

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E REOLÓGICAS DE
BIODIESEL DE DIVERSAS FONTES: EFEITO SOBRE SUA DEGRADAÇÃO
SOB CONDIÇÕES CONTROLADAS DE TEMPERATURA

WELLINGTON DA COSTA SILVA

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Priscila Pessanha de Castro

Co-orientador: Prof. Dr. Victor Haber Perez

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Maio de 2011

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E REOLÓGICAS DE
BIODIESEL DE DIVERSAS FONTES: EFEITO SOBRE SUA DEGRADAÇÃO
SOB CONDIÇÕES CONTROLADAS DE TEMPERATURA

WELLINGTON DA COSTA SILVA

“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. Dr(a) Maria Priscila Pessanha de Castro

Co-orientador: Prof. Dr. Victor Haber Perez

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Maio de 2011

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E REOLÓGICAS DE
BIODIESEL DE DIVERSAS FONTES: EFEITO SOBRE SUA DEGRADAÇÃO
SOB CONDIÇÕES CONTROLADAS DE TEMPERATURA

WELLINGTON DA COSTA SILVA

“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 30 de Maio de 2011

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença - Unicamp

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva – UENF

Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel – UENF

Prof. Dr. Victor Haber Perez - UENF (Co-orientador)

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

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por tantas bênçãos que tem derramado sobre minha vida, e por ter colocado pessoas especiais, que possibilitaram de forma direta ou indireta a realização deste trabalho.

Gostaria de agradecer, em especial:

Aos meus pais, Darci e Regina, pela educação que me foi dada e pela dedicação e amor incondicional;

A minha esposa Gisele pela paciência, e apoio para continuar meus estudos, em todos os momentos durante o mestrado e em qualquer circunstância;

Aos meus irmãos, Wallace e Darcilene e aos meus cunhados Núbia e Márcio, por estarmos unidos em todos os momentos;

Aos meus sobrinhos, Tharcila, Wilçalan, Tablata e Lais por me mostrarem a esperança na inocência dos seus sorrisos;

A Prof. .Dr^a Maria Priscila Pessanha de Castro (orientadora) pela total dedicação, pelas valiosas discussões e pela colaboração na elaboração dessa dissertação;

Ao meu Co-orientador Prof. Dr. Victor Haber Perez, que também sempre se colocou a disposição, e adicionou bastante no desenvolvimento deste trabalho;

Aos nossos professores (amigos) e colaboradores que nos apoiaram em todos os momentos, como: Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel, Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva, Prof. Dr. Roberto Faria e Prof. Dr. Roberto Franco.

Aos amigos do Laboratório, de todo LCFIS e da Engenharia de Processos, pela ajuda nas horas de trabalho para as medidas das amostras. Acredito que seria uma injustiça esquecer-se de algum desses amigos.

Aos técnicos que sempre estavam oferecendo ajuda e solucionando problemas com equipamentos;

Aos órgãos financiadores pela concessão Bolsa de Mestrado quanto à FAPERJ pelo apoio financeiro dos projetos de pesquisa que permitiram a execução das atividades experimentais no LCFIS/ CCT e no Setor de Engenharia de Processos do LTA/ CCTA da UENF.

ÍNDICE

RESUMO.....	VI
ABSTRACT	VII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E APRESENTAÇÃO.....	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 – OBJETIVOS.....	6
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 – BIOCOMBUSTÍVEIS.....	7
2.1.1 - ÓLEO VEGETAL E GORDURA ANIMAL EM MOTORES	7
2.1.2 – ÓLEOS COMO COMBUSTÍVEL: BIODIESEL	9
2.1.3- PRODUÇÃO DO BIODIESEL	11
CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS.....	14
3.1 - TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA	15
3.1.2 - MODELOS MATEMÁTICOS DA TÉCNICA LT	19
3.2- EFEITO FOTOACÚSTICO	21
3.2.1- ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA E PROPRIEDADES ÓPTICAS	22
CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS: DENSIDADE/ VISCOSIDADE	26
4.1.- DENSIDADE.....	26
4.2 – VISCOSIDADE	27
4.2.1 - MODELO MATEMÁTICO DA VISCOSIDADE	28
4.3 – CORRELAÇÃO FENOMENOLÓGICA ENTRE DIFUSIVIDADE TÉRMICA E VISCOSIDADE.....	30
CAPÍTULO 5 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
5.1 MATERIAIS	32
5.2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PREPARAÇÃO DE BIODIESEL.....	32
5.3 METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	34
5.3.1 – DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE.....	34

5.3.2 – DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DINÂMICA.....	34
5.3.3 - CÁLCULO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA.....	35
5.4 – TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS	35
5.4.1- LENTE TÉRMICA	35
5.4.2- ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA (FA).....	38
5.5 - DEGRADAÇÕES TÉRMICAS DOS ÓLEOS E SEUS BODIESEIS.....	39
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
6.1 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE	41
6.2 – VISCOSIDADE	41
6.3 - DIFUSIVIDADE.....	42
6.4 – RESULTADOS DAS DEGRADAÇÕES TÉRMICAS	49
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÃO.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
ANEXOS	58
ANEXO A – CQNUMC.....	58
ANEXO B - PROCESSO DE COMBUSTÃO	56
ANEXO C - ESPECIFICAÇÃO DO BODIESEL DE ACORDO COM A RESOLUÇÃO ANP N° 4, DE 2.2.2010 – DOU 3.2.2010	57
ANEXO D - COMPARAÇÃO ENTRE O BODIESEL E O ÓLEO DIESEL (DABDOUB, 2003).....	59
ANEXO E - MEDIDAS DE DIÂMETRO DE FEIXE	60

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- CICLO DE VIDA DA CADEIA DO BODIESEL.....	2
FIGURA 2- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM TRIGLICÉRIDO E SEUS CONSTITUINTES QUÍMICOS.....	7
FIGURA 3- REPRESENTAÇÃO TÍPICA DE UMA ESTERIFICAÇÃO PARA A FORMAÇÃO DE TRIGLICÉRIDOS.	8
FIGURA 4- TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICÉRIDO COM ÁLCOOL. .	12
FIGURA 5- FENÔMENOS FOTOTÉRMICOS CAUSADOS PELA ILUMINAÇÃO DA SUPERFÍCIE PELA LUZ MODULADA DO FEIXE.....	14
FIGURA 6- FORMAÇÃO DA LENTE TÉRMICA NA AMOSTRA.....	15
FIGURA 7- VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	16
FIGURA 8- CONFIGURAÇÃO DE FEIXE DUPLO DE MODO CASADO.....	17
FIGURA 9- CONFIGURAÇÃO DE FEIXE DUPLO DE MODO DESCASADO.	18
FIGURA 10- APARATO EXPERIMENTAL DA TÉCNICA DE LT.....	18
FIGURA 11- CURVA TÍPICA DO SINAL DE LT DIVERGENTE.....	21
FIGURA 12. CURVA TÍPICA DO SINAL DE LT CONVERGENTE.	21
FIGURA 13- ARRANJO EXPERIMENTAL DE UM ESPECTRÔMETRO FOTOACÚSTICO.....	23
FIGURA 14- REPRESENTAÇÃO DE UMA CÉLULA FOTOACÚSTICA.....	23
FIGURA 15- TIPOS DE MECANISMOS DO SINAL FOTOACÚSTICO.	24
FIGURA 16- ILUSTRAÇÃO DE PICNÔMETRO.....	27
FIGURA 17- FLUIDO VISCOSO ENTRE PLACAS.....	28
FIGURA 18- SISTEMA EXPERIMENTAL PARA REALIZAR AS REAÇÕES DE BODIESEL.	33
FIGURA 19- ILUSTRAÇÃO DO FUNIL DE SEPARAÇÃO DO BODIESEL DA GLICERINA.....	33
FIGURA 20- ESQUEMA ILUSTRATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO SOFTWARE RHEOCALC-32 PARA A VISCOSIDADE DINÂMICA DE BODIESEL DE SOJA.....	35
FIGURA 21- APARATO EXPERIMENTAL DA TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA.	37
FIGURA 22- SINAL DE LENTE TÉRMICA DO ÓLEO DE CANOLA.....	38

FIGURA 23- ARRANJO EXPERIMENTAL PARA AS MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA DE ABSORÇÃO ÓPTICA.....	39
FIGURA 24- ESTUFA ISOTEMP VACUUM OVEN – MODEL 280.	40
FIGURA 25- SINAL DE LENTE TÉRMICA DO BIODIESEL DE CANOLA.....	43
FIGURA 26- SINAL DE LENTE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO LASER DE EXCITAÇÃO PARA OS BODIESEIS.....	44
FIGURA 27- SINAL DE LENTE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO LASER DE EXCITAÇÃO PARA OS ÓLEOS.....	45
FIGURA 28- CORRELAÇÃO ENTRE A DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE CADA BODIESEL PRODUZIDO EM FUNÇÃO DO ÍNDICE DE IODO DO ÓLEO CORRESPONDENTE.....	47
FIGURA 29- ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE BODIESEL DEGRADADO À TEMPERATURA DE 200°C DURANTE 15H: A) BODIESEL DE SOJA; B) BODIESEL DE CANOLA C) BODIESEL DE CRAMBE.....	50
FIGURA 30. PERFIS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ÓLEO E BODIESEL DE SOJA DEGRADADOS 150 E 200 °C.....	52
FIGURA 31- PERFIS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÓLEOS E SEUS RESPECTIVOS BODIESEIS DEGRADADOS À TEMPERATURA DE 150 °C.	52

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PROPRIEDADES DO NÚMERO DE CETANO, PODER CALORÍFICO E VISCOSIDADE DO ÓLEO DE SOJA E O DIESEL.	9
TABELA 2. PROPRIEDADES DO NÚMERO DE CETANO, PODER CALORÍFICO E VISCOSIDADE DO METIL ÉSTER DE SOJA E O DIESEL... ..	10
TABELA 3 - MEDIDAS DE DENSIDADE DOS ÓLEOS E SEUS RESPECTIVOS BIODIESEIS MEDIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO PICNOMÉTRICO.....	41
TABELA 4 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE VISCOSIDADE CINEMÁTICA PARA CADA ÓLEO E SEU CORRESPONDENTE BIODIESEL.....	42
TABELA 5. PARÂMETROS DOS LASERS NA CONFIGURAÇÃO MODO DESCASADO.....	43
TABELA 6 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA PARA CADA ÓLEO E SEU CORRESPONDENTE BIODIESEL.	46
TABELA 7 – RESULTADOS DA ANÁLISE DO NUMERO DE PRANDTL PARA CADA ÓLEO E SEU CORRESPONDENTE BIODIESEL.....	48

RESUMO

Um dos grandes desafios da humanidade atualmente está focado em atenuar os problemas relacionados com o aquecimento global devido à geração de gases do efeito estufa. Neste contexto, os biocombustíveis se apresentam como alternativas muito atrativas e qualquer contribuição relacionada a tanto a sua produção como a procedimentos de caracterização constituem aspectos extremamente relevantes no cenário atual. Neste contexto, o presente trabalho teve como foco a determinação de propriedades térmicas (difusividade térmica - α) e reológicas (viscosidade) de biodiesel de diversas fontes de oleaginosas e avaliação do comportamento destes parâmetros ao submeter o biodiesel a processos de degradação térmica sob condições controladas de temperatura e pressão. De forma geral, os resultados obtidos mostraram uma dependência inversamente proporcional da difusividade térmica com o índice de iodo e uma redução do número de Prandtl dos biodieseis em torno de uma ordem de grandeza em relação a seus óleos correspondentes. Além disso, a degradação térmica do biodiesel foi realizada sob as condições de temperatura de 150 e 200°C. Os resultados deste estudo são relevantes no que se refere a estudos de estabilidade térmica e na simulação e modelagem matemática relacionados a problemas de combustão interna tanto para misturas binárias de diesel/ biodiesel como de biodiesel puro.

PALAVRAS CHAVES:

Biodiesel, Lente Térmica, Espectroscopia fotoacústica, Viscosidade, Número de Prandtl

Abstract

One of the humanity's great challenges now it is focused in reducing the problems related with the global heating due to the generation of greenhouse effect gases. Thus, biofuels become as very attractive alternatives and any contribution related to its production as well as characterization procedures are aspects extremely relevant in the current scenery. In this context, the present consist in a thermal (thermal diffusivity) and rheological (viscosity) properties determination of biodiesel from several oleaginous sources. In addition, thermal degradation of several biodiesels under temperature and pressure controlled conditions was carried out. Then, the attained results present an inversely proportional dependence of the thermal diffusivity respect to the iodine index. Besides that, a reduction around an order of greatness of the Prandtl number of the biodiesels respect their corresponding oils and thermal degradation of the biodiesel under the studied (150 and 200°C) conditions were observed. Finally, the results of this study can be relevant for the thermal stability studies and simulation/ mathematical modeling related to the combustion problems for both, diesel / biodiesel binary mixtures and pure biodiesel.

Keywords: Biodiesel, Thermal Lens, Photoacoustic spectroscopy, Viscosity, Prandtl number

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E APRESENTAÇÃO

1.1 Introdução

Segundo o relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças do Clima (IPCC) divulgado em 2007, ocorreu um aumento de 280 para 379 partes por milhão em volume (ppmV) de dióxido de carbono, no período correspondente a era pré-industrial até o ano de 2005. Porém nos últimos 10 anos (1995-2005) teve sua taxa de concentração intensificada (1,9 ppmV por ano), onde a média entre 1960-2005 foi de 1,4 ppmV por ano. A ação do homem tem sido o maior responsável por essas emissões, por exemplo, pelo uso elevado de combustíveis fósseis, que é uma das principais fontes emissora de dióxido de carbono. Uma medida importante para minimizar a emissão deste gás seria a substituição do combustível fóssil por um combustível renovável. Neste contexto, os biocombustíveis se apresentam como alternativas muito atrativas. Devido a isso, diversos países junto aos órgãos governamentais estão executando ou elaborando meios que minimizem essa situação destrutiva (Mano, 2005).

A Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima - CQNUMC (Anexo A), adotou em dezembro de 1997 o Protocolo de Kyoto, onde estabeleceu que os países desenvolvidos tivessem suas emissões antropogênicas (devido à ação humana) reduzidas em 5,2% em relação ao que emitiam em 1990, sendo que as reduções deveriam ser comprovadas no período entre 2008 e 2012. Esse protocolo estabelece, ainda, mecanismos adicionais, que são obtidos além das fronteiras nacionais desses países, permitindo a redução das emissões e/ou o aumento da remoção de CO₂ (credito de carbono), por outros mecanismos adicionais de implementação, entre estes o único que permite a participação de países em desenvolvimento (emergentes), assim como o Brasil é o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo - MDL. (MDL, 2002)

O Brasil apresenta-se como um país promissor, pois ainda não possui a obrigação da redução dos gases estufa. Desta forma será possível se

beneficiar, tanto vendendo créditos de carbono, quando recebendo investimentos de projetos relacionados com a diminuição dos mesmos.

Embora, o biodiesel ainda não faça parte do projeto da MDL, ele possui vantagens econômicas para estes, devido à redução de dióxido de carbono. Por ser um biocombustível alternativo de queima limpa, produzido de recursos renováveis apresenta a possibilidade de suprir a demanda do óleo diesel, que é um combustível derivado do petróleo e que durante a combustão (anexo A) emite uma grande quantidade de CO₂, conhecido como gases de efeito estufa - GEE (Parente 2003).

O biodiesel assim como diesel produz dióxido de carbono durante o processo de combustão, mas como parte desse composto químico no biodiesel é previamente absorvido em grande proporção após a sua posterior emissão (pelas plantas que dão origem ao combustível), logo podemos dizer que a resultante do balanço das emissões é praticamente desprezível ou “carbono neutro”.



FIGURA 1- CICLO DE VIDA DA CADEIA DO BIODIESEL

Esta busca por um combustível menos poluente e renovável gerou um crescente interesse na utilização do Biodiesel. O Brasil, por exemplo, deixou de ser apenas uma promessa, para ser uma potência na produção de biodiesel. Sendo o quarto maior produtor do mundo, ficando apenas atrás da Alemanha, França e Estados Unidos em 2008 e 2009. As expectativas para a produção no

ano de 2010 são as melhores, uma vez que foi previsto uma posição melhor que os Estados Unidos, já que no primeiro trimestre de 2010, o Brasil produziu 538 milhões de litros contra 377 milhões dos EUA. No resultado que será divulgado em 2011 é esperado uma disputa pela segunda posição do ranking com a França, pois o Brasil antecipou o percentual de mistura obrigatória que seria em 2013 para 2010 que era de 5% (B5) o qual acompanhou o aumento do consumo interno de óleo diesel do país (Vedana, 2010). Além disso, as previsões futuras são muito animadoras uma vez que as estimativas para 2020 são da ordem de 10 bilhões de litros/ ano e até 2035 essa demanda deve chegar perto dos 50 bilhões de litros/ ano (Aranda, 2009).

Como consequência do rápido crescimento no uso do biodiesel, uma das principais preocupações está relacionada com a falta de padronização e certificação de pureza do produto. O biodiesel deve atender as normas de especificações da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível). Essas especificações estabelecem os parâmetros de qualidade do biodiesel de acordo com faixas de valores para a densidade, viscosidade, estabilidade oxidativa, entre outras propriedades (Conceição, 2005). A importância de tais normas se deve ao fato que; tanto impurezas como propriedades fora dos limites permitidos pela ANP podem induzir mudanças das propriedades físico-químicas e consequentemente na qualidade do biodiesel causando erosão ou mesmo falhas dos componentes de injeção de combustível no motor diesel. No entanto, apesar da existência dessas normas atualmente existe uma intensa atividade de pesquisa na busca de aperfeiçoamento das técnicas existentes ou mesmo do desenvolvimento de técnicas complementares para caracterizar o biodiesel através de procedimentos não convencionais. Neste contexto, a aplicação de técnicas fototérmicas para caracterizar o biodiesel através da medição das propriedades térmicas, tal como, a difusividade térmica vem se apresentando com grande potencial (Castro, 2005). Deve-se salientar que as propriedades térmicas revelam informações importantes sobre os processos físico-químicos nos materiais e certamente, poderão se tornar uma via adicional para caracterizar os biodieseis.

De acordo com esta abordagem o presente trabalho teve como foco de pesquisa a determinação de propriedades térmicas (difusividade térmica - α) e

reológicas (viscosidade) de biodiesel de diversas fontes de oleaginosas e simultaneamente avaliar o comportamento destes parâmetros ao submeter o biodiesel a processos de degradação térmica sob condições controladas de temperatura e pressão.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre os combustíveis alternativos, e também uma discursão sobre a necessidade da realização do processo de transesterificação dos óleos para sua possível utilização em motores a diesel.

Como a proposta do trabalho prevê correlacionar propriedade térmica e reológica do biodiesel, no Capítulo 3, utilizando as Técnicas Fototérmicas, é feita uma abordagem sobre os fundamentos teóricos das Técnicas de Lente Térmica (LT) para a medida de difusividade e Fotoacústica por Absorção Óptica (FA), utilizada para avaliar a degradação térmica das amostras de biodiesel e seus óleos correspondentes. No Capítulo 4 de forma similar é feita uma abordagem sobre os fundamentos teóricos das propriedades físicas, densidade e viscosidade e a correlação destas propriedades com a difusividade térmica. Parâmetros estes que fazem parte das normas de ANP de especificação do biodiesel e que de fato são de extrema importância dada a necessidade de redução destas propriedades em relação aos óleos in natura.

No Capítulo 5 são apresentados os procedimentos experimentais adotados incluindo, matérias-primas e métodos de preparação do biodiesel, caracterizações térmicas e reológicas, assim como, os procedimentos usados na degradação térmica das amostras.

Por último, no Capítulo 6 e 7 se apresentam as discussões dos resultados obtidos das caracterizações das propriedades térmicas e reológicas de diferentes tipos de óleos e seus correspondentes biodieseis: e o efeito sobre sua degradação sob condições controladas de temperatura. A dissertação se encerra com cinco anexos que vem complementar as informações e discussões do trabalho, cujos conteúdos se apresentam a seguir a título ilustrativo:

ANEXO A – Lista de países pertencentes à Nações Unidas sobre Mudança do Clima (CQNUMC).

ANEXO B – Funcionamento do processo de combustão, e a liberação de gases e calor (energia).

ANEXO C – Resolução da ANP, onde determina alguns valores de especificação do biodiesel.

ANEXO D – Tabela comparativa entre os parâmetros do biodiesel e o óleo diesel.

ANEXO E – Medidas dos diâmetros de feixe dos lasers utilizados na técnica de Lente Térmica.

1.2 – Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho consiste na determinação de propriedades térmicas (difusividade térmica - α) e reológicas (viscosidade) de biodiesel de diversas fontes de oleaginosas e simultaneamente avaliar o comportamento destes parâmetros ao submeter o biodiesel a processos de degradação térmica sob condições controladas de temperatura e pressão.

Objetivos específicos:

Para atingir os objetivos faremos:

- Determinar as propriedades térmicas, especificamente difusividade térmica (α) de diversos tipos de biodiesel através de Técnicas Fototérmicas particularmente usando o método de Lente Térmica;
- Determinar as propriedades físicas, especificamente densidade e viscosidade para avaliar as características reológicas de biodiesel de diversas fontes, bem como de seus correspondentes óleos;
- Estabelecer correlações fenomenológicas entre as propriedades térmicas e as reológicas dos diversos tipos de óleo e seus respectivos biodieseis em estudo;
- Estudar a degradação térmica dos óleos e biodieseis de soja, canola e crambe nas temperaturas fixas de 150 a 200 °C;

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Biocombustíveis

Os óleos e o biodiesel são considerados biocombustíveis constituídos por altas concentrações de carbono e hidrogênio. Esses líquidos quando utilizados em motores a diesel possuem altas quantidades de poder calorífico que são comparáveis aos obtidos no combustível de origem fóssil como o diesel. (Knothe, 2006)

O composto predominantemente no diesel é o hidrocarboneto, tanto o óleo vegetal quanto o biodiesel são constituídos por hidrocarbonetos. Estes além de terem em suas composições carbono e hidrogênio, contêm oxigênio, por esta razão, são chamados de funções orgânicas oxigenadas (cadeias de hidrocarbonetos que contem oxigênio). Além disso, outras propriedades qualificam os combustíveis para serem utilizados nos motores a diesel como: número de cetano, viscosidade cinemática e do poder calorífico.

2.1.1 - Óleo Vegetal e Gordura Animal em Motores

Os óleos vegetais e gorduras animais são compostos de triglicerídeos, e sua estrutura é constituída por uma glicerina (glicerol) e três ácidos graxos (Figura 2).

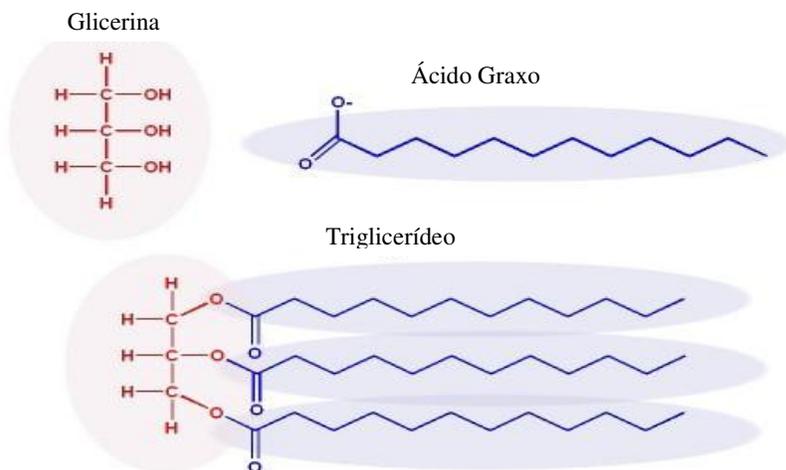


FIGURA 2- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM TRIGLICÉRIDO E SEUS CONSTITUINTES QUÍMICOS

Na Figura 3, apresentamos uma molécula de triglicerídeo, que pode ser um produto da reação de esterificação (reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um triálcool) dos três grupos de hidroxila (OH) da glicerina (glicerol - triálcool) e os ácidos graxos e, assim, o produto final pode ser chamado de triglicerídeos e água (H₂O). As cadeias de ácidos graxos (R) presentes nos triglicerídeos podem ser do mesmo tipo ou diferentes, R₁, R₂, R₃, conforme é apresentado na Figura 1.

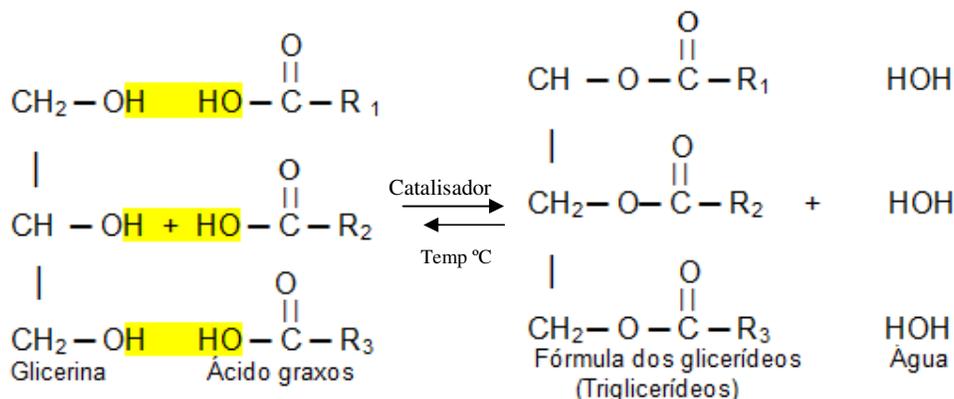


FIGURA 3- REPRESENTAÇÃO TÍPICA DE UMA ESTREERIFICAÇÃO PARA A FORMAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS.

Um combustível para poder ser utilizado em um veículo de motor a diesel e produzido em grande escala, deve ser submetido a diversos testes. Testes estes que têm por intuito estabelecer suas especificações de qualidade, para que sua utilização não venha prejudicar, a integridade do motor, a segurança no transporte e manuseio e a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho. Portanto, devem ser monitoradas determinadas propriedades que irão descrever a qualidade do combustível. A título de curiosidade a Tabela 1 apresenta algumas das propriedades do óleo de soja comparado com diesel.

Tabela 1. Propriedades do número de cetano, poder calorífico e viscosidade do óleo de soja e o diesel.

Óleo	Número de Cetano	Poder calorífico (MJ/kg)	Viscosidade (mm ² /s)
Soja	37,9	39,6	32,6 (38°C)
Diesel	47,0	45,3	2,7 (38°C)

O diesel possui valores próximos ao poder calorífico do óleo de soja. No entanto a viscosidade cinemática é aproximadamente doze vezes maior que a do diesel, por esse motivo quando se utilizar o óleo no motor diesel ele não injetará combustível suficiente para a combustão completa, pois seria necessário um aumento de pressão, para que ocorresse uma maior injeção pelo bico (Tulcán, 2009). Outra dificuldade se deve a grande diferença no número de cetano (NC). Esse índice está relacionado com a velocidade da ignição, que corresponde ao período entre o início da injeção do combustível e o início da combustão, essa propriedade refere-se à qualidade de injeção, onde se recomenda que esteja entre os valores de 40 e 60 para o bom funcionamento do motor diesel. Por essa razão, os óleos vegetais e gorduras animais são submetidos a uma reação química chamada de transesterificação, onde os óleos ou gorduras reagem com um álcool para produzir o biodiesel (Braun, 2003).

2.1.2 – Óleos como combustível: Biodiesel

Muito tem-se discutido sobre o potencial de óleos de diversas fontes como combustíveis, sendo uma de suas grandes restrições os altos valores de viscosidade. Neste contexto, a transformação do óleo em biodiesel possibilita o seu uso no motor a diesel sem a necessidade de realizar alterações, obtendo assim características similares ao diesel (Tabela 2).

Tabela 2. Propriedades do número de cetano, poder calorífico e viscosidade do metil éster de soja e o diesel.

Produto	Número de Cetano (CN)	Poder calorífico (MJ/kg)	Viscosidade (mm ² /s)
Metil éster de soja	46	39,8	4.08 (40°C)
Diesel	47	45,3	2.7 (40°C)

O número de cetano se encontra em um o valor acima do limite mínimo exigido para sua utilização no motor a diesel (Tulcán, 2009), em torno de 40. Outro aspecto importante a mencionar, é que biodiesel possui um valor de viscosidade cinemática na mesma ordem de grandeza do diesel, o que estaria dentro das especificações da ANP para o biodiesel conforme o anexo B.

Portanto, o biodiesel possui parâmetros que possibilitam a sua utilização no motor a diesel. Além disso, apresenta como grande vantagem o fato que durante a sua queima, gera redução significativa nas emissões nos gases de exaustão como: dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e enxofre (Ferreira, 2008). E também apresenta excelente lubricidade. (PNPB, 2009)

A transformação de óleos visando a produção de biocombustível pode ser realizada através de diversos processos, entre os quais podem ser citados:

- Emulsificação
- Diluição em óleo diesel
- Craqueamento ou Pirólise dos óleos
- Esterificação/ transesterificação química ou enzimática

Nos dois primeiros casos não resultam em biodiesel de acordo com a definição adotada pela ANP, como veremos a seguir. Mas, a pirólise ou craqueamento é um processo de refino de óleos e gorduras que consiste na quebra das moléculas dos triglicerídeos em altas temperaturas (acima de 350°C), na presença ou ausência de catalisador, formando uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, tais como alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos (Suarez et al,2007). Enquanto que o último

procedimento tem sido o de maior preferência. O biodiesel é definido segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (Brasil), pela portaria nº. 255/2003, como sendo um combustível composto de monoalquilésteres. Na reação conhecida como transesterificação de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais e designados, B100 (100% de biodiesel) (ANP, 2009).

2.1.3- Produção do Biodiesel

A esterificação é a reação de um ácido carboxílico com um álcool para obtenção de éster e água como co-produto. Conseqüentemente, esterificação e hidrólise alcançam o equilíbrio (Fabiano, 2007). Este processo é bastante empregado industrialmente para a purificação de óleos vegetais com elevado teor de acidez livre, onde a idéia é reduzir a acidez do óleo pelo processo de esterificação e, posteriormente, empregar a rota tradicional de transesterificação para a conversão dos triglicerídeos do óleo vegetal em ésteres. A transesterificação é um processo usado para realizar um conjunto de reações orgânicas, onde o triglicerídeo reage com álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol.

Atualmente o processo de transesterificação vem apresentando maior destaque, e sendo mais viável. Neste processo o óleo é usado como matéria-prima, essa conversão tem como objetivo diminuir as diferenças dessas características físico-químicas do óleo em comparação ao diesel.

A transesterificação dos óleos vegetais resulta em:

- Redução da densidade em relação ao respectivo óleo vegetal;
- Redução da viscosidade, enquadrando-se dentro da especificação do óleo diesel;
- Diminuição do ponto de fulgor;
- Diminuição do ponto de névoa;
- Redução do resíduo de carbono, resultando em um valor menor do que o do óleo diesel;
- Produtos com menor peso molecular, embora seja mantida a estrutura original dos ácidos graxos;

- Aumento do número de cetano, que se torna maior ou igual ao do óleo diesel.

Durante o processo de transesterificação a molécula de triglicerídeos é quebrada e convertida em moléculas menores. O processo consiste em consecutivas reações reversíveis. Na primeira etapa, ocorre a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos. Em seguida, ocorre a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos, que por sua vez são convertidos em glicerol, liberando uma molécula de éster metílico (se o álcool utilizado for o metanol) para cada etapa anterior. Na Figura 4 apresentamos um esquema mais completo do processo de transesterificação através da alcoolise e do mecanismo de reação provável (Fukuda et al., 2001).

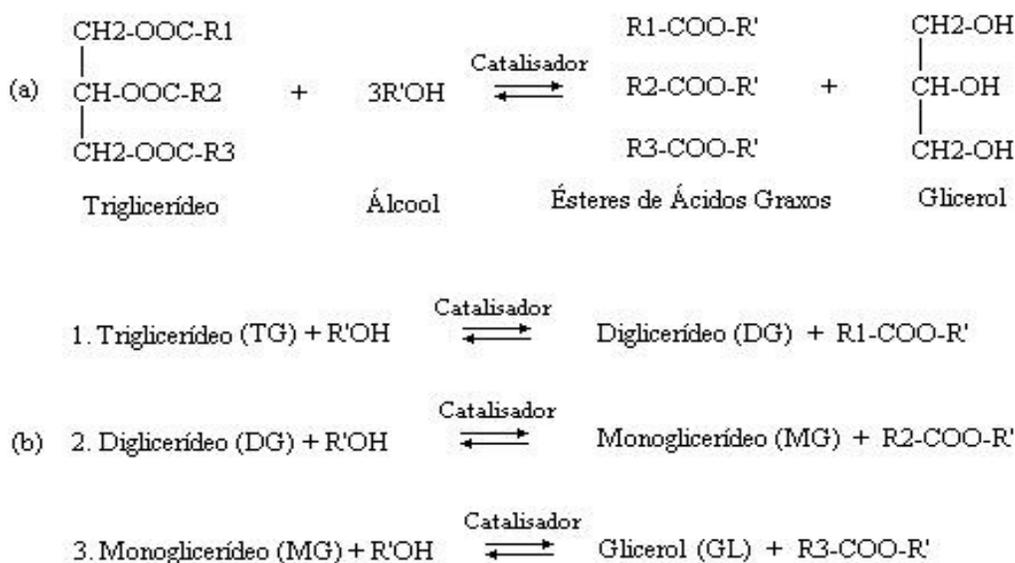


FIGURA 4- TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEO COM ÁLCOOL.

(a) equação genérica; (b) três reações consecutivas e reversíveis R₁, R₂, R₃ e R' representam grupos alquila.

O resultado do balanço feito em 2008 pelo MME (Ministério de Minas e Energias) mostra como o Brasil é dependente da soja como matéria-prima para produção de biodiesel, sendo responsável por 78,5% da produção anual, o sebo por 19,4% e os outros 2,1%. A utilização da soja foi de fundamental importância para o início da produção de biodiesel no Brasil, já que ela é produzida em grande quantidade no país. Porém a soja não é a matéria-prima

ideal para a produção do biodiesel devido ao fato dela render somente 20% de óleo, o seu preço tem uma alta volatilidade no mercado internacional além de ser utilizada na alimentação (DUARTE, 2009).

Por essa razão a necessidade de se buscar novas matérias-primas e novas tecnologias para a produção de biodiesel. O Brasil possui uma diversidade de oleaginosas promissoras para a produção do biodiesel, como o Crambre. Ela é uma oleaginosa que possui grãos ricos em óleo com grande potencial para produzir biodiesel. Embora existam poucos estudos sobre esta planta, e uma pequena produtividade no Brasil, podemos citar algumas vantagens que poderão fazer com que o Crambre se torne uma das melhores oleaginosas na produção do biodiesel que citaremos a seguir:

- Não é usada como alimento, portanto não compete com o consumo humano;
- Tem baixo custo de plantio;
- Precocidade na colheita (até 90 dias);
- Boa produtividade e se apresenta como ótima opção para safrinha; pode ter uma produção de 1.500 quilos por hectare (Guirra, 2009).

CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS

Este capítulo tem como propósito apresentar os fundamentos teóricos das técnicas fototérmicas de lente térmica (LT) e espectroscopia fotoacústica (FA). As técnicas fototérmicas se baseiam na deposição de calor em uma amostra através da absorção de um feixe concentrado de luz, que em geral é produzida por um laser, seguido por um processo de desexcitação, que pode ser térmico, produzindo calor diretamente na amostra (Figura 5).

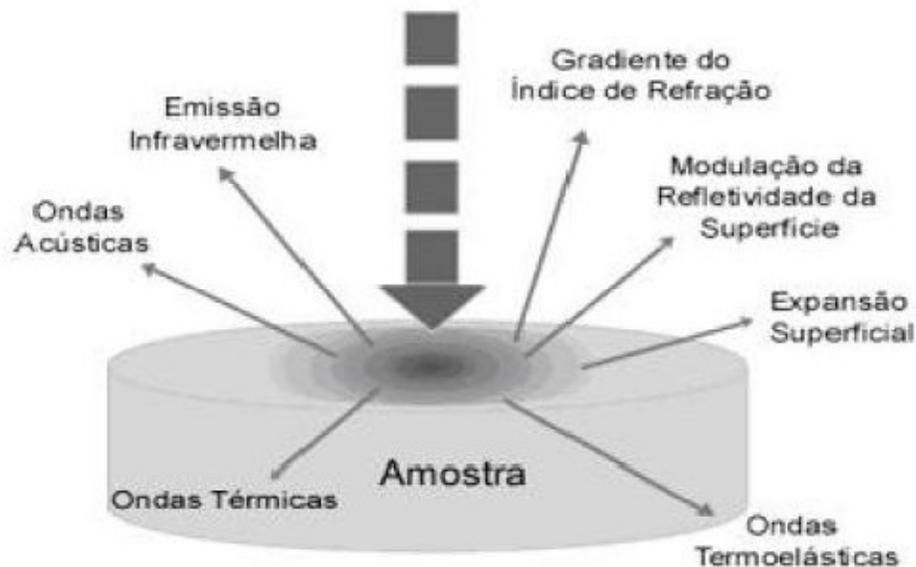


FIGURA 5- FENÔMENOS FOTOTÉRMICOS CAUSADOS PELA ILUMINAÇÃO DA SUPERFÍCIE PELA LUZ MODULADA DO FEIXE.

Outros processos de desexcitação podem ocorrer tais como; efeito fotoquímico, luminescência etc. Cada fenômeno está relacionado pelo menos a uma técnica fototérmica. (Almond e Patel, 1996)

Citamos como exemplos:

- A técnica de fotoacústica que é utilizada para medir as ondas acústicas.
- O gradiente do índice de refração pode ser detectado pelo monitoramento da propagação de um feixe de laser, onde este método constitui a base da técnica de Lente Térmica.

- A Técnica fotopiroelétrica está associada à detecção das ondas térmicas.

Como citamos acima daremos ênfase à técnica de Lente Térmica (LT) e a Fotoacústica (FA), com o objetivo de determinar as propriedades de difusividade térmica e o coeficiente de absorção respectivamente.

3.1 - Técnica de Lente Térmica

A primeira publicação sobre o efeito de Lente Térmica foi realizada por Gordon et al. em 1965. O efeito de lente térmica (LT) foi observado ao introduzir corante dentro da cavidade do laser de He-Ne, e a intensidade do centro do laser no detector, sofria uma variação na escala de milissegundos. (Gordon et al., 1965)

Essa absorção da energia do feixe laser produzia um aquecimento na região iluminada, e com o aumento da intensidade no centro, cria-se uma distribuição radial da temperatura, ocasionando uma variação no índice de refração em função do aquecimento (dn/dT), ou seja, uma distribuição espacial gaussiana (Figura 6), variando conseqüentemente o caminho ótico percorrido pelo laser. Por causa da semelhança entre o fenômeno observado e uma lente esférica convencionou-se chamar o efeito de Lente Térmica (LT). (Gordon et al., 1965)

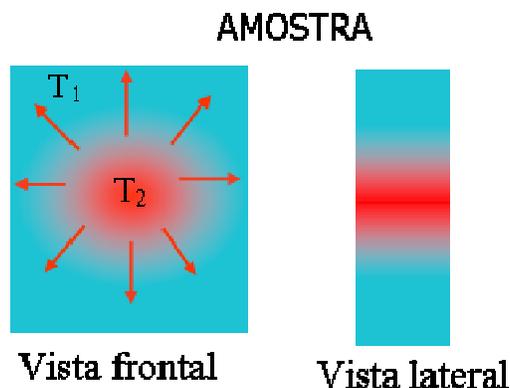


FIGURA 6- FORMAÇÃO DA LENTE TÉRMICA NA AMOSTRA.

A geração de calor induz uma modificação da intensidade do centro do feixe laser que se propaga através da amostra, é detectada em um intervalo de

tempo, resultando em um gradiente do índice de refração em função da temperatura (dn/dt), que caracteriza a lente como: convergente ou divergente. Falamos que temos uma lente divergente quando (dn/dT) é negativa, e quando for positiva, dizemos que é uma lente convergente (Figura 7).

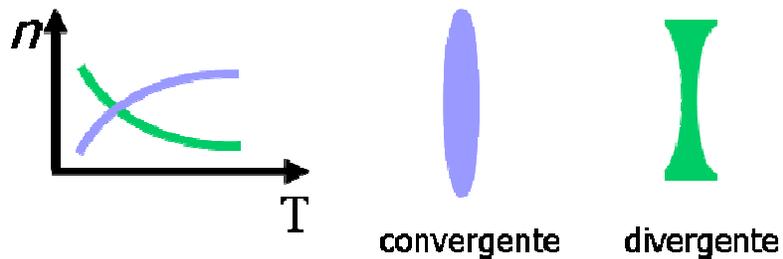


FIGURA 7- VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

Neste processo da interação da luz com a amostra as propriedades óticas e térmicas são modificadas e conseqüentemente poderão ser estudadas. Esta mudança depende das propriedades do material analisado, tais como o coeficiente de absorção óptica (A), variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT) e a difusividade térmica (α).

Para esta primeira configuração da técnica de Lente Térmica desenvolvida por Gordon, conhecida como configuração intra-cavidade. O modelo matemático utilizado para descrever o fenômeno de Lente Térmica, considera a 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 (Gordon et al, 1965)

As primeiras medidas de Lente Térmica com amostras fora da cavidade do laser foram realizadas na década de 70 por Grabiner et al. (Grabiner et al., 1972). Em 1973 Whinnery e Hu (Hu et al., 1973) demonstraram que o efeito de Lente Térmica fora da cavidade do laser era mais simples de ser tratado teoricamente, oferecendo ainda vantagens com relação ao experimento intra-cavidade, por ser mais fácil de ser realizado, resultando em medidas mais sensíveis do coeficiente de absorção. 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 et al.

consideraram as aberrações na Lente Térmica, tratando a propagação do feixe do laser através da teoria de difração (Sheldon et al., 1982). Em 1976, Long et al. desenvolveram a Lente Térmica com dois feixes de lasers, na configuração no modo casado, ou seja, feixes com mesmo diâmetro na amostra (Figura 8).

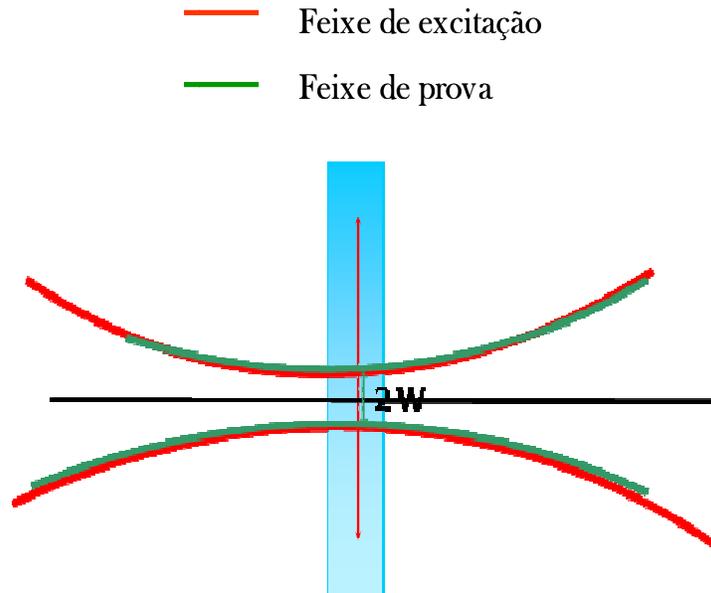


FIGURA 8- CONFIGURAÇÃO DE FEIXE DUPLO DE MODO CASADO.

Em 1985, Higashishi e colaboradores desenvolveram o primeiro arranjo experimental no modo descasado (Figura 9). Este arranjo caracteriza-se por utilizar os feixes de laser com diâmetros diferentes na amostra, onde W_e e W_{op} são os raios do feixe de excitação e prova nas respectivas posições focais e W_p é o raio do feixe de prova na amostra (sendo Z_1 a distância entre a amostra e foco do feixe de prova e Z_2 a distância entre amostra e o plano detector), o que aumenta a sensibilidade do método se comparado tanto ao modo casado quanto ao de feixe único. (Higashi 1984 apud Baptista, 1999)

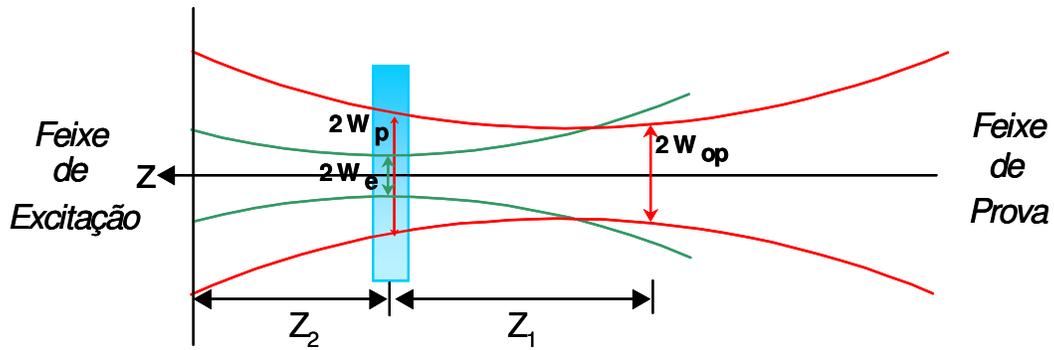


FIGURA 9- CONFIGURAÇÃO DE FEIXE DUPLO DE MODO DESCASADO.

A montagem experimental escolhida para desenvolvermos este estudo é a do feixe duplo modo descasado. Na Figura 10 apresentamos um desenho esquemático desta configuração experimental. O laser usado para excitar a amostra é um laser de Argônio (Ar^+), já o de prova, é um laser de Hélio-Neônio (He-Ne), de baixa potência e também não é absorvido pela amostra.

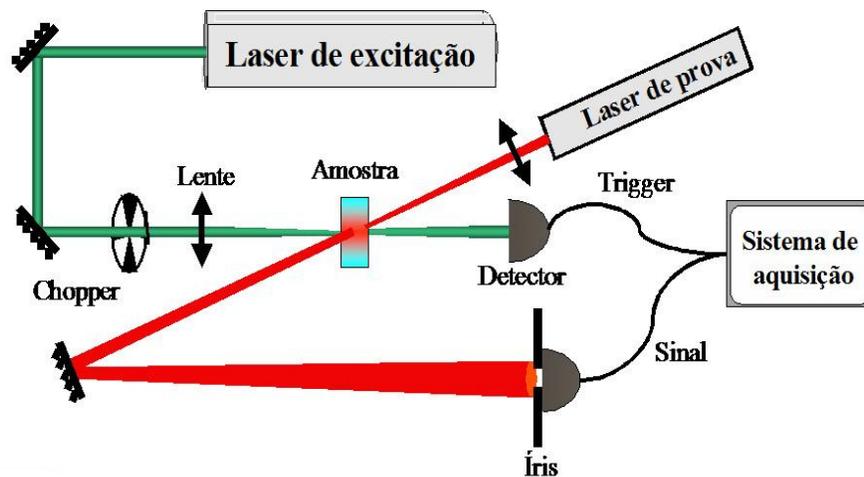


FIGURA 10- APARATO EXPERIMENTAL DA TÉCNICA DE LT.

3.1.2 - Modelos Matemáticos da Técnica LT

Fazendo uso de um modelo teórico desenvolvido por Shen e colaboradores (Shen et al.,1992) é possível localizar a posição e a cintura do raio do feixe que são essenciais para a otimização da montagem (anexo E) objetivando obter de uma forma precisa às propriedades térmicas, e para isso consideramos que a parte central do feixe tenha um perfil gaussiano. Para intensidade do feixe, podemos escrever:

$$I(r = 0) = \frac{2P}{\pi\omega^2(Z)} \quad (1)$$

em que: P é a potência do laser e w é o raio do feixe em função da distância Z até a lente, podemos escrever:

$$\omega(Z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (2)$$

Substituindo a equação 1 na equação 2 obtemos a dependência da intensidade axial em função da distância Z, escrita como:

$$I(0) = \frac{2P}{\pi\omega_0^2} \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_c} \right)^2 \right]^{-1} \quad (3)$$

Lembrando que: $Z_c = \pi\omega_0^2 / \lambda$

em que: Z_c é o parâmetro confocal, e ω_0 é a cintura do raio do feixe.

O efeito de Lente Térmica (LT) é causado pela deposição de calor no material, gerado após uma energia de radiação laser ter sido absorvida pela amostra, criando uma distribuição de temperatura. Isto pode ser tratado calculando a evolução temporal do perfil de temperatura na amostra $\Delta T(r,t)$. A

propagação de um feixe através da lente formada resulta em uma variação na intensidade axial, $I(t)$, a qual pode ser calculada usando a teoria da integral de difração. No regime contínuo, $I(t)$ é dado por (Shen et al., 1992):

$$I(t) = I(0) \left[1 + \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (4)$$

Em que: $m=(w_p/w_e)^2$, w_p e w_e são os raios do feixe de prova e de excitação, respectivamente; $V=z/z_0$, z_0 é o parâmetro confocal do feixe de prova e $I(0)$ o valor de $I(t)$ quando t ou θ é zero; t_c é o tempo característico da difusão de calor e é dado por

$$t_c = \frac{w_e^2}{4\alpha} \quad (5)$$

Em que: α é a difusividade térmica e w_e é o raio do feixe de excitação na amostra. A amplitude do sinal de LT, θ , é proporcional a sua variação de fase dada por (Baesso et al., 1992 e Baesso et al., 1994)

$$\theta = \frac{PAL_{eff}}{k\lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (6)$$

sendo P (mW) a potência do feixe de excitação, A (cm^{-1}) o coeficiente de absorção da amostra, λ_p (nm) o comprimento de onda do feixe de prova, $L_{eff} = (1 - e^{-AL})/A$ a espessura efetiva e L (cm) a espessura da amostra e K a condutividade térmica.

O sinal de Lente Térmica pode apresentar dois tipos de formato como mencionado anteriormente que são: divergente (Figura 11), onde se detecta uma diminuição na intensidade do sinal característico na maioria dos líquidos, ou convergente (Figura 12) onde se detecta um aumento de intensidade do

sinal característico na maioria dos sólidos. O ajuste matemático é obtido a partir da linha vermelha, ajustamos as curvas características do sinal de LT e, mantendo os parâmetros m e V fixos da equação 4, obtemos os valores do tempo característico (t_c) e a partir da equação 5, determinamos o valor da difusividade térmica. E conseqüentemente obtemos os valores da amplitude do sinal (θ), para nos certificarmos que os valores obtidos para difusividade térmica estão corretos, utilizando a equação 6, e obtendo um gráfico do sinal de Lente Térmica (LT) em função da potência.

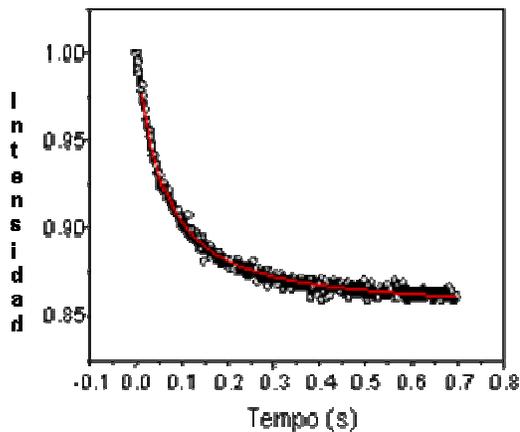


FIGURA 11- CURVA TÍPICA DO SINAL DE LT DIVERGENTE.

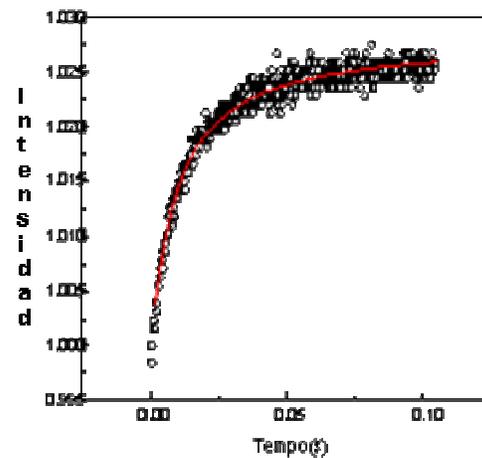


FIGURA 12. CURVA TÍPICA DO SINAL DE LT CONVERGENTE.

3.2 - Efeito Fotoacústico

O primeiro relato do efeito fotoacústico foi escrito por Alexander Graham Bell em 1880 (Bell, 1880), esse fenômeno também é conhecida pela sigla PAS: **PhotoAcoustic Spectroscopy**. Ao estudar seu fofone, Bell percebeu que um sólido (selênio) emitia um som audível, quando era incidida uma luz modulada (radiação solar periodica). O som podia ser escutado por um tubo anexado à célula. (Almond e Patel, 1996).

O efeito fotoacústico ocorre quando um feixe de luz modulada ao atingir uma amostra (que pode se encontrar dentro de uma célula hermeticamente fechada), a energia absorvida pela amostra, é convertida parcialmente ou totalmente em calor, provocando variações da pressão no gás (geralmente o ar), para o caso de uma célula hermeticamente fechada à frequência de modulação é a mesma da radiação incidente. Bell descobriu que o sinal sonoro emitido

quando o selênio era exposto ao feixe de luz modulada, poderia ser demonstrado para outros sólidos, que deveriam se comportar como um diafragma, onde se ouviam os sons emitidos quando expostos à luz modulada intensa. Ele observou que a magnitude do efeito dependia do comprimento de onda da luz e corretamente atribuiu o efeito ao fenômeno de absorção óptica, sendo assim, a base para a espectroscopia de absorção fotoacústica (PAS). Embora a descoberta de Bell tenha tido o interesse de outros cientistas como Rayleigh Roentgen e Tyndall em 1880, no entanto, eles eram limitados pela utilização do tubo audição, onde o detector era o ouvido humano (Almond e Patel, 1996).

O surgimento do microfone na década de 30 do século XX, foram retomados os estudos do Efeito Fotoacústico em gases (Veingerov et al., 1938), a utilização do microfone no estudo de gases predominou até a década 70, quando o efeito em sólidos foi retomado (Parket et al., 1973 e Rosencwaig, 1973). A teoria do Efeito Fotoacústico em sólidos desenvolvida 1976 por Rosencwaig – Gersho (Rosencwaig, 1976), conseguiu explicar a maioria dos resultados experimentais obtidos. Deste então outras aplicações têm sido desenvolvidas na área de Fotoacústica.

3.2.1- Espectroscopia Fotoacústica e Propriedades Ópticas

A Figura 13 apresentamos um arranjo experimental de um espectrômetro fotoacústico. A célula fotoacústica tem como objetivo monitorar as mudanças de temperatura na amostra, produzida pela energia ótica de um determinado comprimento de onda selecionado por um monocromador, onde a luz policromática é separada em diversos comprimentos de ondas, obtendo assim a luz monocromática (Almond e Patel, 1996).

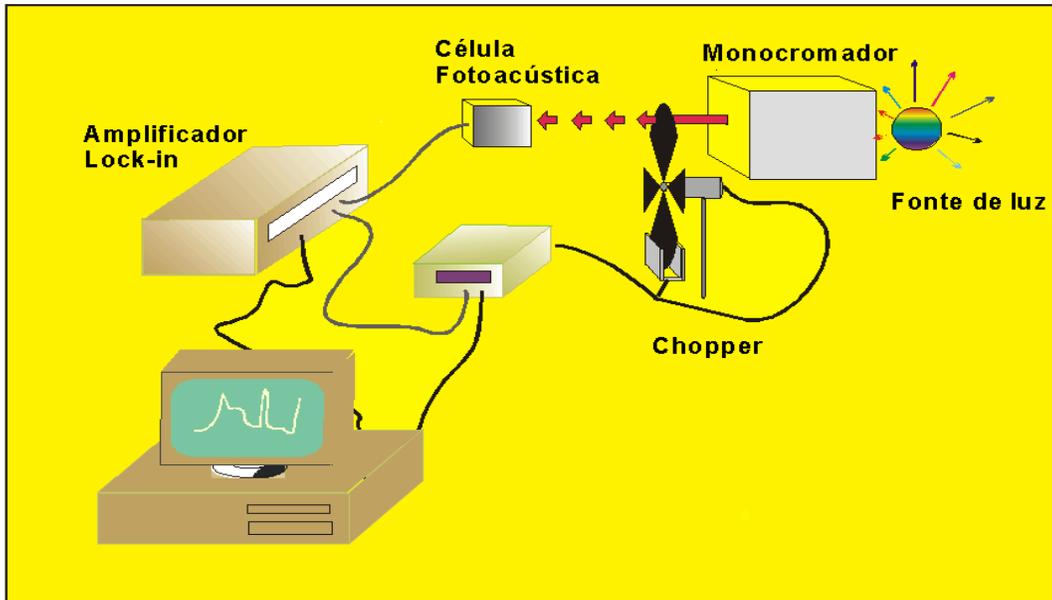


FIGURA 13- ARRANJO EXPERIMENTAL DE UM ESPECTRÔMETRO FOTOACÚSTICO.

O efeito fotoacústico é obtido na célula que é um pequeno compartimento fechado com volume constante, preenchido por um gás (em geral ar) como representado na Figura 14.

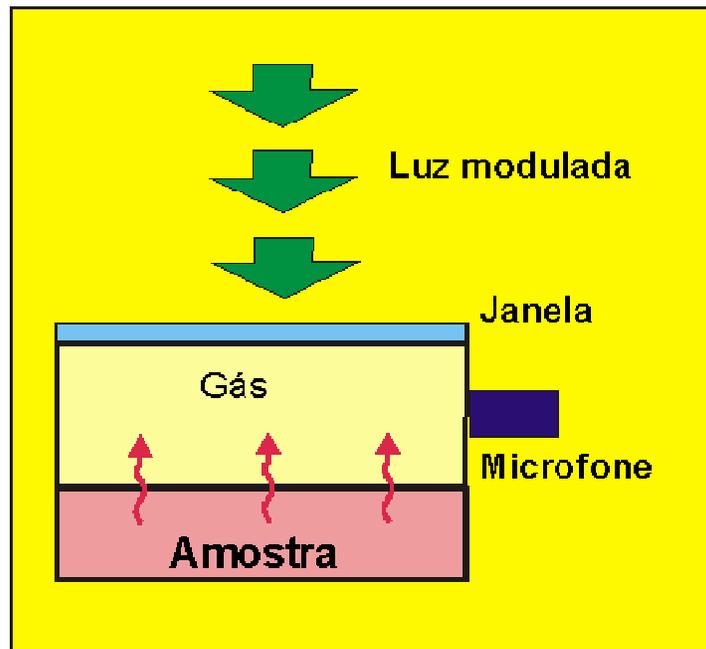


FIGURA 14- REPRESENTAÇÃO DE UMA CÉLULA FOTOACÚSTICA.

A janela de vidro permite a entrada da luz que é modulada por um chopper, o qual envia um sinal de referência para um amplificador (lock-in). A radiação que atinge a amostra é absorvida, a mudança de temperatura na amostra vai provocar alterações na pressão do gás na célula, onde são convertidas em um sinal elétrico pelo microfone dentro da célula. Esse sinal é enviado para o lock-in, que amplifica o sinal com a mesma frequência de modulação do sinal de referência, eliminando sinais indesejáveis. Depois do sinal amplificado é enviado para um microcomputador onde é analisado (Almond e Patel, 1996).

A geração de um sinal fotoacústico em uma amostra sólida pode ser explicado de acordo com três mecanismos básicos (Figura 15):

- Por difusão térmica;
- Por expansão térmica;
- Por expansão termoelástica;

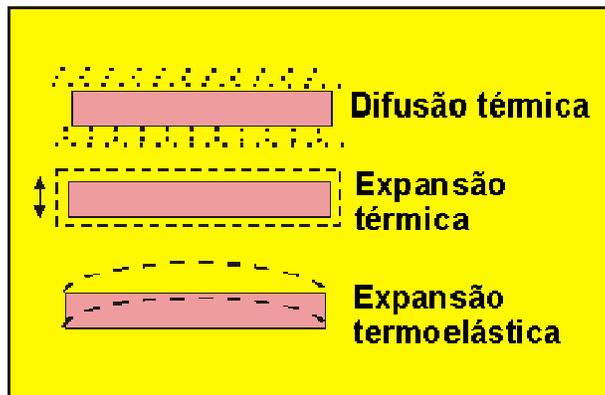


FIGURA 15- TIPOS DE MECANISMOS DO SINAL FOTOACÚSTICO.

3.2.1.1 - Mecanismos de Geração de Ondas Acústicas em Sólidos

- **Por difusão térmica**

O mecanismo de geração de uma, onda fotoacústica por difusão térmica de acordo com o modelo proposto por Rosencwaig e Gersho, 1976, baseia-se

na variação da temperatura na superfície da amostra térmica do gás circundante até a amostra, provocando uma variação de temperatura com a mesma frequência da radiação incidente. Nesse caso, apenas uma fina camada de gás, nas vizinhanças da amostra, é que responde termicamente às flutuações de temperatura da amostra. O pulso gerado pelo calor na amostra é transmitido ao gás, que ao expandir-se periodicamente gera a onda acústica.

- **Expansão térmica**

O mecanismo de geração de uma onda fotoacústica por expansão térmica conforme proposto por McDonald e Wetsel Jr. (McDonald e Wetsel Jr., 1978), consiste na vibração mecânica devido à expansão e contração da amostra que é adicionada a uma camada fina de gás, agindo sobre o resto da coluna de gás de forma tal que funciona como um pistão vibracional.

- **Expansão termoelástica**

Expansão termoelástica, é um modelo proposto por Rousset, Lepoutre e Bertrand (Rousset, 1983 apud Oliveira, 2009), no qual o sinal acústico é gerado pela flexão da superfície da amostra, onde esta se encontra presa pelas suas extremidades, o gradiente de temperatura é produzido dentro da amostra após ter absorvido a luz. A expansão térmica se comporta diferente entre os planos da amostra, que será dependente da profundidade, flexionando a amostra.

CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS: DENSIDADE/ VISCOSIDADE

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) é o órgão responsável pela regulamentação do biodiesel no Brasil, onde apresentam as especificações que o biodiesel deve cumprir e os métodos adequados para a realização de ensaios de caracterização (Anexo C). Dentre essas especificações encontram-se entre outras a viscosidade cinemática que devem ter valores entre 3,0 e 6,0 mm²/s e a densidade devem ter valores entre 850 – 900 kg/m³, respectivamente. Altas viscosidades podem conduzir sérios problemas operacionais no motor diesel, tais como a ocorrência de depósitos em várias partes do motor e dificuldades na bomba injetora de combustíveis na câmara de bombeamento (Fangrui, 1999), enquanto que, os valores de densidade exigidos para biodiesel são mais elevados do que o óleo diesel, isso compensa o seu baixo conteúdo energético. Um combustível com baixo conteúdo energético por litro resultará em uma redução na potência do motor (Knothe, 2006). Neste contexto, e de acordo com o foco deste trabalho de correlacionar as propriedades térmicas com reológicas de biodiesel de diversas fontes, neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos das propriedades físicas de densidade e viscosidade.

4.1.- Densidade

A densidade é uma propriedade física característica de uma substância pura, podendo ser usada inclusive como um indicativo do grau de pureza da mesma. No caso de misturas binárias de líquidos ou gases ou mesmo de soluções de sólidos ou gases em um solvente a densidade é uma função da composição para valores de temperatura e pressão específicos.

A densidade absoluta (ρ) é definida como sendo a razão entre a massa de uma amostra e o volume ocupado por esta massa (Equação 7) sendo expressa em kg/m³ no Sistema Internacional de Unidades (SI).

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (7)$$

em que: m é a massa da substância (kg) e v o volume correspondente (m^3).

Dependendo do estado das substâncias existem diversos métodos, diretos e/ou indiretos, que podem ser empregados para a determinação da densidade (Green e Perry, 2008). Contudo, o método mais comum para líquidos, que é o caso que interessa neste trabalho, é o conhecido como picnométrico e consiste basicamente na medida do peso de um recipiente com volume previamente calibrado chamado de picnômetro (Figura 16), construídos de vidro resistente e com baixo coeficiente de expansão térmica (Costa, 2006).



FIGURA 16- ILUSTRAÇÃO DE PICNÔMETRO.

4.2 – Viscosidade

A viscosidade pode ser definida como o atrito interno entre duas camadas de um fluido quando uma camada se move contra a outra, ocasionando uma resistência ao escoamento do fluido, ou seja, esse atrito entre as camadas internas dentro do fluido estabelece uma resistência a fluir (Incropera, 1998).

A ciência que estuda o comportamento de escoamento e deformação da matéria é chamada de reologia, que é expresso no próprio significado da palavra que tem origem no grego (rheo significa deformação) e (logia significa estudo ou ciências), portanto, é o estudo de como a matéria escoar ou deforma, quando está submetida a forças externas. Dependendo da forma como se deformam frente a uma tensão de cisalhamento sob determinadas condições de temperatura e pressão alguns fluidos apresentam uma relação linear entre esta tensão de cisalhamento e a velocidade de deformação e neste caso são chamados de newtonianos, isto é, que seguem a Lei de Newton da viscosidade. Como exemplo de fluidos newtonianos tem: o ar, a água, os óleos finos e alguns dos seus derivados. No entanto a maioria dos fluidos apresenta um comportamento mais complexo, não sendo tão simples o estudo da reologia, esses são chamados de não newtonianos (Costa, 2006).

4.2.1 - Modelo Matemático da Viscosidade

O escoamento é caracterizado pela relação proporcional ou linear entre a tensão de cisalhamento e taxa de deformação (Figura 17). Esses conceitos básicos são fundamentais para que possamos entender a terminologia específica e descrição física como também matemática para definição da viscosidade (Machado, 2002).

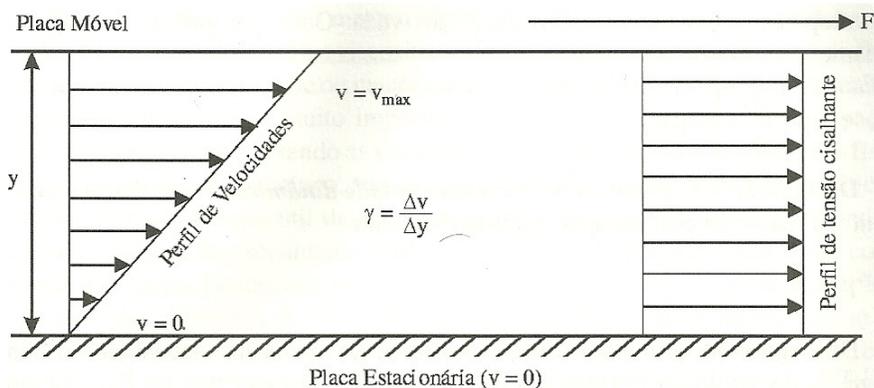


FIGURA 17- FLUIDO VISCOZO ENTRE PLACAS.

A tensão de cisalhamento (τ) é a e força tangencial aplicada em uma determinada área que resulta na deformação e conseqüentemente no escoamento do fluido pode ser matematicamente expressa por:

$$\tau = \frac{F(\text{força})}{A(\text{área})} \quad (8)$$

em que: \mathbf{F} é a força aplicada na direção do escoamento da área exposta ao cisalhamento \mathbf{A} , as unidades são o N/m^2 ou Pascal (Pa).

Por outro lado, a taxa de deformação (γ) é definida como o gradiente de velocidade de cisalhamento por uma determinada distância e pode ser expressa por:

$$\gamma = \frac{dv(\text{velocidade})}{dy(\text{distância})} \quad (9)$$

em que dv é a diferença de velocidade entre as duas camadas do fluido, e dy é distância entre elas, sendo sua unidade mais comum expressa em s^{-1} .

Dessa forma podemos obter a equação da viscosidade dinâmica (μ) de um fluido como a relação entre a força de cisalhamento e a taxa cisalhante, cujas unidades são expressas em Pa.s:

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad (10)$$

Ou podemos transformar a viscosidade dinâmica correlacionando-a com a sua massa específica ou densidade (ρ) para resultar na viscosidade conhecida como cinemática (ν) que normalmente é expressa em unidades de mm^2/s (cSt), de acordo com a Equação 11:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (11)$$

4.3 – Correlação fenomenológica entre difusividade térmica e viscosidade

Os fenômenos de transporte tem lugar em processos conhecidos como “processos de transferência” nos quais se estabelece o movimento de uma propriedade (momento, massa ou energia) em uma ou varias direções sob ação de uma força impulsora desta forma, o conhecimento das características fenomenológicas, dos princípios e leis que regem esses fenômenos assim como as relações e semelhanças entre um e outro processo são de extrema importância. Neste contexto, os mecanismos fundamentais de transporte de quantidade de movimento, calor e massa estão muito relacionados, e as equações que descrevem estes fenômenos são da mesma forma e de fato constituem casos particulares de uma equação geral de transporte (Equação 12) que pode ser deduzida para um modelo gasoso a partir da teoria cinética dos gases:

$$\Psi_{neto} = C \left(- \frac{d\Gamma}{dy} \right) \quad (12)$$

em que, Ψ_{neto} é a densidade de fluxo de propriedade que se transporta; $d\Gamma/dy$ é o incremento de concentração em uma direção qualquer, no caso y ; e C é uma constante de proporcionalidade que aglomera o significado físico de parâmetros que relacionam a distancia entre planos imaginários e a velocidade em que acontece o transporte da propriedade que se transfere.

Desta forma, para o transporte de massa para o caso de uma mistura binária de A e B componentes, calor e quantidade de movimento a Equação 12, resulta na Lei de Fick da difusão (Equação 13), na Lei de Fourier (Equação 14) e na Lei de Newton da viscosidade (Equação 15), respectivamente, e pode ser reescrita da seguinte forma para cada caso:

$$N_A = -D_{AB} \left(\frac{dC_A}{dy} \right) \quad (13)$$

em que N_A é fluxo molar do componente A por unidade de área ($\text{kmol}/\text{m}^2\text{s}$); C_A é a concentração do componente A (kmol/m^3); e D_{AB} é o coeficiente de difusividade mássica expresso em m^2/s .

$$q = -\alpha\rho C_p \frac{dT}{dy} \quad (14)$$

em que ρ é a densidade; C_p é a capacidade calorífica da substancia expressa em $\text{J}/\text{kg K}$, T a temperatura expressa em K e α é o coeficiente de difusividade térmica expressa em m^2/s .

$$\tau_{vy} = -\nu\rho \frac{dv_y}{dy} \quad (15)$$

em que ρ é a densidade; v_y é a velocidade do fluído na direção y de um plano imaginário, e ν é a viscosidade cinemática expressa em m^2/s .

Consequentemente é possível entender que os coeficientes D_{AB} , α e ν são conhecidos como propriedade de transporte e tem as mesmas unidades (m^2/s) e que correspondem à constante de proporcionalidade da Equação Geral de Transporte (Equação 12) de forma tal que: constante de proporcionalidade

$$D_{AB} \approx \alpha \approx \nu \approx \text{constante de proporcionalidade} \quad (16)$$

CAPÍTULO 5 – Materiais e métodos

5.1 Materiais

Como materiais de partida foram utilizados óleos canola, girassol, milho e soja obtidos no mercado local de Campos dos Goytacazes. No caso do óleo de crambe, foi doado pelo Centro de Pesquisa do Mato Grosso do Sul. Além dos óleos utilizamos etanol anidro (98%), solventes (acetona, hexano); hidróxido de potássio e sódio; ácido sulfúrico da VETEC e indicador ácido-base (fenolftaleína) da Coleman.

A escolha dos óleos de canola, girassol, milho e soja foi devido a sua facilidade de obtenção no mercado local, já que, o nosso primeiro objetivo era de obter um biodiesel com maior grau de pureza derivados de diferentes oleaginosas, sem nos preocuparmos com seu rendimento. Utilizamos o óleo de crambe devido a sua potencialidade por ser uma oleaginosa alternativa a soja, onde alguns motivos já foram mencionados na seção 2.1.3, é uma planta anual de inverno resistente à seca. O Brasil é o primeiro país a estudar sua viabilidade na produção de biodiesel. As pesquisas com o crambe começaram em 1995 na Fundação MS que hoje possui o registro do cultivar FMS Brilhante (GUIRRA, 2009).

5.2 – Procedimento experimental para preparação de biodiesel

Todas as amostras de biodiesel estudadas foram produzidas no Setor de Engenharia de Processos do Laboratório de tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual do Norte Fluminense. Utilizamos o processo de esterificação e/ou transesterificação química pela rota etílica, usando óleos de diversas fontes, tais como: soja, girassol, canola, milho e crambe.

As reações foram conduzidas em reator volumétrico de vidro (500 mL de capacidade útil) com geometria esférica (Figura 18) operando temperatura de 55°C e 200 rpm (agitação mecânica) em regime fechado, para o qual o reator foi acoplado a um condensador para evitar a perda de etanol por evaporação.



FIGURA 18- SISTEMA EXPERIMENTAL PARA REALIZAR AS REAÇÕES DE BIODIESEL.

Dependendo do índice de acidez as reações foram realizadas por transesterificação ou esterificação usando convenientemente como catalisador NaOH ou H_2SO_4 , respectivamente. Optou-se por empregar uma razão mássica óleo: álcool de 1:1 para um tempo total de reação de 2 horas. Ao final de cada reação a mistura resultante transferiu-se para um funil de separação (figura 19).



FIGURA 19- ILUSTRAÇÃO DO FUNIL DE SEPARAÇÃO DO BIODIESEL DA GLICERINA.

A fase superior era composta pelos ésteres de etila formados (biodiesel) e a fase inferior por glicerol e água de lavagem. Então, a fase inferior foi descartada e a fase superior submetida à evaporação em rota-evaporador para finalmente o biodiesel produzido ser purificado pela remoção da umidade e ao mesmo tempo pela eliminação do excesso de álcool. A amostra de biodiesel purificado foi submetida posteriormente aos experimentos de determinação de difusividade, degradação térmica, densidade e viscosidade.

5.3 Metodologias de Caracterização

5.3.1 – Determinação da Densidade

Para caracterizar a densidade dos óleos e seus respectivos biodieseis utilizamos o método picnométrico usando um picnômetro com um volume constante de 5 ml à temperatura de 20 e 40° C.

5.3.2 – Determinação da Viscosidade Dinâmica

Os valores da viscosidade absoluta em função da taxa de deformação foram medidos em viscosímetro Brookfield, modelo LVDVII (Brookfield Viscometers Ltd, USA), de tipo cone-placa usando o cone CP 41. As medidas foram feitas em duplicata à temperatura de 40 °C, empregando 2,0 mL de amostra. Os dados experimentais obtidos, isto é, viscosidade, taxa de deformação e tensão de cisalhamento, foram ajustados de acordo com a lei de potência (Equação 17) utilizando o software Rheocalc-32 (Figura 20) da Brookfield (USA).

$$\tau = K\gamma^n \quad (17)$$

em que: τ é a tensão de cisalhamento; γ é a taxa de deformação aplicada; n é o valor do coeficiente angular e K é o índice de consistência.

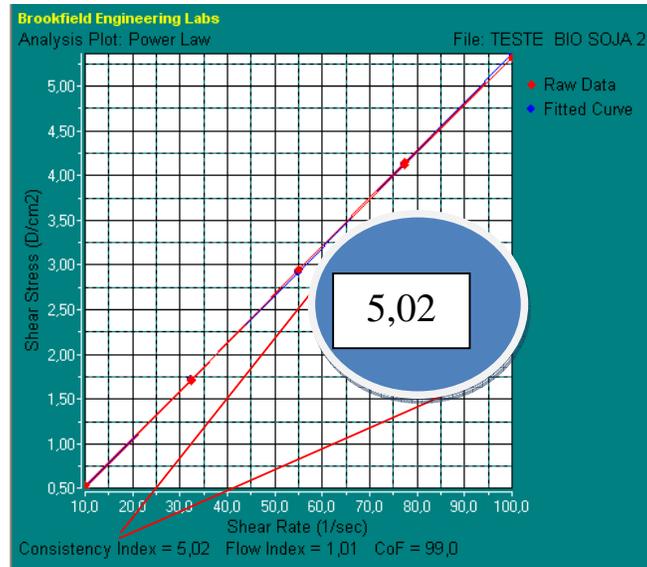


FIGURA 20- ESQUEMA ILUSTRATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO SOFTWARE RHEOCALC-32 PARA A VISCOSIDADE DINÂMICA DE BIODIESEL DE SOJA.

5.3.3 - Cálculo da Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática foi obtida para as amostras dos óleos de canola, soja, milho, girassol e crambe, como também dos seus respectivos biodieseis através da razão entre a viscosidade dinâmica (μ) pela sua massa específica ou densidade (ρ) de acordo com a Equação 11.

5.4 – Técnicas Fototérmicas

5.4.1- Lente Térmica

A configuração de Lente Térmica (LT) utilizada foi a de feixe duplo modo descasado (Figura 21), que apresenta uma alta sensibilidade. A montagem consiste na utilização de um laser de Argônio Ar^+ (Coherent Innova I308C) de alta intensidade com comprimento de onda de 488 nm para excitar. O feixe de excitação que chega até a amostra para excitá-la, passa por duas lentes convergentes com comprimento focal de 10 cm e 12,5 cm (entre as quais está localizado um obturador), por dois espelhos (onde se encontra um polarizador

entre os mesmos) e por uma lente de foco 17,5 cm, focalizado na cubeta de quartzo (amostra) de espessura de 2 mm, presa por um suporte fixo. O laser de prova utilizado é o He-Ne de baixa potência com comprimento de onda de 632,8 nm e sem absorção pela amostra, este atinge um espelho e é focalizado na amostra por uma lente de distância focal de 20 cm para provar a LT formada. 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 pequeno, esse procedimento pode ser encontrado no anexo E. Ao passar pela amostra o feixe de prova percorre um longo caminho garantindo que apenas o centro do feixe do laser seja detectado. O laser de prova ao passar pela lente formada terá uma modificação no seu caminho óptico que será captado pelo detector em um campo distante.

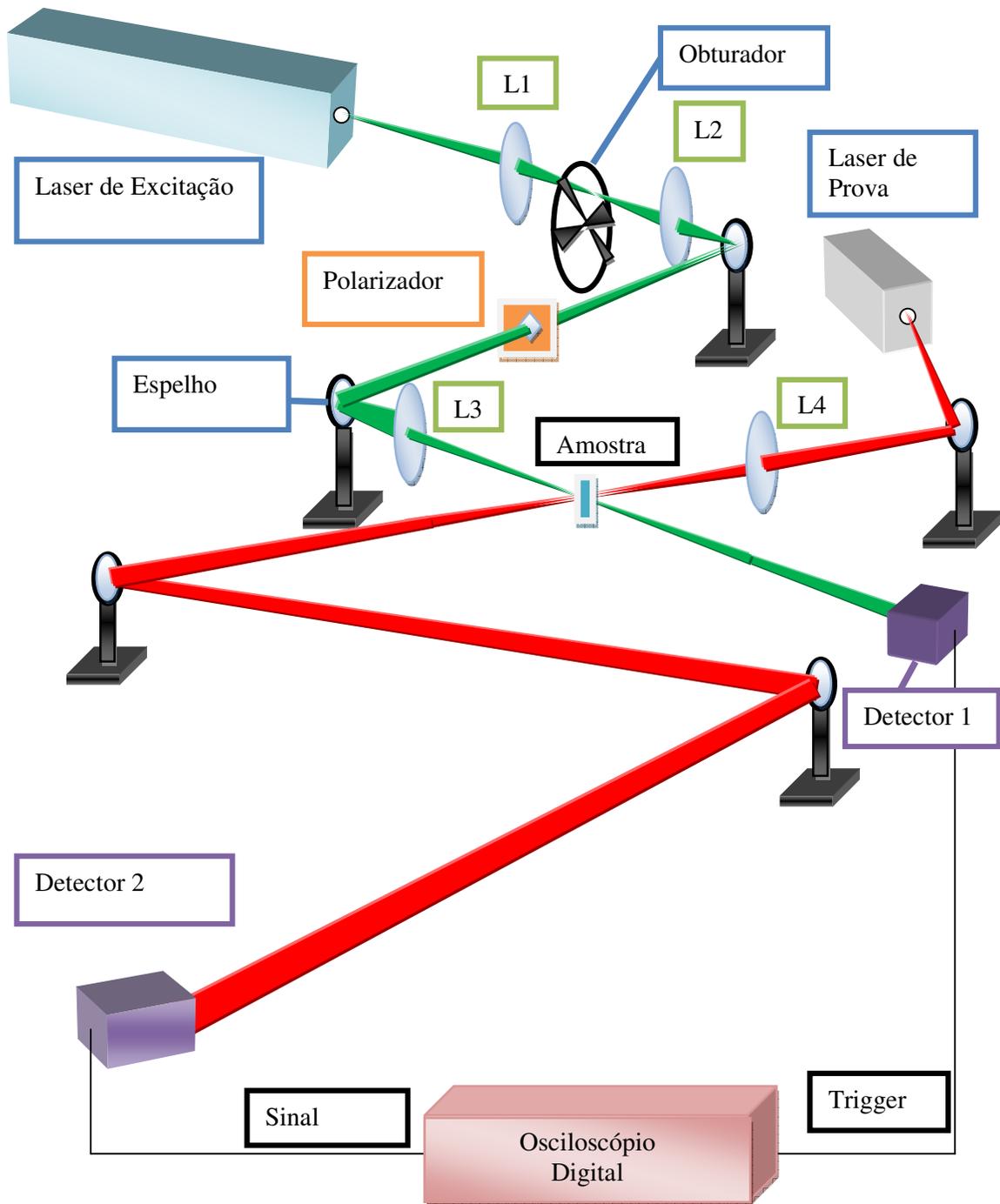


FIGURA 21- APARATO EXPERIMENTAL DA TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA.

O laser de prova ao passar pela lente formada sofrerá uma modificação no seu caminho ótico que será captado pelo detector em um campo distante.

O sinal luminoso detectado será convertido em sinal elétrico pelo sistema de aquisição (osciloscópio digital Tektronix modelo TDS 1002) que envia os dados para o computador onde será tratado por um software de análise de gráfico e será fornecido a curva característica de Lente Térmica, através de ajuste matemático (equação 5) teremos a difusividade térmica (α) do óleo e biodiesel através da variação de fase (θ) em função do tempo. A lente formada se comporta de forma divergente por se tratar de um líquido e o sinal decai em função do tempo de formação da lente (Figura 22).

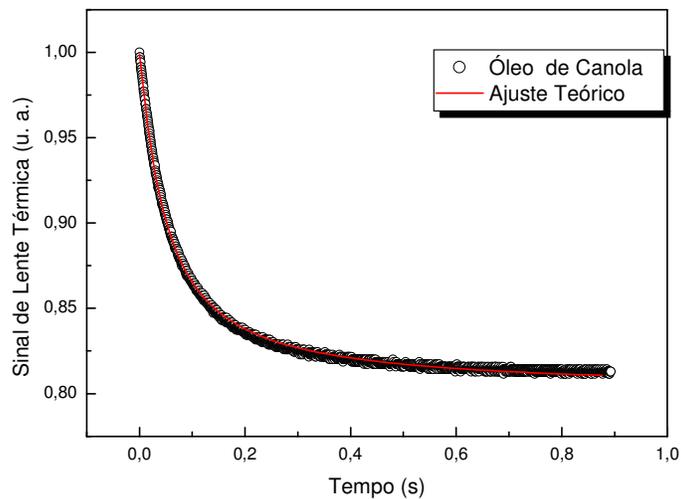


FIGURA 22- SINAL DE LENTE TÉRMICA DO ÓLEO DE CANOLA.

5.4.2- Espectroscopia Fotoacústica (FA)

Na Figura 23 apresentamos a configuração experimental da espectroscopia fotoacústica de absorção óptica (FA), a fonte de luz utilizada é uma lâmpada de arco-xenônio de 1000W, que passa por um monocromador conjugado com um filtro absorvedor que seleciona os comprimentos de onda, essa radiação atravessa um modulador mecânico – chopper (Stanford Research and System, modelo SR540). O feixe incide em uma célula fotoacústica comercial (MTEC, EUA), o sinal pré-amplificado é direcionado ao amplificador – lock-in (Stanford Research and System, modelo SR830), que

está ligado ao computador. Para eliminar variações espectrais da fonte luminosa, realizamos uma calibração com a amostra padrão (carvão) fornecida pela MTCE, onde o sinal fotoacústico obtido que queremos analisar é dividido pelo sinal padrão (MTCE apud Oliveira, 2009).

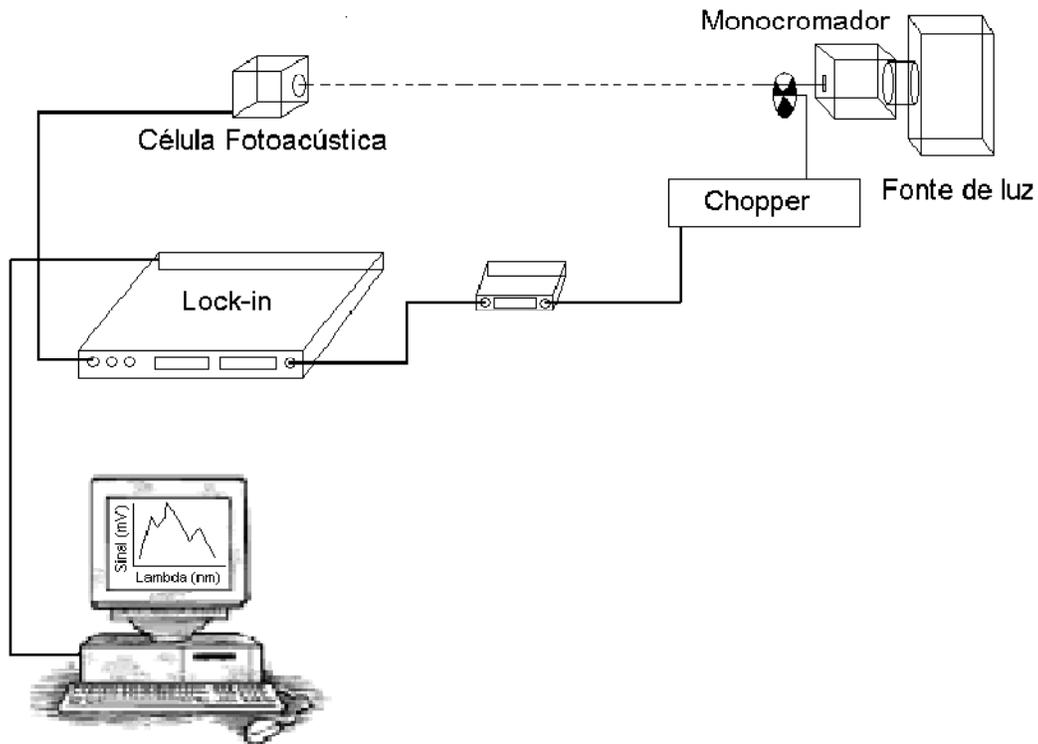


FIGURA 23- ARRANJO EXPERIMENTAL PARA AS MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA DE ABSORÇÃO ÓPTICA.

5.5 - Degradações Térmicas dos óleos e seus biodieseis

As degradações térmicas foram realizadas nas amostras dos óleos de soja, canola e crambe e seus respectivos biodieseis, para degradar as amostras utilizou-se uma estufa *Isotemp Vacuum Oven – Model 280 A* (Figura 24).



FIGURA 24- ESTUFA ISOTEMP VACUUM OVEN – MODEL 280.

Para o estudo de degradação térmica as amostras foram colocadas em cadinhos de cerâmica 3 ml de óleo ou biodiesel e as degradações foram realizadas em temperaturas fixas de 150 °C e 200°C, em determinados intervalos de tempo, ou seja, para amostras do óleo e biodiesel de soja foram degradadas em intervalos de tempo de 3, 6, 9, 12 e 15 horas, enquanto as de canola e crambe em intervalos de 5, 10 e 15 horas.

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 – Resultados das análises de densidade

Os resultados das análises de densidade tanto para os óleos como para seus biodieseis correspondentes são apresentados na Tabela 3. Como esperado, observamos que as amostras de óleos apresentam valores mais elevados do que seus respectivos biodieseis. A redução da densidade para os biodieseis se deve certamente as quebras das moléculas de triglicerídeos em cadeias menores de monoalquil ésteres durante o processo de transesterificação das oleaginosas. Salienta-se que todas as amostras de biodieseis apresentaram valores dentro das normas da ANP, que determina que estas se encontrem entre 850 - 890 g/cm³ à temperatura de 20 °C. Como a densidade é uma função da temperatura, obviamente para todas as amostras de óleos e biodieseis, os valores da densidade foram maiores à 20°C comparativamente com aqueles determinados à 40°C.

Tabela 3 - Medidas de densidade dos óleos e seus respectivos biodieseis medidos através do método picnométrico..

		Valores de densidade (ρ) (g/mL)	
		T = 20 °C	T = 40 °C
Biodiesel	Canola	0,880 ± 0,010	0,862 ± 0,010
	Girassol	0,881 ± 0,010	0,864 ± 0,010
	Soja	0,890 ± 0,001	0,875 ± 0,098
	Milho	0,883 ± 0,008	0,866 ± 0,010
	Crambe	0,881 ± 0,010	0,864 ± 0,010
Óleo vegetal	Canola	0,927 ± 0,010	0,909 ± 0,010
	Girassol	0,930 ± 0,010	0,913 ± 0,010
	Soja	0,929 ± 0,010	0,911 ± 0,010
	Milho	0,926 ± 0,010	0,908 ± 0,010
	Crambe	0,915 ± 0,010	0,901 ± 0,010

6.2 – Viscosidade

Os resultados das análises de viscosidades tanto para os óleos como para seus biodieseis correspondentes são apresentados na Tabela 4 onde pode ser

verificado que segundo a ANP para um bom funcionamento motor diesel quando se utiliza como combustível o biodiesel, os valores de viscosidade devem estar entre 3,0 a 6,0 mm²/s. Com a reação de transesterificação houve praticamente uma redução de uma ordem de magnitude da viscosidade dos óleos em relação a seus respectivos biodieseis. Dentro destes, os de canola, girassol e soja estiveram dentro das especificações da ANP. No entanto, os valores de milho e crambe apresentaram viscosidades um tanto elevadas em relação às normas. Em principio a única explicação que temos para este fato é a possível reminiscência de mono e di-glicerídeos resultantes de uma conversão incompleta durante a reação de síntese de biodiesel a partir destes óleos.

Tabela 4 – Resultados da análise de viscosidade cinemática para cada óleo e seu correspondente biodiesel.

		Valores de viscosidade (v) (mm ² /s) à T = 40 °C
Biodiesel	Canola	4,8 ± 0,005
	Girassol	5,2 ± 0,005
	Soja	5,7 ± 0,005
	Milho	7,7 ± 0,005
	Crambe	6,7 ± 0,005
Óleo vegetal	Canola	37,2 ± 0,005
	Girassol	33,2 ± 0,005
	Soja	31,3 ± 0,005
	Milho	34,9 ± 0,005
	Crambe	52,3 ± 0,005

6.3 - Difusividade

Para realizarmos as medidas de difusividade utilizamos a técnica de Lente Térmica (LT) para as diversas amostras de óleos (canola, girassol, soja, milho e crambe) e seus respectivos biodieseis. Como foram mencionadas anteriormente, as medidas foram realizadas no modo descasado por apresentar maior sensibilidade.

A amostra era colocada em uma cubeta de quartzo de espessura de 2 mm. O alinhamento é realizado de maneira que o laser de prova He-Ne ($\lambda=632,8\text{nm}$) cruze a cintura do feixe do laser de excitação Ar^+ ($\lambda= 488 \text{ nm}$), posição em que se encontra a amostra, com um ângulo pequeno. As posições da cintura do feixe se encontram na Tabela 5, e os parâmetros V igual a 1,79 e m igual a 48, mais detalhes se encontram no anexo E.

Tabela 5. Parâmetros dos lasers na configuração modo descasado.

Laser	$\lambda(\text{nm})$	$z_c(\text{cm})$	$\omega_0(10^{-3}\text{cm})$	Distância($z_0\text{cm}$)
<i>Ar</i>	488,0	0,60	3,05	17,1
<i>He – Ne</i>	632,8	5,27	10,3	20,9

Ao passar pela amostra o feixe de prova percorre um longo caminho garantindo que apenas o centro do feixe do laser seja detectado e convertido em sinal elétrico (evitando os efeitos de bordas). Utilizamos um polarizador para variarmos a potência do feixe de excitação antes do feixe atingir a cubeta. A figura 25 apresenta uma curva característica do sinal de Lente Térmica (circulo preto). O valor da difusividade térmica é obtido a partir do ajuste matemático (linha contínua vermelha) utilizando a equação 5.

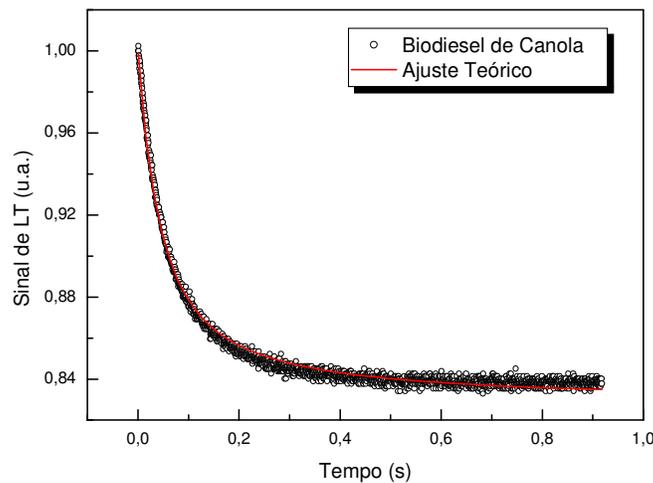


FIGURA 25- SINAL DE LENTE TÉRMICA DO BIODIESEL DE CANOLA.

Para nos certificarmos que os valores obtidos para difusividade estão corretos, são realizadas as medidas para diversos valores de difusividade para diferentes valores de potência do laser de excitação. As Figuras 26 e 27 apresentam o sinal de Lente Térmica (LT) em função da potência, uma vez obtidos os valores de difusividade serão realizadas médias.

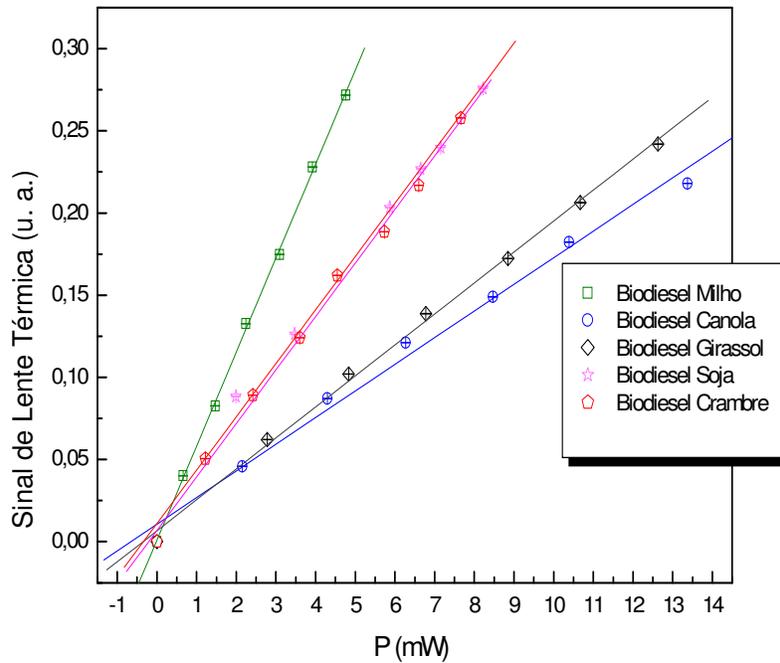


FIGURA 26- SINAL DE LENTE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO LASER DE EXCITAÇÃO PARA OS BODIESEIS.

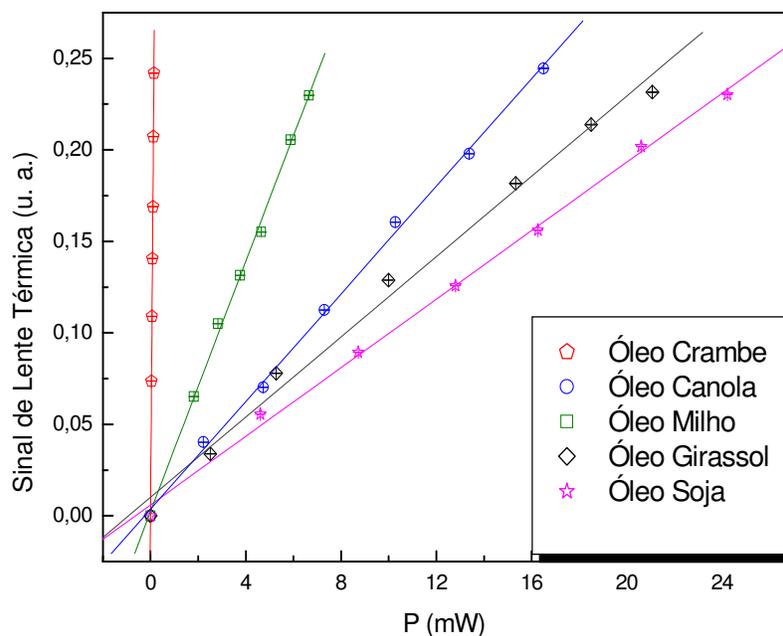


FIGURA 27- SINAL DE LENTE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO LASER DE EXCITAÇÃO PARA OS ÓLEOS.

Observa-se um comportamento linear para cada amostra. Este comportamento era esperado pela equação 6, onde o coeficiente absorção (A), a espessura da amostra (L), o comprimento de onda do LASER de prova (λ_p), a condutividade térmica (K) e a variação do índice de refração em função da temperatura (dn/dT) são constantes.

A Equação 6 pode ser reescrita:

$$\theta = \beta.P \quad (18)$$

em que β representa as constantes $(AL / K\lambda_p) dn/dT$.

Os valores de difusividade térmica se encontram na Tabela 6 e como ser verificado que as amostras dos óleos apresentaram aproximadamente valores de 5 a 20% menores do que seus respectivos biodieseis, isso se deve a quebras das moléculas de triglicerídeos durante o processo de transesterificação, permitindo assim as moléculas de biodieseis por serem

menores, terão maiores mobilidades do que as dos óleos, desta forma transmitem mais facilmente o calor.

Tabela 6 – Resultados da análise de determinação da difusividade térmica para cada óleo e seu correspondente biodiesel.

Biodieseis/ Óleos vegetais	Valores de difusividade térmica (α) (mm^2/s) à $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$
Canola	$0,1251 \pm 0,0009$
Girassol	$0,1107 \pm 0,0006$
Soja	$0,1080 \pm 0,0004$
Milho	$0,1120 \pm 0,0007$
Crambe	$0,1031 \pm 0,0004$
Canola	$0,1023 \pm 0,0002$
Girassol	$0,1050 \pm 0,0006$
Soja	$0,1018 \pm 0,0004$
Milho	$0,1050 \pm 0,0005$
Crambe	$0,1009 \pm 0,0004$

Uma análise mais detalhada dos valores obtidos de difusividade térmica revelou que a mesma variou em forma exponencial e inversamente proporcional com o índice de iodo de cada tipo de biodiesel, exceto para o caso do crambe, que mesmo tendo o menor índice de iodo, apresentou um comportamento atípico (Figura 28).

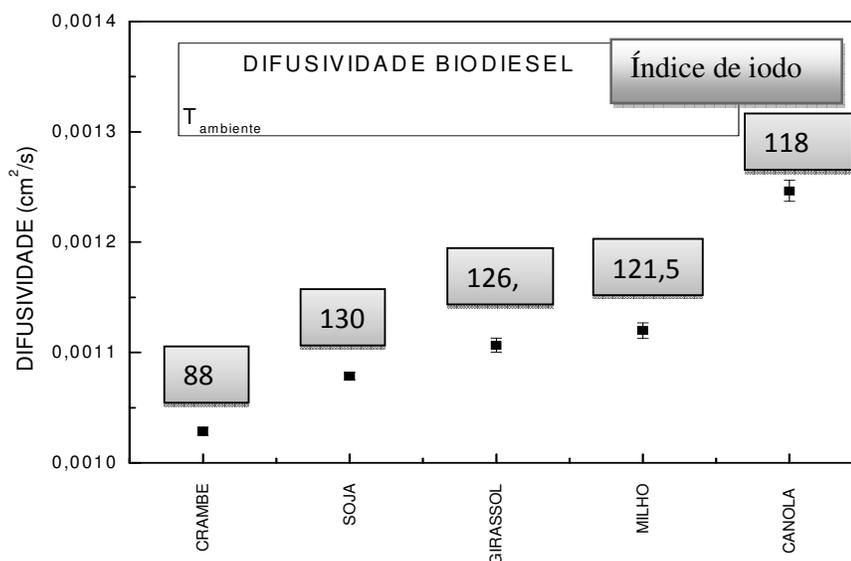


FIGURA 28- CORRELAÇÃO ENTRE A DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE CADA BIODIESEL PRODUZIDO EM FUNÇÃO DO ÍNDICE DE IODO DO ÓLEO CORRESPONDENTE.

Isto é muito interessante, pois o índice de iodo é um parâmetro que é normalmente expresso em uma faixa de valores (valores médios correspondem a: canola – 118; milho – 122; girassol - 127 e soja – 130 de acordo com Knothe e colaboradores, 2006) que indica o grau de insaturação presente nas moléculas dos ésteres ou dos óleos (Constantino, 2009).

Nesta parte do trabalho, ainda não podemos afirmar qual foi a razão para que a amostra de crambe tenha apresentado um comportamento atípico, esses valores do índice de iodo não foram determinados experimentalmente neste trabalho e sim apenas tomados da literatura. Contudo, uma provável explicação deste comportamento poderia estar na composição do óleo de crambe e seu respectivo biodiesel que tem cadeias de ácidos graxos de até 18:1 a 22:1 (Silva, 2009) com uma composição da ordem 18 a 57%, respectivamente, diferentemente dos outros óleos cuja predominância fica com cadeias em torno 18:0 a 18:2 carbonos aproximadamente.

Depois de todos esses resultados observados de maneira separada tanto para a viscosidade como para a difusividade térmica considerou-se interessante estabelecer uma correlação entre ambas as propriedades através do Número de Prandtl (Equação 19). O número de Prandtl (Pr) é expresso em

forma adimensional e na prática aproxima a razão de viscosidade cinemática e difusividade térmica de um fluido, expressando a relação entre a difusão de quantidade de movimento e a difusão de quantidade de calor dentro do próprio fluido, desta forma ele é uma medida da eficiência destas transferências nas camadas limites hidrodinâmica e térmica (Sissom e Pitts, 2001).

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{\alpha} \quad (19)$$

De acordo com os resultados da Tabela 7 o numero de Prandtl para os biodieseis diminuiu uma ordem de magnitude em relação ao valor dos seus respectivos óleos. Essa diminuição no valor do Pr pode ser entendida como uma maior facilidade para a difusão do calor no biodiesel em relação ao óleo e de fato a difusividade térmica determinada experimentalmente foi de 5 a 20% maior para o biodiesel em função do tipo de óleo.

Tabela 7 – Resultados da análise do numero de Prandtl para cada óleo e seu correspondente biodiesel.

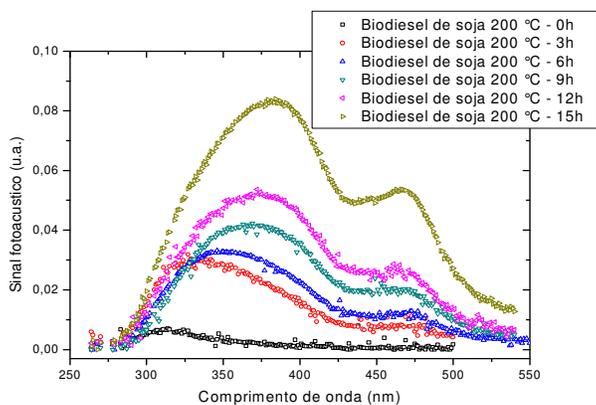
	ν (mm ² /s) T = 40 °C	α (mm ² /s)	Pr (NºPrandtl)	
Biodiesel	Canola	4,8 ± 0,005	0,1251 ± 0,0009	38,4 ± 0,04
	Girassol	5,2 ± 0,005	0,1107 ± 0,0006	47,0 ± 0,05
	Soja	5,7 ± 0,005	0,1080 ± 0,0004	53,4 ± 0,05
	Milho	7,7 ± 0,005	0,1120 ± 0,0007	68,9 ± 0,04
	Crambe	6,7 ± 0,005	0,1031 ± 0,0004	65,0 ± 0,05
Óleo vegetal	Canola	37,2 ± 0,005	0,1023 ± 0,0002	363,6 ± 0,056
	Girassol	33,2 ± 0,005	0,1050 ± 0,0006	316,2 ± 0,066
	Soja	31,3 ± 0,005	0,1018 ± 0,0004	307,5 ± 0,063
	Milho	34,9 ± 0,005	0,1050 ± 0,0005	332,4 ± 0,074
	Crambre	52,3 ± 0,005	0,1009 ± 0,0004	518,3 ± 0,069

Estes resultados são importantes no que se refere a problemas referentes à ignição/ combustão do biodiesel ou mesmo de misturas binárias diesel/ biodiesel. Pois no processo de combustão interna, os combustíveis são submetidos a condições termodinâmicas que envolvem problemas de

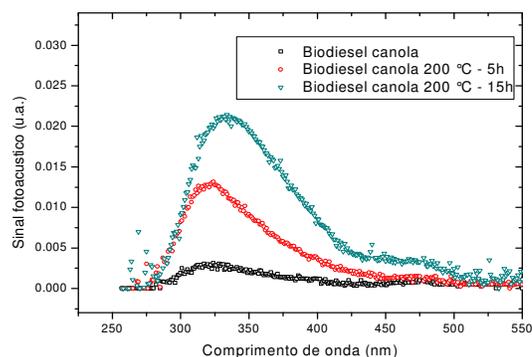
escoamento dos fluídos, transferência de calor e massa, mudança de fases e reação química. Neste contexto, este trabalho encontra aplicação prática em problemas de simulação computacional aplicados à combustão (Morón-Villarreyes e col., 2007; Prasath e col., 2010) onde necessariamente são desenvolvidos modelos matemáticos que combinam propriedades físico-químicas dos combustíveis, com grupos adimensionais que incluem fenômenos simultâneos de transferência de calor, massa e momento, entre os quais podem citados: Reynolds (Re), Peclet (Pe), Prandtl (Pr), Schmidt (Sc) e Mach (Ma) entre outros.

6.4 – Resultados das degradações térmicas

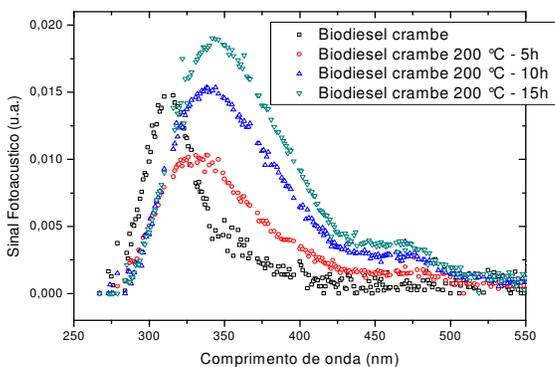
Com o intuito de verificarmos se o biodiesel poderia sofrer um processo de degradação térmica quando submetido às temperaturas de 150 e 200 °C, as amostras de óleos e seus correspondentes biodieseis de canola, soja e crambe foram obtidos espectros de absorção através da técnica de espectroscopia fotoacústica e os perfis de viscosidade durante 15 horas de tratamento conforme descrito nos materiais e métodos. Neste contexto, os resultados dos espectros de absorção para as amostras de biodiesel à 200°C são apresentados nas Figuras 29.



a)



b)



c)

FIGURA 29- ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE BODIESEL DEGRADADO À TEMPERATURA DE 200°C DURANTE 15H: A) BODIESEL DE SOJA; B) BODIESEL DE CANOLA C) BODIESEL DE CRAMBE.

Como pode ser observado, a medida que aumenta o tempo de degradação ocorre um aumento notável da intensidade dos picos para os valores que variaram aproximadamente 310 a 390 nm, tendo um deslocamento destes para direita, bem como, o surgimento de um segundo pico por volta dos 475 nm em relação ao espectro do biodiesel não degradado.

Neste momento não é possível discriminar o efeito desta degradação sobre a estrutura química do biodiesel, entretanto, os perfis dos espectros de absorção obtidos nos levam a considerar que se tratam de alterações estruturais, que podem estar associadas a quebras de ligações duplas, semelhante à fenômenos típicos de degradação oxidativa.

Um estudo realizado por Constantino et al. (2009) por espectroscopia no infravermelho via transformada de Fourier (FTIR) para o óleo e biodiesel de girassol, revelou aumento nas bandas de absorção, que dependem dos ácidos graxos presentes no óleo empregado, podendo ser mais ou menos intenso em comparação com seu respectivo biodiesel. Além disso, Conceição e col. (2007) estudando a degradação de biodiesel de mamona através da espectroscopia de infravermelho observaram uma redução da intensidade da transmitância com o tempo de degradação, isto é, a intensidade do espectro de absorção aumenta.

A partir dos resultados obtidos na Figura 29, na região do visível, também foi observado uma elevação na intensidade do sinal fotoacústico com o aumento do tempo de degradação, ou seja, uma elevação no coeficiente de absorção.

Uma vez obtida à degradação térmica, foram analisados os perfis de viscosidade ao longo do tempo e os resultados (Figuras 30 e 31) revelaram um aumento nos valores da viscosidade em função da temperatura e do tempo de tratamento, sendo mais expressivo para valores de temperatura de 200⁰C. À medida que aumentava o tempo de exposição das amostras nas suas respectivas temperaturas de degradações, os valores das viscosidades se elevavam, e conseqüentemente o líquido ficava mais viscoso, isso pode ser atribuído a um fenômeno conhecido por polimerização oxidativa, conforme relatado por Conceição e col. (2007).

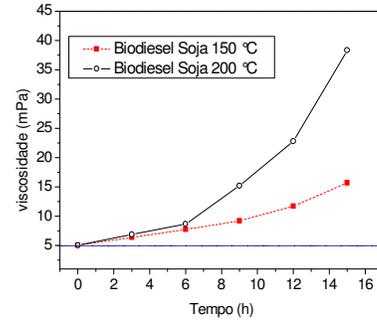
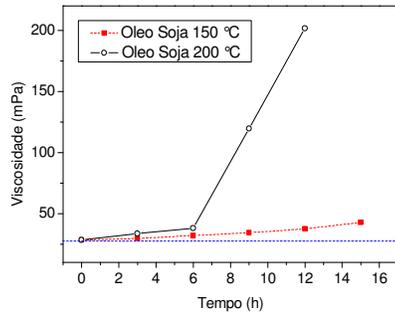


FIGURA 30. PERFIS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ÓLEO E BIODIESEL DE SOJA DEGRADADOS 150 E 200 °C.

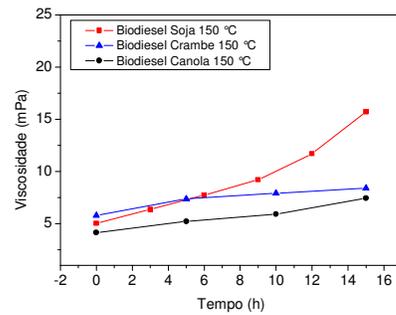
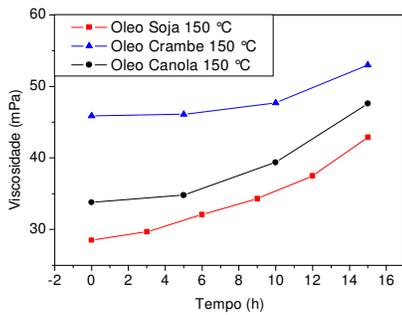


FIGURA 31- PERFIS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÓLEOS E SEUS RESPECTIVOS BIODIESEIS DEGRADADOS À TEMPERATURA DE 150 °C.

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÃO

Depois finalizar a caracterização das propriedades térmicas e reológicas de biodiesel de diversas fontes e avaliar a sua degradação térmica sob condições controladas de temperatura podemos dizer que os objetivos propostos foram alcançados e desta forma, os resultados foram altamente satisfatórios permitindo formular as seguintes conclusões:

- No estudo das propriedades térmicas observamos uma dependência inversamente proporcional da difusividade térmica com o índice de iodo, isto é, quanto maior for o índice de iodo médio, menor é o valor da difusividade. Exceto para o biodiesel de crambe que apresentou um comportamento atípico.
- Na análise combinada da transferência de calor e momento, o número de Prandtl para os biodieseis diminuiu em torno de uma ordem de magnitude em relação a seus óleos correspondentes resultando comparativamente em difusão mais rápida do calor nos diferentes biodieseis.
- De acordo com os resultados de espectroscopia de absorção fotoacústica e das alterações de viscosidade observadas, é possível induzir que acontece uma degradação térmica do biodiesel sob as condições de temperatura estudadas.
- Os resultados deste estudo são particularmente importantes em estudos de estabilidade térmica e na simulação e modelagem matemática de problemas de combustão tanto de misturas binárias de diesel/ biodiesel como de biodiesel puro.

Referências Bibliográficas

- Almond, D.; Patel, P.; Physics and Its Applications - Photothermal Science and Techniques; Editora Chapman & Hall, 1996.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, "Anuário estatístico da indústria brasileira do petróleo 1990 - 1998", Rio de Janeiro, 1999. p.134.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo; Resolução N^o 06/2009:<
<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 09 de fevereiro de 2010.
- Aranda, D.; Biodieselbr, N^o 9, p.24-25, 2009.
- Baesso, M. L., Shen, J., Snook, R.D., *J. Appl. Phys.* 75 (1994), 3732.
- BAIRD, C. Química Ambiental. Bookman, 2002.
- Baptista, M. S; Métodos Analíticos Ultrasensíveis: Lente Térmica e Técnicas Correlatas, USP, vol.22 n.4 São Paulo julho/ agosto, 1999.
- Branco, S. M.; O Meio Ambiente em Debate; Editora Moderna, 1999.
- Braun, S.; Appel, L. G.; Schumal, M. ; A Poluição Gerada por Máquinas de Combustão Interna Movidas à Diesel - A Questão do Particulados. Estratégias Atuais para a Redução e Controle das Emissões e Tendências Futuras; Química Nova, vol.27, N^o3, 2003.
- Brock, J.; Nogueira, M. R.; Zakrzewski, C.; Corazza, F. de C.; Corazza, M. L.; Oliveira, J. V.; Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. Ciência Tecnologia de Alimentos; Campinas, 28: 564-570, jul.-set. 2008.
- Brown, T. L.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R.; Química – A Ciência Central; 9^o Edição, 2005.
- Castro, M. P. P.; Andrade, A. A.; Franco, R.W.A.; Miranda, P. C. M. L.; Sthel, M.; Vargas, H.; Constantino, R.; Baesso, M. L.; Chemical Physics Letters, 411, 18-22, 2005.
- Conceição M. M., Candeia R. A., Dantas H. J., Soledade L. E., Fernandes V. J., Souza A. G., Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel, *Energy & Fuels*, **19** 2185-2188, 2005.
- Conceição, M. M.; Fernandes, V. J.; Araujo, A. S.; Farias, M. F.; Santos, L. M. G.; Souza, A. G. Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel, *Energia & Fuel* 2007, 21, 1522-1527.

- Constantino R., Espectroscopia de Lente Térmica: Um Novo Método para a Avaliação da Oxidação e da Eficiência da Reação de Transesterificação Durante a Produção de Biodiesel, Tese de Doutorado em Física – Universidade Estadual de Maringá, 2009.
- Costa, T. S., Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2006.
- Duarte, A.; *Esperança Nacional*. Revista biodieselbr p. 24 e 34, Curitiba, PR jun/jul, 2008.
- Feltre, R.; Química Orgânica; Editora moderna, vol3, 2004.
- Ferrari, R. A.; Oliveira, V.S.; Scabio, A.; Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico – Química e Consumo em Gerador de Energia; Química Nova, vol.28, Nº1, 19-23, 2005.
- Ferreira, S. L.; Santos, A. M.; Souza, G. R.; Polito, W. L.; Módolo, D. L.; Análise por Cromatografia gasosa de BTEX nas Emissões de Motor de Combustão Interna Alimentado com Diesel e Mistura Diesel-Biodiesel (B20), *Quim.Nova*, Vol. 31, Nº 3, 539-545, 2008.
- Gordon, J. P.; Leite, R. C. C.; Moore, R. S.; Porto, S. P. S.; Whinnery, J. R.. *Journal of Applied Physics* 36(1): 3-&. (1965).
- Grabner, F. R.; Siebert, D. R.; Flynn, G. W.; “Laser-Induced Time-Dependent Thermal Lensing Studies of Vibrational Relaxation – Translational Cooling in Ch₃f.” *Chemical Physics Letters* 17(2): 189 – 194. 1972.
- Green, D.W.; Perry, R.H. *Perry’s Chemical Engineer’ Handbook*. 8 TH McGraw-Hil, New York, 2008.
- Guirra, F. *Uma Fonte Promissora*. Revista biodieselbr, p. 40 e 46, Curitiba, PR 2009.
- Fabiano, D. P.; Rosa, C. A.; Marciniuk, L. L.; Cardoso, D. Simulação da Reação de Esterificação para Obtenção do Biodiesel. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP, 2007.
- Fangrui, M.; Hanna, M. A.; Biodiesel Production: a Review; *Bioresource Technology*, 1999.

- Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol 92, No. 5, p. 405-416, 2001.
- Furtado, N., Palestra intitulada: Programa Rio Biodiesel, ministrada na Conferência da Biodieselbr em 30 de maio de 2008, Rio de Janeiro.
- Guirra, F.; *Biodieselbr*, Nº 9 , p.41-47, 2009.
- Hu, C.; Whinnery, J. R.; *Appl. Opt.* 1973, 12, 72.
- Huber, G. W.; Dale, B. E.; *Scientific American Brasil*, Nº 87, p.24-31, 2009.
- Incropera, F. P.; DeWitt, D. P.; *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*. Editora LTC, 1998.
- Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl. J.; Ramos, L. P.; *Manual de Biodiesel*. Editora Blucher, 2006.
- Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S.; *Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos; Química Nova*, Vol. 32, Nº. 6, 2009.
- Machado, J. C. V.; *Reologia e escoamento de Fluidos – ênfase na Indústria do Petróleo*. Editora Interciência, 2002.
- Mano, E. B.; Pacheco, E. B. A. V.; Bonelli, C. M. C.; *Meio Ambiente, Poluição e Reciclagem*. Editora Edgard Blücher, 2005.
- MDL – O Mecanismo de Desenvolvimento Limpo; *Guia de Orientação*; Editora FGV; Rio de Janeiro: Fundação Getulio Vargas, 2002.
- Moron-Villarreyes, J.A. ; Soldi, C. ; Amorim, A.M. ; Pizzolatti, M.G.; Mendonça Jr. A.P. ; D’Oca, M.G.M. Diesel/biodiesel proportion for by-compression ignition engines. *Fuel* 86, 1977–1982 (2007).
- OLIVEIRA, L. M.; *Estudo e caracterização de propriedades ópticas, térmicas, magnéticas e estruturais de cerâmica vermelha, através de técnicas fototérmicas*, Dissertação de Mestrado - Ciências Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 2009.
- Parker, J. G.; *Appl. Opt.*, 12 (12), 2974(1973).
- Prasath, B.R; Tamilporai, P.; Shabir, M.F. Analysis of combustion, performance and emission characteristics of low heat rejection engine using biodiesel. *International Journal of Thermal Sciences*, 49 (12), 2483-2490 (2010).
- Parente, E. J. de S. et al. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: Tecbio, 2003.

- Pereira, J.R., Detecção Fotopiroelétrica em Materiais Líquidos e Pastosos, Tese de Doutorado em Física-Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel; Testes e Ensaios para Validação do Uso da Mistura Biodiesel B5 em Motores e Veículos, 2009.
- Rivaldi, J. D., Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, p.44-51, 2007/2008.
- Rosencwaig, A.; Opt. Comm., 7(4), 305 (1973).
- Rosencwaig, A.; GERSHO, A., J. Appl. Phys., 47 (1), 64 (1976).
- 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.
- Sissom, L. E.; Pitts, D. R.; Fenômenos de Transporte; Editora Livros Técnicos e Científicos (LTC), 2001.
- Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na óleo-química. Química Nova, 30, 3, 667, 2007.
- Tulcán, O. E. P.; Estudo do Desempenho do Grupo Motor-Gerador Alimentado com Diferentes Misturas Diesel-Biocombustíveis e Avaliação de Emissões; Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica); Universidade Federal Fluminense – UFF, Niterói, 2009.
- Veingero, M.L.; Dokl. Akad. Nauk. SSSR; 19, 687, 1938.

ANEXOS

Anexo A – CQNUMC

A CQNUMC é separada em três grupos:

- Países industrializados (Anexo A-I)
- Países desenvolvidos que pagam os custos para países em desenvolvimento (Anexo A-II)
- Países em desenvolvimento

Países industrializados concordam em reduzir suas emissões (especialmente dióxido de carbono) a níveis abaixo das emissões de 1990. Se eles não puderem fazê-lo, terão que comprar créditos de carbono.

Os países em desenvolvimento são chamados países do “não Anexo A-I”. Os países em desenvolvimento não possuem metas de emissão junto a CQNUMC, mas apresentam algumas obrigações como a implantação de programas nacionais de mitigação.

- Países industrializados (Anexo A-I)

Alemanha	Espanha	[†] Letônia
Austrália	Estados Unidos da	[*] Liechtenstein
Áustria	América	[†] Lituânia
[†] Belarus	[†] Estônia	Luxemburgo
Bélgica	[†] Federação Russa	[*] Mônaco
Bulgária a/	Finlândia	Noruega
Canadá	França	Nova Zelândia
Comunidade	Grécia	Países Baixos
Européia	[†] Hungria	[†] Polônia
^{†*} Croácia	Irlanda	Portugal
Dinamarca	Islândia	Reino Unido da Grã-
^{†*} Eslovaquia	Itália	Bretanha e Irlanda do
[*] Eslovênia	Japão	Norte

†* República Tcheca

† Romênia

Suécia

Suíça

Turquia

† Ucrânia

† Países em processo de transição para uma economia de mercado.

*Nota do Editor: Países que passaram a fazer parte do Anexo I mediante emenda que entrou em vigor no dia 13 de agosto de 1998, em conformidade com a decisão 4/CP.3 adotada na COP 3.

- Países desenvolvidos que pagam os custos para países em desenvolvimento (Anexo A-II)

Alemanha

Austrália

Áustria

Bélgica

Canadá

Comunidade Européia

Dinamarca

Espanha

Estados Unidos da América

Finlândia

França

Grécia

Irlanda

Islândia

Itália

Japão

Luxemburgo

Noruega

Nova Zelândia

Países Baixos

Portugal

Reino Unido da Grã-Bretanha e

Irlanda do Norte

Suécia

Suíça

Turquia

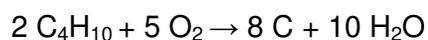
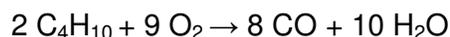
Anexo B - Processo de combustão

A combustão é uma queima onde acontece uma reação exotérmica (libera calor). Para que esse fenômeno ocorra é necessário um combustível e um comburente, para liberar calor. Para o nosso caso dos combustíveis fósseis como o diesel, nos referimos aos hidrocarbonetos e o comburente o oxigênio. Em uma combustão completa, um combustível reage com um comburente, e como resultado se obtém compostos resultantes da união de ambos, além da energia, por exemplo, a combustão do gás butano (C_4H_{10}), que é um hidrocarboneto (alcano), que reage com oxigênio, provocada por uma faísca.



Reações semelhantes ocorrem quando queimamos diesel para movimentar um veículo. Em um funcionamento hipotético de um motor ideal, seria consumida uma mistura ar combustível estequiométrica, ou seja, que mantém a proporção ideal entre os reagentes para a ocorrência de uma queima completa, de modo a formar apenas CO_2 e água e calor, isto é, a energia produzida pela reação. Portanto como a maioria dos combustíveis consumidos, principalmente na combustão, é derivada do petróleo (hidrocarbonetos) com a finalidade de produzir energia, conseqüentemente isso causa o aumento da poluição atmosférica e do efeito estufa, devido ao CO_2 resultante da combustão.

A reação de combustão é uma reação oxirredução, na qual o alcano é o redutor (combustível) e o oxigênio do é o oxidante (comburente), provocada por uma energia de ativação. No entanto quando a mistura de alcano com o oxigênio, começa, por exemplo, escassear a quantidade de oxigênio consumido pela reação, dizemos que ocorreu uma combustão incompleta. (Feltre, 2004)



Anexo C - Especificação do Biodiesel de acordo com a Resolução ANP nº 4, de 2.2.2010 – DOU 3.2.2010

(Tomou efeito a partir de 03 de fevereiro de 2010).

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)

Notas:

- (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.” (Redação Original)

Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

Anexo D - Comparação Entre o Biodiesel e o Óleo Diesel (DABDOUB, 2003).

Comparação entre o biodiesel e o óleo diesel		
Propriedades	biodiesel	diesel
Cetanagem	51-62	44-47
Lubricidade	Maior que o diesel quando comparado com óleos lubrificantes	Baixo fator de lubrificação
Biodegradabilidade	Alta	Muito baixa
Toxicidade	Não tóxico	Altamente tóxico
Oxigênio	11% de oxigênio livre	Muito baixo
Aromáticos	Não possui	18% - 22%
Enxofre	Nenhum	0,05%
*Ponto de névoa	Próximo ao do diesel	
Contaminação por derramamento	Nenhum	Muito alto
Ponto de ignição	148°C – 204°C	52,0°C
Compatibilidade com outros materiais	Degradação natural de polímeros butílicos	Efeito não natural em polímeros butílicos
Transferência e estocagem	Nenhum risco em nenhum das atividades	Altamente perigoso
Suprimento renovável	Renovável	Não renovável
Combustível alternativo	Sim	Não
Processo produtivo	Reação química	Reação química e fracionamento
Composição química	Ésteres de alquila (metila, etila)	Hidrocarbonetos

Temperatura em que o líquido por refrigeração começa a ficar turvo.

ANEXO E - MEDIDAS DE DIÂMETRO DE FEIXE

Para a calibração da técnica de lente térmica faz-se necessário a otimização da montagem experimental da lente térmica para analisar os parâmetros m e V , e conhecer a posição da amostra em relação aos raios dos feixes de excitação e de prova (Figura E-1), que foram mencionados na seção 3.1.1.2.

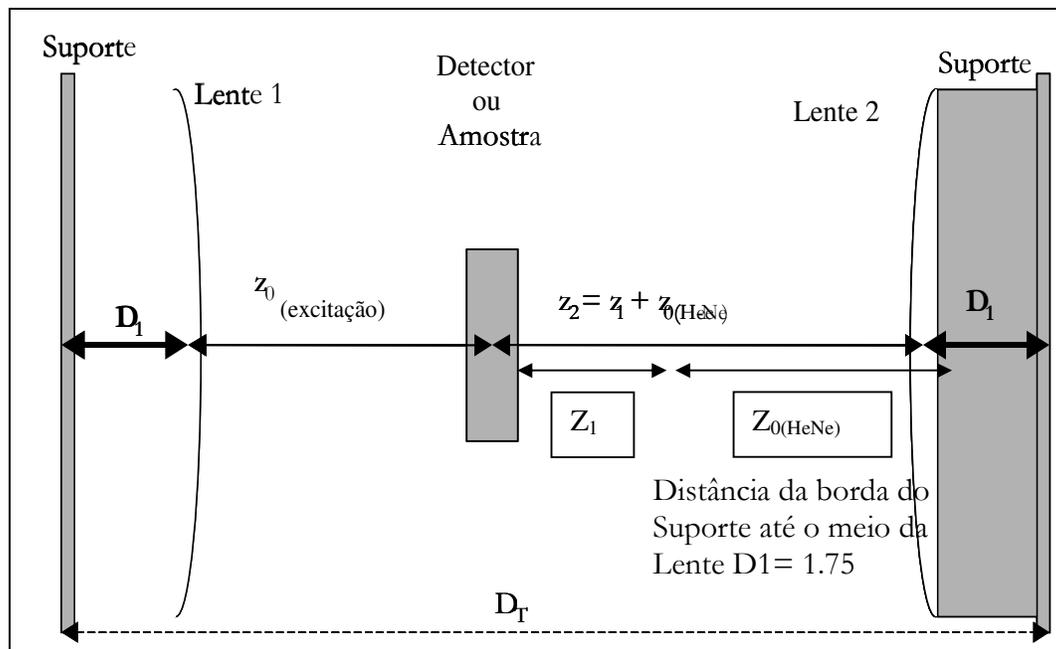


Figura E-1. DESENHO ESQUEMÁTICO DAS DISTÂNCIAS FOCAIS (Z_0, Z_2).

Essas posições são determinadas através de uma varredura da potência utilizando um fotodiodo como medidor de potência, para a obtenção da posição dos raios da cintura do feixe (w_0) dos lasers de excitação e de prova. Nosso aparato experimental consiste em um orifício de $25 \mu\text{m}$ (íris) que é colocado na frente do fotodiodo que é preso ao suporte de um trilho óptico, possibilitando detectar apenas o centro do feixe do laser, ao ser deslocado ao longo de um eixo Z , tendo assim o ponto de máxima intensidade do feixe. Isso é feito tanto para os lasers de excitação quanto de prova de forma independente.

Os parâmetros m e V são importantes para a equação 6, e são definidos por: $m = w_p/w_{0e}$ e $V = Z_1/Z_{cp}$, onde w_p é o raio na cintura do feixe de prova na

amostra; w_{0e} é o raio na cintura do feixe de excitação na amostra; Z_1 é distância confocal entre as duas cinturas; Z_{cp} é o parâmetro confocal do feixe de prova; m é razão entre as cinturas do feixe na amostra, e V é a razão entre as distâncias.

O parâmetro Z_0 da Figura E-1 é a posição do raio da cintura do feixe de excitação, que é representada na Figura E-2, pela variação da intensidade em função da distância, a curva do laser de Ar ($\lambda = 488$ nm), ajustando os dados experimentais com a equação 5 o parâmetro confocal (Z_c) e a posição do foco (Z_0) dos feixes lasers utilizados no experimento foram determinados. O mesmo procedimento foi adotado para determinar os parâmetros para o laser de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm) que pode ser visualizado na Figura E-3.

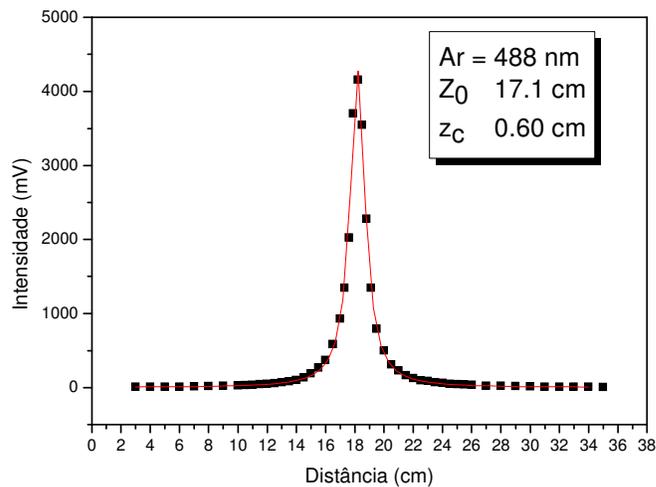


FIGURA E-2 - CURVA DO PERFIL GAUSSIANO DO LASER DE ARGÔNIO EM 488nm

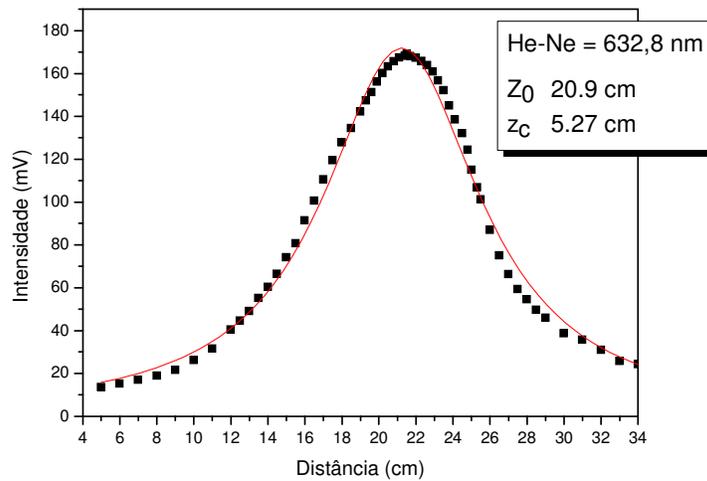


FIGURA E-3 - CURVA DO PERFIL GAUSSIANO DO LASER DE He-Ne.

A partir destes resultados, como já foi relatado, pode posicionar a amostra na cintura do feixe com o intuito de obter a maior sensibilidade possível para as amostras analisadas, os valores obtidos seguem na Tabela E-1, onde ω_0 é a cintura do feixe, z_c o parâmetro confocal e z_0 é a distância da lente até o foco.

TABELA E-1. VALORES DOS PARÂMETROS USADOS NOS EXPERIMENTO DE LT.

<i>Laser</i>	$\lambda(nm)$	$z_c(cm)$	$\omega_0(10^{-3}cm)$	<i>Distância</i> (z_0cm)
<i>Ar</i>	488	0,60	3,05	17,1
<i>He - Ne</i>	632,8	5,27	10,3	20,9