) [8]:

$$\frac{\Theta_{\text{PoAnis}}}{\Theta_{\text{DMSO}}} = \varphi_{\text{PoAnis}} = 1 - \eta [\lambda_{\text{exc}} \langle \lambda_{\text{em}}^{-1} \rangle] \quad (3)$$

Therefore, using $K = 0.226 \times 10^{-2} \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $dn/dT = -4.3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ of the DMSO [6], $\Theta_{\text{DMSO}} = (\lambda_{\text{p}}K)^{-1} dn/dT = 3007.2 \text{ W}^{-1}$ was obtained. Now, Considering $\langle \lambda_{\text{em}}^{-1} \rangle = 1.605 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$, and Θ values of pure PoAnis, and those of PoAnis–HCl, PoAnis– H_2SO_4 , and PoAnis– HClO_4 that were obtained for each concentration,

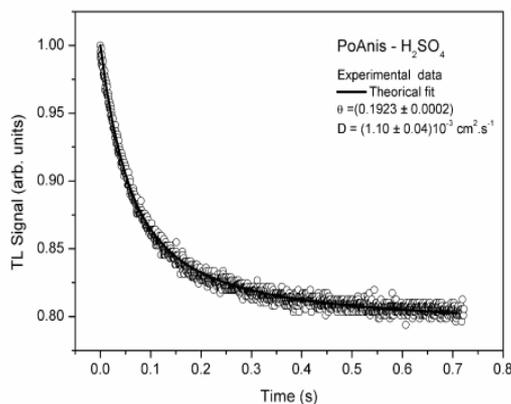


Fig. 3. Transient thermal lens signal for H_2SO_4 doped PoAnis (0.06 mg mL^{-1}) with $P = 0.56 \text{ mW}$ at $\lambda_{\text{ex}} = 457.9 \text{ nm}$. The solid line indicates the fitting where $\theta = (0.1923 \pm 0.0002)$ and $t_c = (2.21 \pm 0.08) \text{ ms}$ were obtained. For this transient the parameters fixed were $m = 72.2$ and $V = 2.4$.

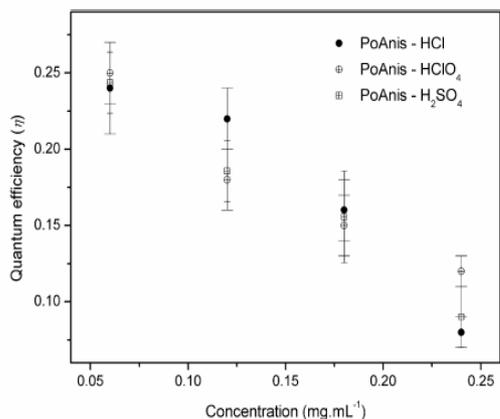


Fig. 4. Observed fluorescence quantum efficiency η of HCl, H₂SO₄ and HClO₄ doped PoAnis in DMSO solutions with 0.06, 0.12, 0.18 and 0.24 mg mL⁻¹. The measurements were made with $\lambda_{\text{ex}} = 457.9$ nm excitation.

the fluorescence quantum efficiency, η , as a function of the concentration was obtained, and the results are depicted in Fig. 4. In all cases the fluorescence quantum efficiency decreases with concentration, indicating that nonradiative processes become significant at higher concentrations. In fact, η decreases from 0.24 to 0.09 for PoAnis–H₂SO₄, from 0.25 to 0.12 for PoAnis–HClO₄, and from 0.24 to 0.08 for PoAnis–HCl. Pilla et al. [6] reported previously, that for polyaniline polymer (PAni), which has a similar structure of the present samples, η varies from 0.48 to 0.09 within the same concentration range. The smaller value of fluorescence quantum yield at lower concentration in our case ($\eta \approx 0.25$) suggests that PoAnis has a higher degree of

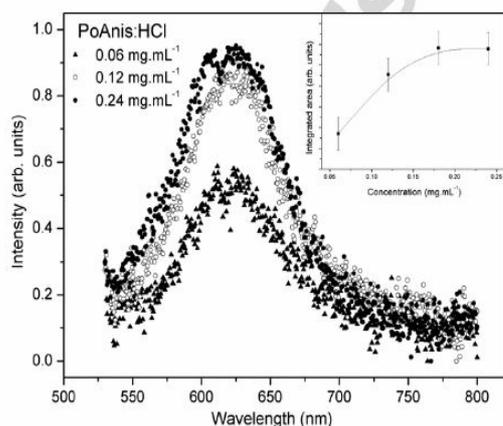


Fig. 5. Fluorescence spectra of HCl doped PoAnis solutions in DMSO with 0.06, 0.12, and 0.24 mg mL⁻¹. The measurements were made under 514.5 nm excitation. The insert shows the integrated area of fluorescence spectra for HCl doped PoAnis solutions in DMSO with 0.06, 0.12, 0.18 and 0.24 mg mL⁻¹. The solid line is only a guide to the eyes.

aggregation at lower concentrations than polyaniline does. Conversely, these two polymers show the same level of aggregation at higher concentrations.

The main difference between these two polymers lies in the presence of a methoxy group at position 2 (Fig. 1). It is known that this modification causes a distortion at polymer backbone, an improvement of polarizability [5] and a reduction in the chain size [7]. Due to changes in these properties PoAnis are more able to aggregate than polyaniline (PAni). A similar behavior was also observed in other types of conducting polymers [5,22,23].

The luminescence spectra and the integrated area of fluorescence spectra for HCl doped PoAnis solutions in DMSO with 0.06, 0.12, 0.18 and 0.24 mg mL⁻¹ are showed in Fig. 5. The measurements was made under visible excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 514.5$ nm), and present average wavelength of emission ($\lambda_{\text{em}} = 620$ nm). We observed similar behavior in all cases: increasing of the doped PoAnis concentration generates a saturation of fluorescence intensity.

4. Conclusion

In summary, we have used thermal lens technique to study thermal-optical properties of poly(2-methoxyaniline) (PoAnis) solutions in dimethylsulfoxide at different concentrations. We have determined the thermal diffusivity and the fluorescence quantum efficiency of PoAnis samples doped with HClO₄, H₂SO₄ and HCl. Our results show that the thermal diffusivity of PoAnis solutions is almost independent of the polymer concentration as well as the nature of the acid used. The observed fluorescence quantum yield quenching at lower concentrations is more prominent than that found in polyaniline [6], although both polymers (PAni and PoAnis) present identical fluorescence quantum yield at higher concentrations. This suggests that PoAnis has a greater degree of aggregation at lower concentrations than PAni does. Our results also show that thermal lens technique is more sensitive than UV–vis absorption to detect aggregation of these materials.

Acknowledgements

This work has received financial support from the Brazilian National Council (CNPq): CT-Energia Grant 550.182/2005-5, Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

References

- [1] B.J. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54 (2003) 141.
- [2] A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 135.
- [3] Y. Wei, W.W. Focke, G.E. Wnek, A. Ray, A.G. Macdiarmid, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 495.
- [4] A. Raghunathan, P.K. Kahol, B.J. McCormick, *Solid State Commun.* 108 (1998) 817.

- [5] O. Narwark, A. Gerhard, S.C.J. Meskers, S. Brocke, E. Thorn-Csanyi, H. Bassler, *Chem. Phys.* 294 (2003) 17.
- [6] V. Pilla, T. Catunda, D.T. Balogh, R.M. Faria, S.C. Zilio, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 40 (2002) 1949.
- [7] W.A. Gazotti, M.A. DePaoli, *Synth. Met.* 80 (1996) 263.
- [8] M.L. Baesso, J. Shen, R.D. Snook, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 3732.
- [9] A.A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger, A.C. Hernandez, M.L. Baesso, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 255.
- [10] M.L. Baesso et al., *Phys. Rev. B* 57 (1998) 10545.
- [11] J. Shen, R.D. Lowe, R.D. Snook, *Chem. Phys.* 165 (1992) 385.
- [12] M.L. Baesso, J. Shen, R.D. Snook, *Chem. Phys. Lett.* 197 (1992) 255.
- [13] S. Folch, A. Gruger, A. Regis, P. Colomban, *Synth. Met.* 81 (1996) 221.
- [14] R.P. McCall et al., *Phys. Rev. B* 41 (1990) 5202.
- [15] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 277.
- [16] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Met.* 32 (1989) 263.
- [17] I. KulszewiczBajer, I. Wielgus, A. Pron, P. Rannou, *Macromolecules* 30 (1997) 7091.
- [18] W.N. White, T. Vogelmann, M. Morse, H.S. White, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 162.
- [19] W.S. Huang, A.G. Macdiarmid, *Polymer* 34 (1993) 1833.
- [20] M.P.T. Sotomayor, M.A. DePaoli, W.A. Oliveira, *Anal. Chim. Acta* 353 (1997) 275.
- [21] T.Q. Nguyen, I.B. Martini, J. Liu, B.J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 237.
- [22] P. Wang, C.J. Collison, L.J. Rothberg, *J. Photochem. Photobiol. A* 144 (2001) 63.
- [23] T. Huser, M. Yan, L.J. Rothberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 97 (2000) 11187.

Author's personal copy

ANEXO II – Especificação do Biodiesel (RESOLUÇÃO, 2008)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

FONTE: RESOLUÇÃO, 2008

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.

- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
- a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
 - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
 - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

Capítulo 6 - Referências

- ABIOVE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. Seminário Biodiesel no Rio Grande do Sul. In: SEMINÁRIO BIODIESEL NO RIO GRANDE DO SUL, Canoas: Refap, 30, maio 2005. Anais... v.1, p. 1-12.
- AGARWAL, A. K. E DAS, L. M., J. Eng. Gás Turb. Power-T. ASME, 123, 440, 2001.
- ALMOND, D. P. and PATEL, P. M., (1996) *Photothermal Science and Techniques*, editora Chapman & Hall, 1-5, 63-98.
- ANDRADE, A.A.; CASTRO, M.P.P.; ROCHA, A.M.; VARGAS, H.; BASTOS, N.M.S.; GIACOMINI, R.A.; MIRANDA, P.C.M.L; JACINTO, C.; CATUNDA, T. (2007), Evaluation of thermo-optical properties of poly (2-methoxyaniline) solutions publicado na revista *Chemical Physics Letters*.
- ARANDA, D., Biodiesel: Matéria-Prima, Tecnologias e Especificações”, apresentação, em PDF, na FIESP, São Paulo, SP, informações cedidas em maio 2005.
- ARANDA, D.; Palestra proferida na II Conferência BiodieselBR (2008) intitulada *Processo de Produção de Biodiesel: do Tratamento da Matéria-Prima ao uso de Catalisadores e Aditivos*, no Rio de Janeiro.
- BAESSO, M. L., SHEN, J., SNOOK, R.D., *Chem. Phys. Lett.* 197 (1992), 255
- BAESSO, M. L., SHEN, J., SNOOK, R.D., *J. Appl. Phys.* 75 (1994), 3732.
- BENEDETTI, O., PLÁ J. A., RATHMANN R. e PADULA A. D. - Uma proposta de modelo para avaliar a viabilidade do Biodiesel no Brasil *Teoria e Evidência Econômica*, Passo Fundo v. 14 Ed. Especial p. 81-107 2006.
- BIALKOWSKI, S. E.; *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*; John Wiley; New York ,1996.
- BIODIESEL, consultado em agosto de 2003, disponível em: www.ec.gc.ca/transport/publications/biodiesel/biodiesel4.htm,
- CAVALCANTE, E., Palestra intitulada: Biodiesel: Qualidade assegurada, estocagem e problemas associados, ministrada na Conferência da Biodieselbr em 30 de maio de 2008, Rio de Janeiro.

- CHIRTOC, M. and MIHAILESCU, G., Physical Review B 40 (14) November 1989.
- CONTRIBUIÇÃO DO BRASIL PARA EVITAR A MUDANÇA DO CLIMA, Dos Ministérios de das Relações Exteriores, da Ciência e Tecnologia, do Meio Ambiente, de Minas e Energia, do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, 2007.
- DADARLAT, D; CHIRTOC, M.; NEMATU C.; CÂNDEA, R. M.; BICANIC, D.; PHYS. Stat. Sol. (a) 121, K 231 (1990)
- DADARLAT, D.; VISSER, H.; BICANIC, D.; Meas. Sci. Technol. 6 (1995) 1215-1219
- DE FREITAS, R. C., Texto: Um novo combustível. Revista BiodieselBR , ano 1 nº 5, Junho/Julho , 2008.
- DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; LÓPEZ, F. J.; MITTELBAACH, M.; *Energy Fuels*, 18, 77, 2004.
- DOS SANTOS, M. A., INSERÇÃO DO BIODIESEL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA: ASPECTOS TÉCNICOS E AMBIENTAIS RELACIONADOS AO SEU USO EM MOTORES DE COMBUSTÃO, Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia (EP/FEA/IEE/IF) da UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO , 2007
- DOVICH, N. J.; CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 1987, 17, 357.
- ENIG, M., FALLON, S., Tradução: MELO, O.; [*The Truth About Saturated Fat, 2002*], disponível em www.melnex.net acessado em 2008.
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2927, 1999.
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A.; *Energy Fuels*, 16, 443, 2002.
- FRANKO, M. e TRAN, C. D.; Rev. Sci. Inst. 1996, 67, 1.
- FREEDMAN, B. e BAGBY, M. O. Predicting Cetane Numbers of n-Alcohols and Methyl Esters from Their Physical Properties. Journal of the American Oil Chemists Society. v. 67, p. 565-571. 1990
- FURTADO, N., Palestra intitulada: Programa Rio Biodiesel, ministrada na Conferência da Biodieselbr em 30 de maio de 2008, Rio de Janeiro.
- GELLER, D. P. e GOODRUM, J. W. Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity. *Fuel*, v.83, p.2351-236, 2004.

- GONZÁLEZ, E. M C., Selección de materiales em la concepción arquitectónica bioclimática. *Estúdios de Arquitetura Bioclimática, México, Anuário 2002, v.IV, p. 117-134, 2002.*
- GORDON, J. P.; LEITE, R. C. C.; MOORE, R. S.; PORTO, S. P. S.; WHINNERY, J. R.; *Bull. Am. Phys. Soc. 1964, 9, 501.*
- GORDON, J. P.; LEITE, R. C. C.; MOORE, R. S.; PORTO, S. P. S.; WHINNERY, J. R.; "Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples." *J. Appl. Phys. 1965, 36, 3.*
- GRABOSKI, M S. e MCCORMICK, R. L., "*Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines*". *Progress in Energy and Combustion Science, 24, 125-164, 1998.*
- GUIMARÃES, A. O., 2004, *Estudos Espectroscópicos e Caracterização Térmica de Materiais por Técnicas Fototérmicas*, dissertação da Universidade Estadual de Campinas.
- HE, Q.; VYAS, R.; GUPTA, R.; *APPL. OPT. 1997, 36, 7046.*
- HERRERA, C. G.; *Grasas y Aceites, 46, 121, 1995.*
- HOLANDA, A.; *Biodiesel e Inclusão Social. Brasília, DF: Câmara dos Deputados - Coordenação de Publicações, 2004. 200 p. (Cadernos Altos Estudos).*
- HU, C. e WHINNERY, J. R.; *Appl. Opt. 1973, 12, 72.*
- INGLE, J. D., and CROUCH, S. R. (1988). *Spectrochemical Analysis*
- IPCC - PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE MUDANÇA DO CLIMA; BARKER, T.; BASHMAKOV, I.; BERNSTEIN, L.; BOGNER, J.; BOSCH, P.; DAVE, R.; DAVIDSON, O.; FISHER, B.; GRUBB, M.; GUPTA, S.; HALSNAES, K.; HEIJ, B.; RIBEIRO, S. K.; KOBAYASHI, S.; LEVINE, M.; MARTINO, D.; CERUTTI, O. M.; METZ, B.; MEYER, L.; NABUURS, G. ; NAJAM, A.; NAKICENOVIC, N.; ROGNER, H. H.; ROY, J.; SATHAYE, J.; SCHOCK, R.; SHUKLA, P.; SIMS, R.; SMITH, P.; SWART, R.; TIRPAK, D.; URGE-VORSATZ, D.; DADI, Z.. Tradução do inglês: RIBEIRO, A. A. *Mudança do Clima 2007: Mitigação da Mudança do Clima: Contribuição do Grupo de Trabalho III ao Quarto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima aprovado na 9ª Sessão do*

- Grupo de Trabalho III do IPCC (Bancoc, Tailândia em 30 de abril a 4 de maio de 2007.)
- KNOTHE, G.; BAGBY, M. O. e RYAN III, T. W. (1997) "*Cetane numbers of fatty compounds: influence of compound structure and various potential cetane improvers*". Society of Automotive Engineers, artigo número 971681.
- KNOTHE, G.; MATHEAUS, A. C. e RYAN III, T. W. (2003) "*Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality test*". Fuel, 82, 971-972.
- KRISNANGKURA K. A Simple Method for Estimation of Cetane Index of Vegetable oil Methyl Esters. Journal of the American Oil Chemists Society, v. 63 p. 552-553. 1986.
- LAVIGNE, P. Architecture climatique: une contribution au developement durable. FRANCE: Bases el approche physique, Tome1, 1994
- LONG, M. E.; SWOFFORD, R. L.; ALBRECHT, A. C.; Science 1976, 191, 183
- LOMBARDO, A., Titulo: O desafio está no tanque. Revista: Biodieselbr, ano 1, nº 6 de Agosto e Setembro de 2008.
- MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3768, 1998.
- MACEDO, I. C. e NOGUEIRA, L. A. H. – Avaliação do biodiesel no Brasil, Brasília, Distrito Federal, junho de 2004.
- MANDELIS, A. e ZVER, M. M.; *J. Appl. Phys.* 57 (9),1 May 1985
- MASJUK, H. e SAPUAN, M. S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 12, 609, 1995.
- MCCORMICK, R. L.; GRABOSKI, M. S.; ALLEMAN, T. L.; HERRING, A. M. e TYSON, K. S., "*Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine*". Environmental Science and Technology, 35, 1742-1747, 2001.
- NOGUEIRA, L.A.H. et al. Dendroenergia: fundamentos e aplicações. Brasília, Agência Nacional de Energia elétrica,. p. 43, 2000.
- PARENTE, E. J. S. – Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado, disponível em www.tecbio.com.br, Fortaleza, Ceará, de 30 de março de 2003.
- PEREIRA, J.R.; 1999; Detecção fotopiroelétrica em materiais líquidos e pastosos. Tese da Universidade Estadual de Campinas

- PEREIRA, J. R.; SILVA, E. C.; MANSANARES, A. M.; MIRANDA, C. M.;
Simultaneous determination of the thermal properties for liquid and pasty
materials from photopyroelectric measurements. *Anal. Sci.*, 17: 172-
174,2001 2001
- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.;
TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P., ANDRADE, E., BRAZ,
J. B., J.; *Chem. Soc.* 16, 1313-1330. (2005)
- RAMOS, L. P., COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S. e ZAGONEL, G. F. (2000)
*“Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da
transesterificação de óleo de soja usado em frituras”*. *Química Nova* 23,
531-537.
- RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel:
Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o
Brasil. *Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento*, v.31, p.28-37, 2003.
Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br>>.
- RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008
http://www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/legislacao/RESOLUCAO_n7.doc
- RODRIGUES, R. A. e ACCARINI, J. H., PROGRAMA BRASILEIRO DE
BIODIESEL, 2007.
- ROUSSEFF, D. ;Ministério de Minas e Energias_MME (2004) – Programa
nacional produção e uso do biodiesel – cartilha “BIODIESEL O NOVO
COMBUSTÍVEL DO BRASIL”
- SHELDON, S. J.; KNIGHT, L. V.; THORNE, J. M.; *Appl. Opt.* 1982, 21, 1663.
- SHEN, J., LOWE, R.D. e SNOOK, R.D., *Chem. Phys. Lett.* 165 (1992), 385.
- SHEN, J.; BAESSO, M. L.; SNOOK, R. D.; *J. Appl. Phys.* 1994, 75, 3738.
- SIMÕES, J.B. (2007). CARACTERIZAÇÃO DA ASSINATURA ESPECTRAL DE
BIODIESEIS E SUA CORRELAÇÃO COM PROPRIEDADES
RELEVANTES DE COMBUSTÍVEIS, Monografia de Licenciado em
Química da Universidade Estadual do Norte Fluminense.
- STEPHEN, E. B. (1996). *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical
Analysis*. New York.
- TRAN, C. D.; GRISHKO, V. I.; BAPTISTA, M. S.; *Appl. Spectrosc.* 1994, 48,
833.

- ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Fats and Fatty Oils*, 1992a, Vol.A10, 173-244;
- ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Fatty Acids*, 1992b, Vol. A10, 245-276;
- VAN GERPEN, J; Cetane number testing of biodiesel. Proceedings of the 3rd liquid Fuels Conference Organized by ASAE, page 197, Nashville, TN, USA, Sept. 15-17, 1996.
- VYAS, R., GUPTA, R.; Appl. Opt. 1988, 27, 4701.
- WU, S.; DOVICH, N. J.; J. Appl. Phys. 1990, 67, 1170.