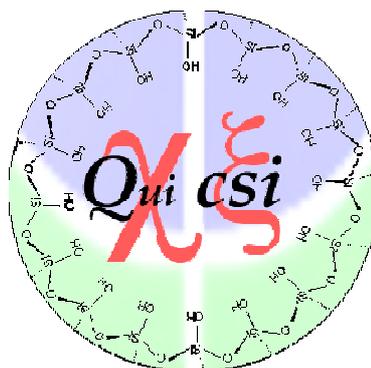


**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

***Aplicação de análises térmicas na identificação  
constituintes químicos em blendas de diesel/biodiesel e  
bio-óleo/óleo de soja***



Tese apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília como exigência para obtenção do título de Doutor em Química.

***Aluno:*** Rômulo Davi Albuquerque Andrade

***Orientador:*** Alexandre Gustavo Soares do Prado (*In memoriam*)

***Co-Orientador:*** Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF

2014

## Comunicado

Bem aventurada Aquela que acreditou,  
porque vai acontecer o que o Senhor Lhe prometeu». Então Maria disse: «A minha alma proclama a grandeza do Senhor, e o meu espírito se alegra em Deus, meu Salvador, porque olhou para a humilhação da sua serva. Doravante todas as gerações me felicitarão, porque o Todo poderoso realizou grandes obras em meu favor: o seu Nome é santo, a sua misericórdia chega aos que O temem, de geração em geração. Ele realiza proezas com o seu braço: dispersa os soberbos de coração, derruba do trono os poderosos e eleva os humildes; aos famintos enche-os de bens, e despede os ricos de mãos vazias.

***São Lucas 1, 45-53***

Enquanto Jesus dizia estas coisas, uma mulher levantou a voz no meio da multidão e disse-Lhe:

«Feliz o ventre que Te trouxe e os seios que Te amamentaram».

Jesus respondeu: «Mais felizes são aqueles que ouvem a Palavra de Deus e a põem em prática».

***São Lucas 11, 27-28***

**Dedico este trabalho a minha mãe abençoada, Sônia Maria**

**de Albuquerque Lira Andrade** (*in memoriam*)

O Senhor disse a Abrão:

“Deixa tua terra, tua família e a casa de teu pai  
e vai para a terra que eu te mostrar.

Farei de ti uma grande nação;  
eu te abençoarei e exaltarei o teu nome,  
e tu serás uma fonte de bênçãos.

Abençoarei aqueles que te abençoarem,  
e amaldiçoarei aqueles que te amaldiçoarem;  
todas as famílias da terra serão benditas em ti.”

**Genesis 12, 1-3**

A seguir, disse ao homem:

“Porque atendeste à voz da tua mulher  
e comeste o fruto da árvore,  
a respeito da qual Eu te tinha ordenado: "Não comas dela",  
maldita seja a terra por tua causa.

E dela só arrancarás alimento  
à custa de penoso trabalho,  
todos os dias da tua vida.

Produzir-te-á espinhos e abrolhos,  
e comerás a erva dos campos.

*Comerás o pão com o suor do teu rosto,  
até que voltes à terra de onde foste tirado;  
porque tu és pó e ao pó voltarás.”*

**Genesis 3, 17-19**

Agradeço a Deus todos os dias pela devoção que tenho ao meu trabalho.

Meu pai não tinha  
educação  
Ainda me lembro  
Era um grande coração  
Ganhava a vida  
Com muito suor  
E mesmo assim  
Não podia ser pior  
Pouco dinheiro  
Prá poder pagar  
Todas as contas  
E despesas do lar...

Mas Deus quis  
Vê-lo no chão  
Com as mãos  
Levantadas pr'o céu  
Implorando perdão  
Chorei!  
Meu pai disse:  
"Boa sorte"  
Com a mão no meu ombro  
Em seu leito de morte  
E disse:  
**"Marvin, agora é só você  
E não vai adiantar  
Chorar vai me fazer  
sofrer"...**

E três dias depois de  
morrer  
Meu pai, eu queria saber  
Mas não botava  
Nem os pés na escola  
Mamãe lembrava  
Disso a toda hora...

**E todo dia  
Antes do sol sair  
Eu trabalhava  
Sem me distrair**  
Às vezes acho que  
Não vai dar pé  
Eu queria fugir  
Mas onde eu estiver  
Eu sei muito bem  
O que ele quis dizer  
Meu pai, eu me lembro  
Não me deixa esquecer  
Ele disse:  
"Marvin, a vida é prá valer  
Eu fiz o meu melhor  
E o seu destino  
Eu sei de cor"...

- "E então um dia  
Uma forte chuva veio  
E acabou com o trabalho  
De um ano inteiro  
E aos treze anos  
De idade eu sentia  
Todo o peso do mundo  
Em minhas costas  
Eu queria jogar  
Mas perdi a aposta"...

Trabalhava feito  
Um burro nos campos  
Só via carne  
Se roubasse um frango  
Meu pai cuidava  
De toda a família  
Sem perceber  
Segui a mesma trilha  
E toda noite minha mãe  
orava  
Deus!  
Era em nome da fome  
Que eu roubava  
**Dez anos passaram  
Cresceram meus irmãos  
E os anjos levaram  
Minha mãe pelas mãos  
Chorei!**  
Meu pai disse:  
"Boa sorte"  
Com a mão no meu  
ombro  
Em seu leito de morte  
E disse:  
  
"Marvin, agora é  
só você  
E não vai adiantar  
Chorar vai me fazer  
sofrer"  
"Marvin, a vida é prá  
valer  
Eu fiz o meu melhor  
E o seu destino eu sei de  
cor"...(2x)

Titãs –Marvin

## ***Agradecimentos***

A Deus, por estar sempre ao meu lado, preenchendo minha vida de Luz e fortalecendo meu anjo da guarda.

A minha querida e amada mãe Sônia Maria de Albuquerque Lira Andrade (*in memoriam*), por estar sempre ao meu lado, guiando-me em todas as fases de minha vida.

A minha esposa, amante, namorada, amiga e companheira Rebeca Coelho Dall'Astta, por ser incrivelmente paciente e compreensiva, por me amar e apoiar em todos os momentos de minha vida.

A minha linda filha Júlia Dall'Astta Albuquerque, por existir na minha vida e ser a razão de minhas forças para finalização deste trabalho.

Aos meus irmãos, tios e primos por sempre estarem presentes em minha vida.

Ao meu amigo, irmão e camarada Dr. Alexandre Gustavo Soares do Prado (*in memoriam*) pela orientação, pelos ensinamentos valiosos, pela companhia em artigos e projetos, e por seu amor infinito.

A todos meus grandes amigos do grupo QuiCSI: Leonardo (Minduim), Elaine(Zum), Jonas (Molejão), Lucas (Skywalker), Igor, Honorato (GLBT), Aline, Alécio (Tripé), Guilherme (Forfy), Kênia, Lorena, Carol, Thiago (Mixaria), Matheus (Harry Potter), Claudio (Stone Broker), Sheila (Penelope) e Hernane pela paciência e pelas horas mais felizes de minha vida.

Ao Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez, pelo apoio, amparo, paciência e dedicação para o término de meu trabalho.

À Prof<sup>ª</sup>. Dr. Elaine Rose Maia, pelo apoio dado a minha pesquisa, pelo se imenso coração, por sua sabedoria e pela Graça de existir em minha vida.

Ao Prof. Dr. Gerimário Souza de Freitas, por seus ensinamentos, e por seus conhecimentos imensuráveis em química inorgânica.

Ao prof. Dr. Adilson Ben da Costa, por sua presteza, e orientação fundamental para a discussão do meu trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr. Maria José Sales, pela compreensão e apoio para realização das análises termogravimétricas.

Ao Prof. Jez Willian Braga pela contribuição para produção do primeiro artigo.

Aos meus colegas de Trabalho do Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde: Ana Carolina Ribeiro Aguiar, Sandra Zago Falone, Fabiano Guimarães Silva, Alan Carlos Costa e ao grande amigo Vicente Pereira de Almeida.

Ao meu grupo de pesquisa QuiMERA Team, em principal aos meus alunos: Amaury de Macedo Silva, Wandalas Araújo Castro, Pedro Castro e Silva, Murillo de Souza Duarte, Giovani Deminsk Ozansk, Carlos Vinícius Costa Martins, Amanda Guerreiro Guimarães e Indi Assis Rodrigues.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília por todo apoio concedido para a realização deste trabalho.

A todos,

**UM MUITO OBRIGADO!!!!**

**"Não são as espécies mais fortes e nem as mais inteligentes  
que sobrevivem, mas sim aquelas que melhor respondem às  
mudanças"**

**Charles Darwin**

**RESUMO**

A utilização de novas técnicas analíticas para estudos de controle de qualidade permite que diversos compostos químicos sejam detectados em amostras distintas. O uso da quimiometria para este fim fornece suporte para averiguar a eficiência da metodologia experimental criada, bem como permite a padronização e validação dos resultados obtidos no experimento. Neste trabalho foram efetuadas análises calorimétricas e termogravimétricas, e com o auxílio de modelos matemáticos por meio da técnica de termogravimetria pôde-se detectar mudanças na composição química em várias amostras de diesel, biodiesel e bio-óleo. Resultados calorimétricos mostraram que os valores de calor de combustão foram  $41,36 \pm 0,17$ ;  $38,70 \pm 0,16$ ; e  $36,71 \pm 0,17$   $\text{mJ kg}^{-1}$  para o diesel, bio-óleo e biodiesel, respectivamente, os quais estão de acordo com a literatura. Nas análises termogravimétricas, por meio dos métodos de calibração por regressão por mínimos quadrados parciais, pode-se determinar os valores de RMSEC, RMSECV e RMSEP que descrevem qual modelo conseguiria explicar a mudança de composição química das amostras por meio do perfil térmico das análises de TG. Os resultados para o primeiro conjunto constituído por blendas de bio-óleo com óleo de soja, as análises termogravimétricas associadas ao PLS (PLS/TG) apresentam o melhor desempenho para a detecção do teor de óleo de soja em bio-óleo com valores de 0,23 de erro de calibração (RMSEC, % w/w), com 3,6 %, de erro de predição (RMSEP, %w/w). Para as amostras de diesel com biodiesel, os resultados obtidos foram: RMSEC = 0,32; RMSECV = 0,92; RMSEP = 2,85 com duas variáveis latentes e RMSEC = 0,41; RMSECV = 0,67; RMSEP = 1,39 com oito variáveis latentes analisadas numa faixa de temperatura até 350 °C. Para o segundo conjunto de amostras, o modelo matemático que mostrou mais robusto para determinação da composição química das blendas foi o siPLS e para o terceiro conjunto o iPLS com valores de RMSEC, RMSECV e RMSEP para o segundo conjunto de 0,46; 0,90 e 1,19 e para o terceiro conjunto de 0,43; 1,05 e 0,55 respectivamente. Assim, devido ao sucesso de detecção da mudança de compostos químicos nas amostras, a técnica de termogravimetria mostra-se promissora para identificação da composição química das blendas de bio-óleo com óleo de soja e nas blendas de diesel com biodiesel em diferentes proporções.

*Palavras-chave: termogravimetria, calorimetria, biocombustíveis*

**ABSTRACT**

The use of new analytical techniques for studies of quality control allows various chemical compounds are detected in different samples. The use of chemometrics for this purpose provides support for ascertaining the efficiency of the experimental methodology created, and allows for standardization and validation of the results obtained in the experiment. In this work calorimetry and thermogravimetric analysis were performed and with the aid of mathematical models by thermogravimetric technique it was possible to detect changes in the chemical composition of several samples of diesel, biodiesel and bio-oil. Calorimetric results showed that the heat of combustion values were  $41.36 \pm 0.17$ ;  $38.70 \pm 0.16$ ; and  $36.71 \pm 0.17$  mJ kg<sup>-1</sup> for diesel, bio-oil and biodiesel, respectively, which are in agreement with the literature. In the thermogravimetric analysis, by methods of calibration partial least squares regression, one can determine the values of RMSEC, RMSECV and RMSEP, model describing which could explain the change of chemical composition of samples through thermal profile analyzes of TG. The results for the first set of blends comprising bio-oil and soybean oil, associated with the thermogravimetric analysis PLS (PLS/TG) show the best performance for the detection of soybean oil content in bio-oil with values 0.23 calibration error (RMSEC,% w/w), with 3.6% error of prediction (RMSEP% w/w). For samples of diesel with biodiesel, the results were: RMSEC = 0.32; RMSECV = 0.92; RMSEP = 2.85 with two latent variables and RMSEC = 0.41; RMSECV = 0.67; RMSEP = 1.39 with eight latent variables in a temperature range up to 350 ° C. For the second set of samples showed that the mathematical model more robust to determine the chemical composition of the blends was siPLS and the third set of values with the iPLS RMSEC, RMSECV and RMSEP for the second set of 0.46; 0.90 and 1.19 and 0.43 of the third set; 1.05 and 0.55 respectively. Thus, due to successful detection of the change of chemical compounds in the sample, the thermogravimetric technique is shown promise for identification of the chemical composition of the blends of bio-oil and soybean oil blends in diesel and biodiesel in different proportions.

Keywords: thermogravimetry, calorimetry, biofuels

**SUMÁRIO****Conteúdo**

1- Introdução .....	2
1.2 - Objetivo geral .....	7
1.2.1- Objetivos específicos .....	7
2- Introdução aos combustíveis líquidos para motores do ciclo diesel. 10	
2.1- O revolucionário e inovador motor do ciclo Diesel .....	10
2.2- O Diesel .....	12
2.3- Biodiesel.....	13
2.4- Bio-óleo .....	17
3- Legislação .....	21
3.1- Análises de teores de compostos químicos no biodiesel .....	25
3.2- Análises térmicas .....	29
3.3- Calorimetria por bomba calorimétrica.....	31
3.4- Análises Termogravimétricas .....	32
3.4.1- Origem .....	32
3.4.2- Curvas termogravimétricas .....	34
3.5 - Quimiometria .....	36
4- Procedimento experimental.....	40
4.1 - Síntese do Biodiesel.....	40
4.2 - Síntese do Bio-óleo .....	41
4.3- Preparo das Blendas.....	42
4.4- Calor de combustão.....	43
4.5- Análises termogravimétricas .....	44
4.6- Metodologias para construção dos modelos de calibração. ....	46
4.6.1- Construção e validação dos modelos de calibração multivariada para o primeiro conjunto de amostras, contendo bio-óleo e óleo de soja. ....	46
4.6.2- Metodologia para o segundo e terceiro blocos de amostras representados pela adição de biodiesel em diesel de petróleo.....	46

---

5- Caracterização do biodiesel e bio-óleo .....	52
5.1.1- Caracterização do biodiesel.....	52
5.1.2- Caracterização do bio-óleo .....	53
5.2 Comportamento calorimétrico do diesel, bio-óleo, biodiesel e suas blendas. ....	55
5.3 - TGs das amostras de bio-óleo, diesel, biodiesel. ....	60
5.4. Análises quimiométricas dos dados.....	63
5.4.1 Blendas de bio-óleo/óleo de soja .....	63
5.5 Análises quimiométricas do segundo conjunto de amostras. ....	67
5.6. Análise quimiométrica do terceiro conjunto de amostras. ....	76
6- Conclusão .....	86
7- Referências Bibliográficas .....	89
8- Anexo - Produção bibliográfica gerada a partir dos resultados apresentados nesta tese.....	98

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação do balanço energético de consumo de diesel no Brasil em 2011.	2
<b>Figura 2.</b> Índices de Não-Conformidade para revenda de combustíveis no Brasil, apresentado no relatório anual de revenda de combustíveis de 2011.	5
<b>Figura 3.</b> Índice trimestral de não-conformidade para o diesel nos estados brasileiros apresentado no relatório anual de revenda de combustíveis de 2011.	5
<b>Figura 4.</b> Imagens de formação de borras em bombas de abastecimento de combustível em condições reais de operação	6
<b>Figura 5.</b> Foto de Rudolf Diesel, inventor do motor ciclo diesel	10
<b>Figura 6.</b> Imagem do motor ciclo diesel desenvolvido e patenteado por Rudolf Diesel.	11
<b>Figura 3:</b> Compostos SO <sub>x</sub> e NO <sub>x</sub> presentes no diesel de petróleo	13
<b>Figura 4:</b> Reação clássica de transesterificação	15
<b>Figura 5:</b> Reação de transesterificação via catálise básica (adaptada)	17
<b>Figura 6:</b> Produtos gerados pela pirólise óleos e gorduras de origem animal e vegetal (Adaptada)	20
<b>Figura 7:</b> Moléculas compostas por SH <sub>x</sub> e NH <sub>x</sub> presentes no diesel de petróleo	13
<b>Figura 8:</b> Reação de transesterificação, representada por três etapas, para formação de ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerol (co-produto).	15
<b>Figura 9:</b> Esquema de uma reação de transesterificação de um triacilglicerídeo via catálise básica.	17
<b>Figura 10:</b> Produtos gerados pela pirólise do triacilglicerol (1), formando ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) e sem insaturações (6)	18
<b>Figura 11.</b> Exemplos de técnicas analíticas que se apóiam em análises térmicas para determinação de parâmetros específicos para cada material analisado.	30
<b>Figura 12.</b> Esquemáticação de bomba calorimétrica utilizada em calorímetro de combustão.	31
<b>Figura 13:</b> Curvas de TGA (A) e curvas derivadas DTG (B).	35
<b>Figura 14:</b> Sistema de refluxo: (a) condensador, (b) balão de fundo redondo, (c) banho de óleo mineral, (d) termômetro e (e) placa de aquecimento e agitação.	40
<b>Figura 15:</b> Esquema do sistema de destilação utilizado no craqueamento do óleo de soja para produção de bio-óleo.	41
<b>Figura 16.</b> Vista parcial do Laboratório de Materiais Combustíveis, com destaque para o analisador termogravimétrico DTG - 60 Shimadzu.	44
<b>Figura 17.</b> Câmara de combustão e celas do analisador termogravimétrico DTG - 60 Shimadzu.	45
<b>Figura 18:</b> Cromatograma do biodiesel de soja utilizado obtido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.	52
<b>Figura 19.</b> Decréscimo no poder calorífico das blendas de bio-óleo/óleo de soja.	55
<b>Figura 20.</b> Diminuição no poder calorífico para as blendas de diesel/biodiesel.	58
<b>Figura 21.</b> Comportamento calorimétrico das blendas de Diesel/Biodiesel com até 5% de diferença em sua composição química final.	59
<b>Figura 22.</b> Curvas de TG para o bio-óleo (A) e sua derivada (A'), para o bio-óleo/diesel e sua derivada (B'), na proporção de 50:50 m/m (B) e diesel (C).	61
<b>Figura 23:</b> Análises de TG para as amostras de diesel (A), diesel/biodiesel (50:50 m/m) e biodiesel (C).	62
<b>Figura 24.</b> Análises de TG do primeiro conjunto de amostras contendo bio-óleo e óleo de soja. O aumento gradual da concentração de óleo de soja varia da curva de TG X para TG Y.	63
<b>Figura 25.</b> Variação dos valores de RMSECV (barras) em função dos intervalos selecionados para a construção dos modelos PLS. Os números dentro das barras representam os PC utilizados para cada intervalo.	65

- Figura 26.** Concentrações de referência versus as concentrações estimadas pelo modelo de PLS no intervalo de 282 a 308 °C, sendo: (o) as amostras de calibração, (▲) as amostras de validação e as barras s intervalos de confiança de 95 %. 65
- Figura 27:** Análises de TG para o segundo conjunto de amostras. O aumento da porcentagem de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo varia da primeira TG "A" (maior percentual de hidrocarbonetos) para ultima TG "B" (maior percentual de compostos oxigenados). 68
- Figura 28:** Correlação entre os valores medidos e os valores preditos, onde: (▼) representam os valores preditos (calibração) e (●) os valores medidos (validação) para as amostras do segundo conjunto. O aumento gradual de adição de biodiesel ao diesel de petróleo varia do ponto "A" para o ponto "B". 69
- Figura 29.** Variação dos valores de RMSECV (barras) em função dos intervalos selecionados para a construção dos modelos PLS. Os números itálicos dentro das barras representam os valores de PC utilizados para cada intervalo. O intervalo de temperatura entre 200 e 220 °C (barra em azul) representa a faixa de temperatura selecionada pelo modelo PLS para descrever a mudança de composição química das amostras. 70
- Figura 30.** Intervalo de temperatura de 200 a 220 °C, selecionado (Figura 29, barra azul) pelo modelo PLS para correlacionar os dados pelo modelo iPLS entre os valores medido e os valores preditos, onde: (▼) representam os valores preditos (calibração) e (●) os valores medidos (validação) para as amostras do segundo conjunto. O aumento gradual de adição de biodiesel ao diesel de petróleo varia do ponto "A" para o ponto "B". 71
- Figura 31.** Divisão de intervalos de temperatura pelo modelo siPLS (barras em azul) para o segundo conjunto de amostras, constituído pelo aumento gradual de biodiesel em amostras de diesel mineral. As regiões em azul selecionadas pelo o modelo siPLS, representam as regiões que descrevem um perfil de evaporação e a mudança na composição química das amostras, todas constituídas por 5 PC's. 72
- Figura 32.** Intervalos de temperatura selecionados (barras na cor azul na Figura 31) pelo modelo siPLS apresentando o menor valor de RMSEC para correlacionar os dados pelo modelo siPLS entre os valores medidos e os valores preditos, onde: (▼) representam os valores preditos (calibração) e (●) os valores medidos (validação) para as amostras do segundo conjunto. O aumento gradual de adição de biodiesel ao diesel de petróleo varia do ponto "A" para o ponto "B". 73
- Figura 33:** Gráfico em barras utilizando as amostras de validação para fazer um comparativo entre os erros de predição para os três modelos PLS, iPLS e siPLS do segundo conjunto de amostras. 75
- Figura 34:** Análises de TG para o terceiro conjunto de amostras. O aumento da porcentagem de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo varia da primeira TG "A" (maior percentual de hidrocarbonetos) para ultima TG "B" (maior percentual de compostos oxigenados). 77
- Figura 35.** Correlação entre os valores medidos e os valores preditos, para as amostras de diesel e biodiesel com variação em até 5 % da massa total da amostra, onde: (▼) representam os valores preditos (calibração) e (●) os valores medidos (validação) para as amostras do terceiro conjunto. O aumento gradual de adição de biodiesel ao diesel de petróleo varia do ponto "A" para o ponto "B". 78
- Figura 36.** Variação dos valores de RMSECV (barras) em função dos intervalos selecionados para a construção do modelo PLS. O intervalo de temperatura de 140 a 150 °C (barra na cor verde escuro) representa a melhor faixa de temperatura selecionada pelo modelo para descrever por meio do perfil da TG mudança de composição química das blendas do terceiro conjunto. Os números itálicos representam os PC's utilizados para cada intervalo de temperatura. 79
- Figura 37.** Utilização do intervalo de temperatura de 140 a 150 °C, selecionado (Figura 36, barra na cor verde escuro) para construção do modelo iPLS para correlacionar os valores preditos, onde: (▼) representam os valores preditos 80

(calibração) e (●) os valores medidos (validação) para as amostras do terceiro conjunto. O aumento gradual de adição de biodiesel ao diesel de petróleo varia do ponto "A" para o ponto "B".

**Figura 38:** Divisão de intervalos de temperatura pelo modelo siPLS para o terceiro conjunto de amostras, constituído pelo aumento gradual de biodiesel em amostras de diesel mineral. As regiões em verde escuro selecionadas pelo modelo siPLS, representam as regiões que descrevem um perfil de evaporação e a mudança na composição química das amostras, todas constituídas por 16 PC's. 81

**Figura 39.** Intervalos de temperatura selecionados (barras na cor verde escuro na Figura 38) pelo modelo siPLS com menor valor de RMSEC. Correlação entre os dados pelo modelo siPLS dos valores medidos e os valores preditos, onde: (▼) representa os valores preditos (calibração) e (●) representa os valores medidos (validação) para as amostras do terceiro conjunto. O aumento gradual de adição de biodiesel ao diesel de petróleo varia do ponto "A" para o ponto "B". 82

**Figura 40:** Gráfico em barras utilizando as amostras de validação para comparar os erros de predição encontrados nos três modelos PLS, iPLS e siPLS para o terceiro conjunto de amostras. 84

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Índices e metodologias estabelecidos pela Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para os contaminantes orgânicos em biodiesel (resolução ANP nº 14, de 11.5.2012 - Diário Oficial da União 18.5.2012)	<b>26</b>
<b>Tabela 2.</b> Preparação das amostras com variação gradual do volume de óleo de soja adicionado ao bio-óleo obtido pela pirólise do óleo de soja.	<b>43</b>
<b>Tabela 3.</b> Teores de monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis, mistura de ésteres e ácido graxo encontrados em apenas uma reação de transesterificação do óleo de soja.	<b>53</b>
<b>Tabela 4.</b> Resultados da caracterização do bio-óleo e valores exigidos pela ANP para diesel mineral.	<b>54</b>
<b>Tabela 5.</b> Figuras de Mérito pelo modelo de PLS no intervalo de 282 e 308 °C para as amostras de bio-óleo com óleo de soja.	<b>66</b>
<b>Tabela 6.</b> Blendas do segundo conjunto de amostras de diesel/biodiesel, com as percentagens de biodiesel corrigidas para as amostras de calibração (amarelo) e validação (azul).	<b>67</b>
<b>Tabela 7.</b> Resultados dos erros de calibração (RMSEC), erros de validação (RMSECV) e erros de predição (RMSEP) dos modelos de calibração PLS, iPLS e siPLS.	<b>73</b>
<b>Tabela 8:</b> Utilização do valor medido de biodiesel adicionado ao diesel mineral e os valores dos erros de predição para os três modelos PLS, iPLS e siPLS.	<b>74</b>
<b>Tabela 9.</b> Blendas do terceiro conjunto de amostras de diesel/biodiesel, com as percentagens de biodiesel corrigidas para as amostras de calibração (amarelo) e validação (azul). As amostras destacadas em vermelho foram excluídas por serem consideradas anômalas.	<b>76</b>
<b>Tabela 10.</b> Resultados dos erros de calibração (RMSEC), erros de validação (RMSECV) e erros de predição (RMSEP) dos modelos de calibração PLS, iPLS e siPLS.	<b>83</b>
<b>Tabela 11:</b> Utilização do valor medido de biodiesel adicionado ao diesel mineral e os valores dos erros de predição para os três modelos PLS, iPLS e siPLS. As amostras destacadas em cinza foram excluídas por serem consideradas anômalas. As amostras de calibração estão destacadas em amarelo e as amostras destacadas em azul representam a validação.	<b>83</b>

## ACRÔNIMOS

PNPB: Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel  
BNDES: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social  
ANP: Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis  
FTIR: Fourier Transform Infrared  
UV-VIS: Ultravioleta visível  
TG: Termogravimetria  
TGA: Análise termogravimétrica  
DTG: Análise termogravimétrica diferencial  
PROBIODIESEL: programa de produção de biodiesel  
EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
CEIB: Compete à Comissão Executiva Interministerial  
ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ISO: International Organization for Standardization  
ASTM: American Society for Testing and Materials  
CEN Comité Européen de Normalisation  
CG: Cromatografia gasosa  
HPLC: cromatografia em fase líquida de alta eficiência  
CCD: cromatografia em camada delgada  
GC-MS: cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa  
PLS – Least-Square Partial Regression  
MPLS – Modified Least-Squares Partial Regression  
MLR: Regressão Múltipla Linear  
PCR: Regressão por Componentes Principais  
PLS: Regressão por Mínimos Quadrados Parciais  
PCA: análise de componentes principais  
PC: componentes principais  
RMSEC: Root-Mean-Square Error of Calibration  
RMSECV: Root-Mean-Square Error of Cross-Validation  
RMSEP: Root-Mean-Square Error of Prediction  
iPLS: Interval Partial Least Squares  
siPLS: Synergy Interval Partial Least Squares

**Capítulo**

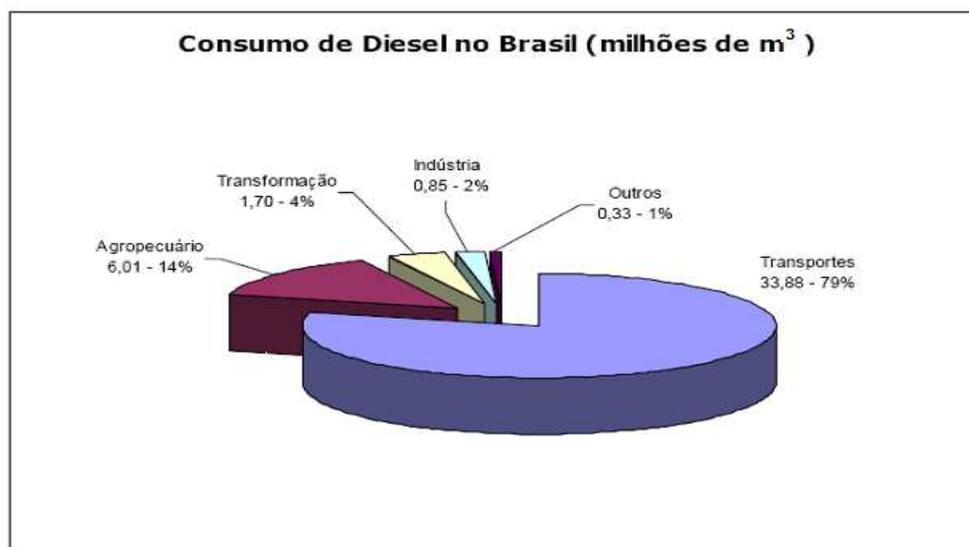


**Introdução e Objetivos gerais**

## 1- Introdução

O desenvolvimento tecnológico aplicado ao setor energético fornece ferramentas para certificar um determinado produto quanto a sua qualidade. A falta de fiscalização, acompanhada da ilegalidade, desencadeiam uma série de problemas relacionados a não conformidade de produtos petroquímicos comercializados. Devido a tal problemática, surge a necessidade de elaborar novas metodologias para investigar a qualidade destes produtos, visando obedecer às leis e normas regulamentadoras.

Desde o final do século XIX, o combustível fóssil derivado do petróleo tem sido uma das principais fontes de energia utilizada em motores a ciclo diesel, trazendo consigo o avanço tecnológico mundial. No Brasil, por exemplo, o consumo de diesel ocupa uma principal parcela no setor de transportes (Figura 1).<sup>1</sup>



**Figura 1:** Representação do balanço energético de consumo de diesel no Brasil em 2011.<sup>2,3</sup>

Contudo, por se tratar de uma fonte energia não renovável e fóssil, inúmeros problemas ambientais e de segurança de abastecimento são associados ao uso desse combustível. <sup>2,3</sup>

Assim, devido à larga utilização de combustível fóssil e aos problemas ambientais que são gerados durante sua utilização, os combustíveis alternativos obtidos a partir de biomassa mostram-se como uma alternativa atrativa graças aos benefícios ambientais, econômicos, políticos e sociais a eles associados.<sup>2</sup> De fato, o desenvolvimento desses combustíveis alternativos tem despertado interesse econômico de diversos setores, pois eles são uma alternativa viável que pode suprir a demanda energética juntamente com o incentivo à produção agrícola, com conseqüente geração de emprego no campo. <sup>2,3</sup>

Em relação à substituição parcial do diesel mineral por biocombustíveis, no que diz respeito à produção, destacam-se os óleos e gorduras. A principal vantagem dessas matérias-primas é o fato de não ser necessária a adaptação dos motores, além de serem fontes renováveis e diminuir significativamente as emissões de compostos tóxicos à atmosfera.<sup>4</sup>

No Brasil, com o intuito de introduzir derivados de óleos e gorduras na matriz energética, o governo brasileiro implementou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em 2004, onde várias ações de incentivo à produção e uso de biodiesel foram

---

Aplicação de análises térmicas na identificação constituintes químicos em blendas de diesel/biodiesel e bio-óleo/óleo de soja.

tomadas, tais como o Programa de Apoio Financeiro a Investimentos em Biodiesel apoiado pelo BNDES.<sup>4</sup>

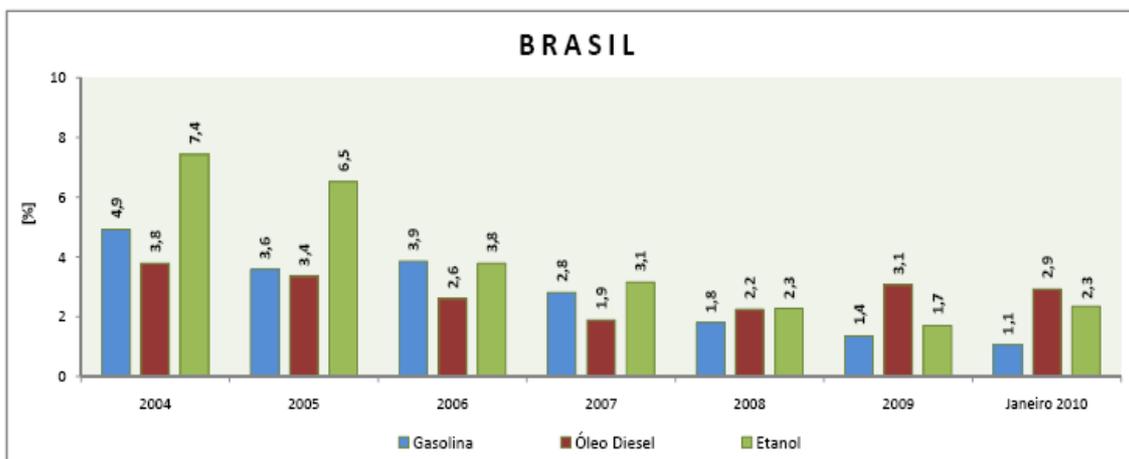
Essas ações possuem em tese o objetivo de incentivar a produção de oleaginosas em propriedades rurais e a produção e uso de biocombustíveis, o que promove rendimentos adicionais aos proprietários rurais brasileiros. A regulamentação aconteceu em 2005 (Lei nº 11.097/2005 da Presidência da República do Brasil), a qual previa a substituição parcial do diesel de petróleo por biodiesel, conforme regulamentação da Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP).<sup>2,4</sup> Neste programa foi prevista a adição gradativa de biodiesel ao diesel até se chegar a 5 % (B5) em 2013. Porém, devido ao sucesso do programa, estes teores de adição foram antecipados em três anos, iniciando a obrigatoriedade do uso de B5 em janeiro de 2010.<sup>3,4</sup>

Desde 2004, a ANP regula a qualidade de biodiesel nas misturas biodiesel/diesel por meio de resoluções (atualmente estão em vigência as Resoluções ANP 14, de 2012, para B100 e a ANP 65, de 2011, para B5). No entanto, segundo o relatório anual de revenda de combustíveis divulgado em 2011, o combustível comercializado em postos apresenta um percentual muito alto de não-conformidades (veja Figura 2), indicando problemas relacionados com baixa qualidade e/ou teor incorreto de biodiesel segundo as resoluções normativas. Esta não conformidade (Figura 2)<sup>4</sup> é classificada como crime de conduta

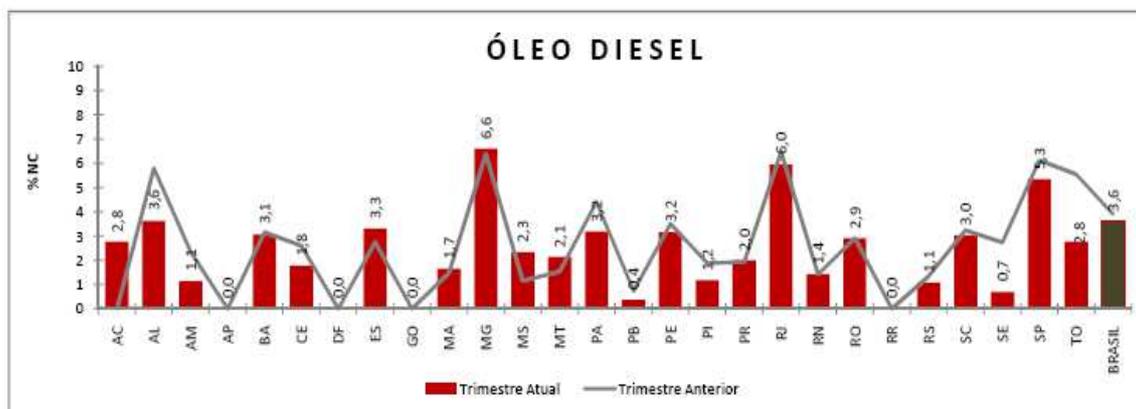
---

Aplicação de análises térmicas na identificação constituintes químicos em blends de diesel/biodiesel e bio-óleo/óleo de soja.

estabelecido pela Lei nº 8.176/1991.<sup>4</sup> No mesmo relatório, também são revelados os índices de não conformidade dos parâmetros de qualidade para o diesel revendido nos estados brasileiros (Figura 3).<sup>5</sup>



**Figura 2.** Índices de Não-Conformidade para revenda de combustíveis no Brasil, apresentado no relatório anual de revenda de combustíveis de 2011.<sup>3,4</sup>



**Figura 3.** Índice trimestral de não conformidade para o diesel nos estados brasileiros apresentado no relatório anual de revenda de combustíveis de 2011.<sup>3,5</sup>

O combustível revendido fora das especificações pode gerar problemas nos equipamentos de abastecimento nos postos de revenda como, por exemplo, o depósito de borra nas bombas e tanques de

combustível (Figura 4), problemas de funcionamento dos motores e, também, podem estar associados a um aumento na liberação de poluentes para a atmosfera. É aceito na literatura que esses problemas podem ser associados tanto a teores de substâncias químicas superiores às especificações, quanto gerados por degradação microbiana (bactérias, algas ou fungos) ou química (oxidação) do combustível.<sup>3-5</sup>



**Figura 4.** Imagens de formação de borras em bombas de abastecimento de combustível em condições reais de operação.<sup>3-4</sup>

Em virtude do problema alarmante sobre a não conformidade da qualidade dos combustíveis, várias técnicas (FTIR, Raman, Uv-vis, RMN, entre outras) foram criadas para avaliar a qualidade dos mesmos. Porém, muito ainda deve ser feito para encontrar técnicas eficientes para a detecção dos componentes químicos nestes produtos.

## **1.2 - Objetivo geral**

Avaliar a utilização da técnica de TG para detecção de teores de biodiesel em diesel, visando obedecer aos parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, e os teores de óleo de soja em bio-óleo, e validar a metodologia por meio de modelos quimiométricos.

### **1.2.1- Objetivos específicos**

Para a realização do trabalho foram definidos os seguintes objetivos específicos:

1. sintetizar biodiesel a partir da transesterificação de óleo de soja;
2. sintetizar bio-óleo a partir do craqueamento do óleo de soja;
3. caracterizar o biodiesel;
4. caracterizar o bio-óleo;

5. determinar os valores de calor de combustão dos biocombustíveis, de blendas diesel/biocombustível (biodiesel e bio-óleo), e biocombustíveis (biodiesel e bio-óleo) com diferentes teores de óleo de soja;

6. verificar o comportamento termoquímico de cada amostra com a mistura gradual de óleo de soja, e montar conjuntos de amostras validadas para serem analisadas por termogravimetria;

7. obter curvas TG para o diesel, as blendas diesel/biocombustíveis (biodiesel e bio-óleo) com diferentes teores de óleo de soja;

8. desenvolver modelos de calibração multivariada para a identificação e quantificação de compostos químicos no bio-óleo e biodiesel com óleo de soja por meio das curvas obtidos.

**Capítulo**

# 2

## **Combustíveis líquidos para motores do ciclo diesel**

## 2- Introdução aos combustíveis líquidos para motores do ciclo diesel

### 2.1- O revolucionário e inovador motor do ciclo Diesel

Estimulada a encontrar melhores formas de geração e aproveitamento de energia, a comunidade científica e curiosos desenvolveram aparatos que conseguiram melhorar de fato, o padrão de conforto para a humanidade. Uma das diversas invenções que merecem destaque é o motor a ciclo diesel, desenvolvido no final do século XIX pelo engenheiro mecânico Rudolf Christian Karl Diesel (Figura 5), e que consistia em transformar a energia liberada pela combustão em propulsão mecânica.<sup>6</sup>



**Figura 5.** Foto de Rudolf Diesel, inventor do motor ciclo diesel <sup>6</sup>

O motor do ciclo diesel é uma máquina térmica de combustão interna, desenhada para transformar energia química em força motriz. O primeiro motor (Figura 6) foi testado em 17 de fevereiro de 1897, pela empresa alemã Maschinenfabrick, situada no estado de Baviera na cidade de Augsburg.<sup>7</sup>



**Figura 6.** Imagem do motor ciclo diesel desenvolvido e patenteado por Rudolf Diesel.<sup>7</sup>

O motor testado apresentava funcionamento rústico, contendo bombas que aqueciam, bicos injetores que entupiam, grande liberação de fuligem devido à utilização de carvão em pó como combustível, e vários outros interferentes, implicando num funcionamento pouco eficaz desse motor.<sup>7</sup> Outro combustível utilizado para queima nesse motor foi o óleo de amendoim, porém, devido ao alto custo e à dificuldade de produção à época, esta fonte atrativa de energia foi esquecida por quase 40 anos. Baseando-se nisso, Rudolf Diesel iniciou

---

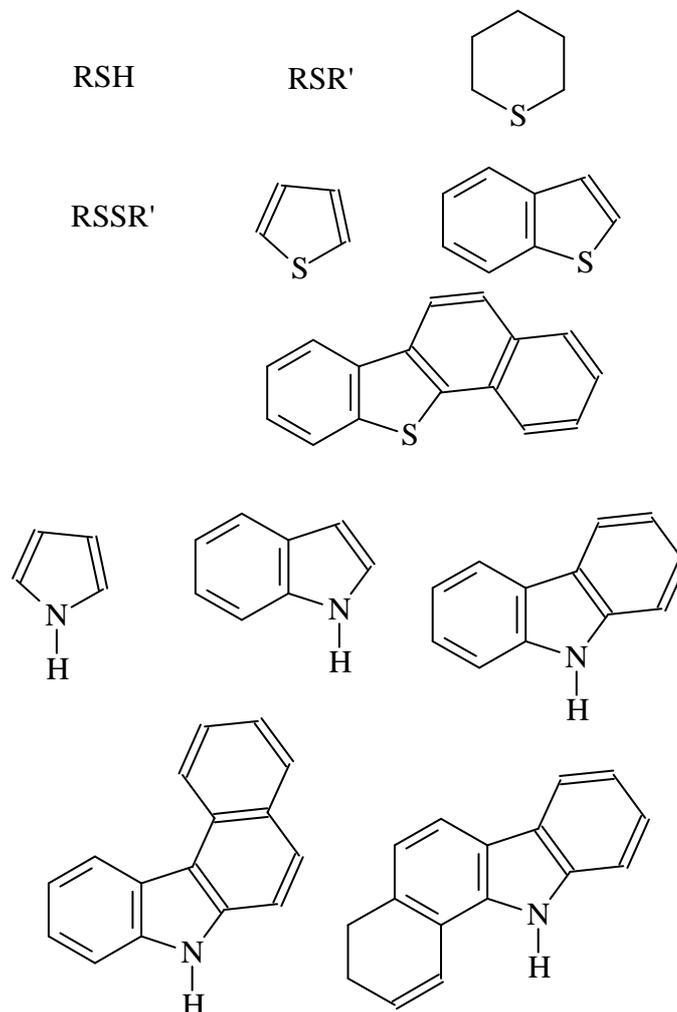
estudos acerca do petróleo, que era uma fonte energética de baixo custo, e promovia um melhor desempenho no motor do que o carvão.<sup>7</sup>

## 2.2- O Diesel

Com a utilização do petróleo no motor de Rudolf, várias tecnologias foram desenvolvidas para melhor utilização desta matriz energética não renovável. Assim, com o intuito de melhorar o desempenho e o aproveitamento energético, os motores evoluíram de forma simbiótica com o desenvolvimento de combustíveis obtidos pela destilação fracionada do petróleo.<sup>7,8</sup>

Diesel, óleo diesel, gasóleo, petróleo fino, diesel mineral, essas são as várias denominações recebidas a uma das frações coletadas durante a destilação do petróleo cru.<sup>8</sup> Posteriormente, outras frações obtidas em processamentos diversos de derivados de petróleo, como o Coqueamento Retardado e o Craqueamento Catalítico, foram sendo adicionadas em formulações de óleo diesel.

O óleo diesel, em sua maioria, é formado por hidrocarbonetos saturados com cadeias longas lineares e ramificadas, com 10 a 20 carbonos, e possui temperatura de ebulição variando desde 173,8 até 345 °C.<sup>9</sup> Porém, o diesel possui em sua composição, também moléculas cíclicas (por exemplo, alquilciclohexanos e perhidrofenantrenos), compostos com enxofre (tióis (R-SH) e tioeteres (R-S-R) e R-S-S-R.) e nitrogenados (aminas, porfirinas e piridinas), entre outros (Figura 7).<sup>10-</sup>



**Figura 7:** Moléculas compostas por SHx e NHx presentes no diesel de petróleo <sup>12</sup>

### 2.3- Biodiesel

Segundo a Resolução ANP n°14 de 2012, o biodiesel é definido como uma mistura de ésteres alquílicos, obtidos pelo processo de transesterificação de triacilgliceróis ou a esterificação de ácidos graxos, presentes em óleos e gorduras de origem animal e vegetal. <sup>13</sup> No Brasil, aspectos sociais como a geração de empregos no campo têm motivado

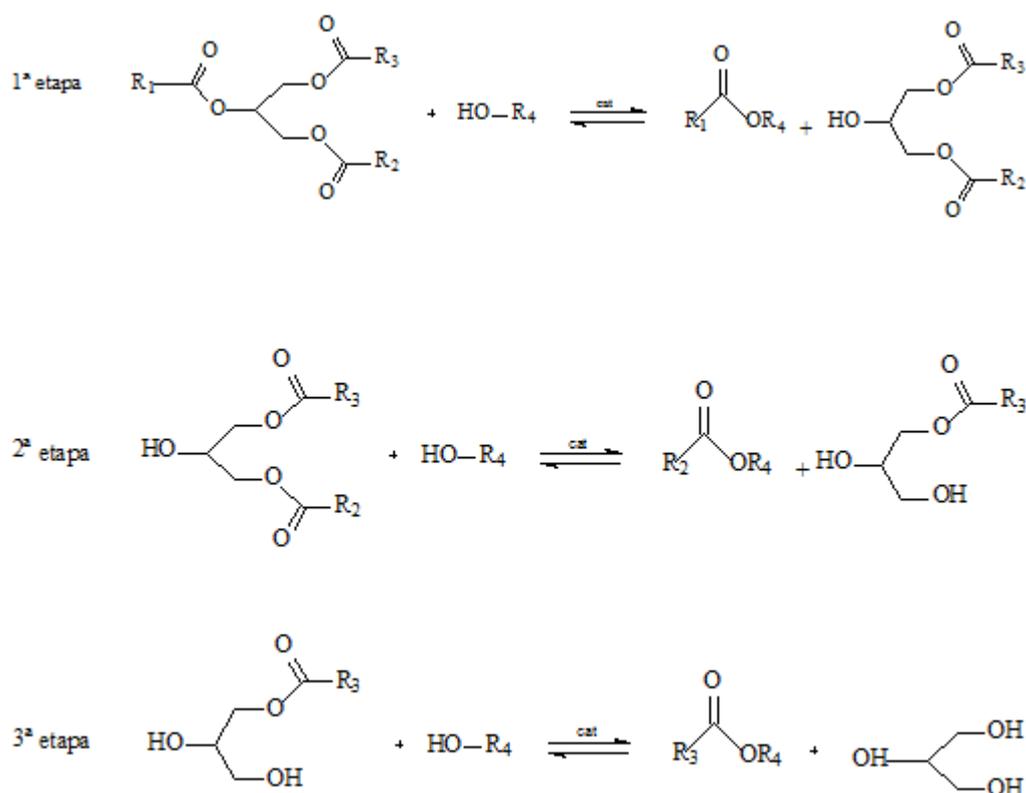
*Aplicação de análises térmicas na identificação constituintes químicos em blendas de diesel/biodiesel e bio-óleo/óleo de soja.*

os investimentos governamentais na implementação da produção de biodiesel.<sup>13</sup> Além disso, por ser renovável, é também apontado como possível alternativa para a reciclagem de dióxido de carbono pela fotossíntese, reduzindo o impacto gerado pelo uso de motores a combustão interna sobre o aumento da concentração na atmosfera dos gases que provocam o efeito estufa.<sup>14</sup>

Além das vantagens citadas anteriormente, o biodiesel, principalmente quando misturado ao óleo diesel, apresenta propriedades físico-químicas que lhe permitem funcionar eficientemente em motores a ciclo diesel sem requerer modificações dos mesmos.<sup>15-21</sup> Sabe-se, também, que o biodiesel possui propriedades de lubrificação devido à presença de oxigênio em sua constituição, o que reduz o desgaste do motor e aumentam sua vida útil.<sup>12-14</sup>

No Brasil, o PNPB determina que o biodiesel possa ser obtido a partir de misturas, em diferentes proporções, de quaisquer óleos e gorduras de origem animal e vegetal na presença de álcool e de um catalisador.<sup>14</sup> Os óleos e gorduras de origem animal e vegetal são constituídos por cadeias carbônicas longas e lineares.<sup>15,16</sup>

A reação clássica para produção de biodiesel por meio do processo de transesterificação, promove a formação de ésteres monoalquílicos e, como co-produto, o glicerol (Figura 8).<sup>17</sup>



**Figura 8:** Reação de transesterificação representada por três etapas, para formação de ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerol (co-produto).<sup>17</sup>

No processo de produção de biodiesel faz-se necessário a utilização de um álcool (etanol ou metanol) e catalisador. Embora o etanol possua menor toxicidade e, no Brasil, tenha produção principal a partir da cana-de-açúcar, o metanol é ainda a primeira escolha para o processo, tendo em vista seu menor custo, sua maior reatividade e as menores dificuldades tecnológicas encontradas para atingir um rendimento maior no final do processo de produção de biodiesel.<sup>17</sup>

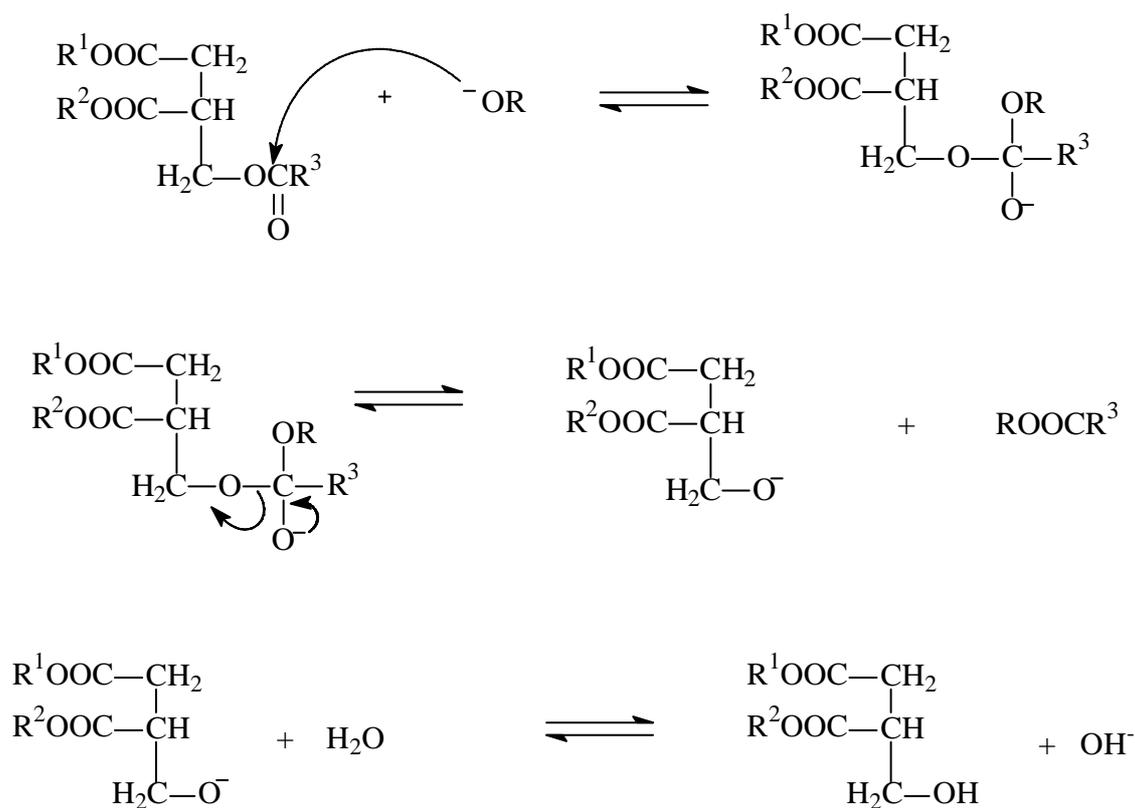
Na primeira etapa ocorre a conversão do triacilglicerídeo que reage com o álcool na presença de um catalisador formando o

diacilglicerídeo e uma primeira molécula de éster.<sup>17</sup> Na segunda etapa, a reação prossegue de forma semelhante, ocorrendo a reação entre álcool e diacilglicerídeo formando mais uma molécula de éster e monoacilglicerol. A terceira etapa da reação ocorre com o ataque do álcool ao monoacilglicerol formando mais moléculas de éster e glicerina, como subproduto.<sup>17</sup>

O rendimento de uma reação de transesterificação pode ser influenciado por diversos fatores: presença de água no meio reacional, ineficiência durante a separação da glicerina gerada como sub-produto, entre outros.<sup>17</sup> As reações de transesterificação assistidas por catálise básica (Figura 9) são muito utilizadas na atualidade, tendo como principal justificativa o baixo custo destes catalisadores e sua alta eficiência.<sup>18,19</sup>

A queima do biodiesel é considerada de maior qualidade que a dos hidrocarbonetos presentes no óleo diesel devido à presença de oxigênio, levando a uma combustão mais completa. Além disso, por ser um combustível de origem renovável, a quantidade de gases tóxicos liberados após a combustão é reduzida devido à ausência de enxofre e de compostos aromáticos, os quais compõem o diesel.<sup>20,21</sup>



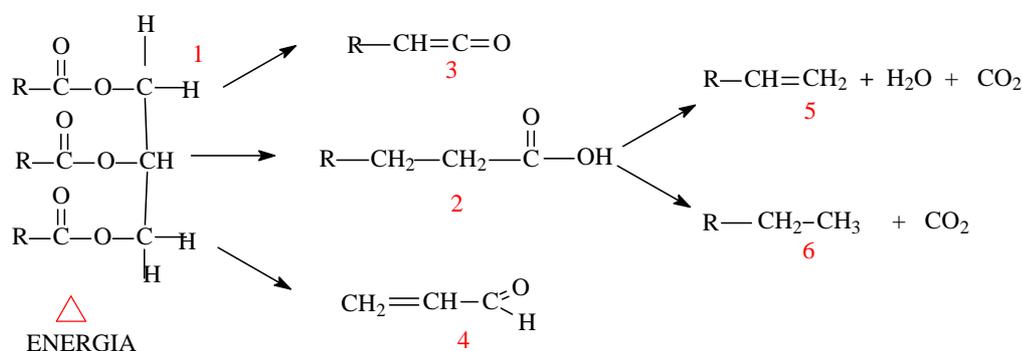


**Figura 9:** Esquema de uma reação de transesterificação de um triacilglicerídeo via catálise básica.<sup>18-21</sup>

## 2.4- Bio-óleo

Durante a Segunda Guerra Mundial, devido à escassez do petróleo, a China desenvolveu um processo para obtenção de uma mistura de compostos químicos, principalmente hidrocarbonetos, a partir do craqueamento de óleo de Tungue, hoje conhecida como bio-óleo.<sup>22</sup> O bio-óleo é uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados obtidos a partir da pirólise de óleos e gorduras e é constituído por vários compostos de alta massa molecular.<sup>23,24</sup>

A pirólise de óleos e gorduras de origem animal e vegetal pode ser definida como a quebra das cadeias do triacilglicerídeo. Esta reação pode ser realizada por meio de processo termocatalítico ou apenas térmico.<sup>25</sup> O processo térmico ocorre com temperatura aproximada de 400 °C. Os produtos gerados com a pirólise são: acroleína, cetanos, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos com e sem insaturações (Figura 10).<sup>25,26</sup>



**Figura 10:** Produtos gerados pela pirólise do triacilglicerol (1), formando ácidos carboxílicos (2), cetanos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) e sem insaturações (6).<sup>25,26</sup>

A reação de pirólise pode ser dividida em duas etapas: na primeira etapa, ocorre a clivagem dos triacilglicerídeos. Essa etapa ocorre por meio da eliminação do hidrogênio β a carbonila no fragmento de glicerol e, em seguida, o sistema sofre um rearranjo, formando ácidos graxos, cetanos e acroleína.<sup>26</sup> Na segunda etapa, ocorre a decomposição dos ácidos graxos formados, que pode ocorrer por descaboxilação, formando gás carbônico e hidrocarboneto saturado, ou

por descarbonilação, formando monóxido de carbono, água e hidrocarbonetos insaturados.<sup>26</sup>

Além disso, o processo de pirólise possui inúmeras outras reações que podem ocorrer de forma simultânea ou consecutiva devido às condições de alta temperatura, levando à formação de diferentes compostos químicos, como hidrocarbonetos cíclicos e aromáticos.

**Capítulo**

# 3

## **Legislação, Normas e Metodologias Analíticas**

### 3- Legislação

Com o intuito de estimular a produção de energia renovável para utilização em automóveis no Brasil, o governo criou vários programas que regulamentam e controlam o produto a ser revendido.

Em 2002 surgiu o programa de produção de biodiesel (PROBIODIESEL) que, amparado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, estipulou que até 2005, em todo Brasil, 5% do diesel deveria ser substituído por biodiesel e, até 2015, a mistura deveria chegar em 20%. Nesse contexto foi introduzida a terminologia para as misturas comercializadas no país, B5 representaria a primeira substituição (5% de biodiesel adicionados a 95% de diesel de petróleo) B10 (10% de biodiesel adicionados a 90% de diesel de petróleo), e assim por diante.<sup>27</sup>

Em 2004 foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com objetivo de garantir o valor econômico ao biodiesel a ser comercializado no país.<sup>28</sup> A implementação do PNPB fez com que vários órgãos de financiamento, de pesquisa e regulamentação, tais como: universidades, BNDES, ANP, EMBRAPA e CEIB, iniciassem seus trabalhos para viabilizar a produção e uso do biodiesel.

Em 2005, o PNPB foi regulamentado pela Lei N° 11.097 a qual estipulou o uso não obrigatório do B2 até 2008. De 2008 até 2013 a mistura deveria obrigatoriamente passar para B2 e seria opcional o uso

---

*Aplicação de análises térmicas na identificação constituintes químicos em blendas de diesel/biodiesel e bio-óleo/óleo de soja.*

---

de B5, a qual seria obrigatória a partir de 2013. Porém, dado o sucesso do programa essas metas foram antecipadas tornando-se obrigatório o uso de B3 em janeiro de 2009, de B4 em julho de 2009, e de B5 em janeiro de 2010.<sup>27</sup>

Pela medida provisória N° 647 de 28 de maio de 2014, a presidência da República aumentou os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel, tornando obrigatório o B6 a partir de 1° de julho de 2014 e B7 a partir de 1° de novembro de 2014. Além disso, diversos testes em frotas cativas estão sendo realizados no país com autorização da ANP utilizando teores superiores, acenando com a possibilidade de um aumento ainda maior no curto ou médio prazo.

No entanto, para que um combustível possa ser comercializado em larga escala, de forma a atender à demanda de mercado, é de absoluta importância que a sua qualidade seja garantida, a fim de proporcionar características físicas e químicas uniformes em todos os postos de abastecimento em qualquer parte do país, o que reduz problemas gerados pela não conformidade do produto. Entre esses problemas, destacam-se: a corrosão dos tanques de armazenamento dos combustíveis; os níveis de toxicidade e a forma correta no seu manuseio; a diminuição da vida útil das peças do motor e, por consequência, o desempenho deste no aproveitamento de energia. Além disso, podemos destacar que as emissões da queima de um combustível

---

*Aplicação de análises térmicas na identificação constituintes químicos em blendas de diesel/biodiesel e bio-óleo/óleo de soja.*

fora das normas especificadas podem possuir níveis de poluentes gasosos muito elevados, o que diminui bruscamente a qualidade do ar.

28,29

Algumas características do biodiesel, como densidade, índice de ceteno e resíduo de carbono variam de acordo com a matéria-prima utilizada, bem como, variam os métodos de produção e purificação. Como a produção de biodiesel no Brasil é descentralizada e existem diferentes matérias-primas e formas de produção e purificação, é de extrema importância do controle o estabelecimento de normas e ensaios que visem garantir a qualidade do biodiesel produzido.<sup>30</sup>

Assim, as especificações e normas para a comercialização desse novo combustível automotivo em todo o território nacional, bem como as exigências acerca da qualidade do produto final, foram estabelecidas por meio de Portarias e Resoluções da ANP.<sup>28-30</sup> Atualmente a resolução normativa da ANP N° 14 de 11 de maio de 2012, publicada via Diário Oficial da União em 18 de maio de 2012, estabelece, por meio de regulamento técnico, a especificação do biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel.<sup>31-32</sup> Já a resolução normativa da ANP N° 65 de 9 de dezembro de 2011, publicada via Diário Oficial da União em 12 de dezembro de 2011, estabelece, por meio de regulamento técnico a especificação das misturas biodiesel/diesel que poderá ser comercializada no país.<sup>33</sup>

---

*Aplicação de análises térmicas na identificação constituintes químicos em blendas de diesel/biodiesel e bio-óleo/óleo de soja.*

---

As análises e ensaios realizados para a caracterização do biodiesel podem ser divididos em dois grupos:<sup>34</sup>

1) os ensaios físicos, tais como viscosidade, ponto de fulgor e massa específica, que são empregados para a caracterização físico-química do combustível;

2) análises químicas, tais como teores de ésteres, glicerina e presença de íons metálicos, que avaliam o grau de pureza do biodiesel e a presença de contaminantes.

Vários ensaios são exigidos pelo órgão regulador para determinar as características físicas e químicas e, dessa forma, a qualidade do biodiesel. Esse controle de qualidade é executado por laboratórios cadastrados e inspecionados pela ANP, de modo que procedimentos e técnicas são estabelecidos por normas da *Associação Brasileira de Normas Técnicas* (ABNT), bem como por normas internacionais, tais como: *International Organization for Standardization* (ISO), *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e o *Comité Européen de Normalisation* (CEN).<sup>33,34</sup> Após tais análises, o biodiesel recebe um certificado de qualidade, pois, sem esse, o produto não poderá ser comercializado. Deve-se destacar, todavia, que algumas das normas foram elaboradas para o biodiesel produzido nos EUA, das quais se assemelham aos parâmetros adotados para o biodiesel produzido no Brasil. Além disso, devido à matéria prima usada, outras normas foram criadas na Europa, as quais não refletem a realidade brasileira.<sup>33,34</sup>

---

*Aplicação de análises térmicas na identificação constituintes químicos em blends de diesel/biodiesel e bio-óleo/óleo de soja.*

---

No entanto, destaca-se que a qualidade do biodiesel muitas vezes não atende à determinação estipulada pela norma. Por exemplo, dependendo da purificação durante o processo de produção, o biodiesel pode não se enquadrar em parâmetros mínimos ou máximos permitidos para contaminantes orgânicos e inorgânicos gerados no processo de produção. Esses contaminantes influenciam diretamente no processo de estocagem, desempenho dos motores e níveis de emissões gasosas durante a queima.<sup>35,36</sup> Por outro lado, a adulteração do combustível de forma fraudulenta também leva a um produto que não atende aos parâmetros de qualidade exigidos.

Em relação à problemática apresentada faz-se necessário a elaboração de métodos analíticos que consigam validar o biodiesel produzido. Contudo, devido à dificuldade de se regulamentar nova metodologias, faz-se necessárias pesquisas aprofundadas destas técnicas para que, assim, seja possível validá-las.<sup>37,38</sup>

### **3.1- Análises de teores de compostos químicos no biodiesel**

O teor de ésteres formados durante a reação de transesterificação pode variar de acordo com a metodologia aplicada. Dessa forma, a determinação quantitativa de glicerol livre e combinado em biodiesel avalia de forma indireta a eficácia dos processos de obtenção e de purificação do produto final.<sup>39,40</sup>

---

*Aplicação de análises térmicas na identificação constituintes químicos em blendas de diesel/biodiesel e bio-óleo/óleo de soja.*

A presença de glicerol no biodiesel faz com que haja um aumento na higroscopicidade, dificuldade de miscibilidade com diesel e a formação de compostos tóxicos durante a queima incompleta do combustível no motor. <sup>40,41</sup>

De forma resumida, glicerol total ou final representa o somatório da concentração de glicerina livre (glicerina formada durante o processo de transesterificação) e glicerina combinada (mono, di e triglicerídeos residuais). <sup>41</sup> As determinações de glicerina livre e combinada devem obedecer à resolução normativa N° 14/2012 da ANP, a qual utiliza métodos NBR, ASTM ou CEN, listados na Tabela 1.<sup>42</sup>

**Tabela 1.** Índices e metodologias estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para os contaminantes orgânicos em biodiesel resolução ANP n° 14, de 11.5.2012 - Diário Oficial da União 18.5.2012)<sup>33</sup>

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT/NBR	ASTM D	EN
Glicerol livre, máx.	% m/m	0,02	15341	6584	14105 e 14106
Glicerol total, máx.	% m/m	0,25	15344; 15908	6584	14105
Monoacilglicerol, máx	% m/m	0,80	15342; 15344; 15908	6584	14105
Diacilglicerol, máx	% m/m	0,20	15342; 15344; 15908	6584	14105
Triacilgliceróis, máx	% m/m	0,20	15342; 15344; 15908	6584	14105
Metanol ou Etanol, máx.	% m/m	0,20	15343	-----	14110

As presenças de mono, di e triacilgliceróis como contaminantes do biodiesel estão relacionadas ao processo de transesterificação incompleta dos óleos e gorduras. Devido à queima incompleta desses

acilgliceróis, ocorre a formação de depósitos de coque nas paredes do motor e, também, o entupimento de bicos injetores, o que prejudica o funcionamento do motor.<sup>40,41</sup>

Esses métodos empregam a técnica analítica de cromatografia em fase gasosa (CG). Contudo, várias técnicas cromatográficas são citadas na literatura para determinação do glicerol livre em amostras de biodiesel, além de existir estudos que comparam diferentes técnicas cromatográficas quanto a suas eficiências analíticas.<sup>40-42</sup> Por meio de picos presentes nos cromatogramas obtidos nessas análises, é possível determinar o teor de ésteres alquílicos, glicerina, bem como mono, di e triacilglicerol no produto final.<sup>42</sup>

Observa-se, na literatura, que a cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC), por exemplo, é apresentada como método alternativo mais rápido para avaliação da qualidade do biocombustível, quando comparada a cromatografia gasosa (CG).<sup>42-44</sup>

A cromatografia em camada delgada (CCD) é empregada para determinar a presença de glicerol em biodiesel, por meio de análises de imagem, calculado por meio do fator de retardamento.<sup>45</sup> O uso da cromatografia em fase gasosa, quando acoplada à espectrometria de massa (GC-MS), é amplamente utilizada para determinar impurezas ou contaminantes nas amostras, incluindo assim o glicerol, o mono, o di e triacilglicerol presentes no produto final.<sup>46</sup>

---

Métodos alternativos que não empregam cromatografia também são citados na literatura.<sup>44</sup> Esses métodos envolvem determinações espectrofotométricas e fluorimétricas, além de técnicas eletroanalíticas. As técnicas apresentadas utilizam a espectrofotometria,<sup>46</sup> inclusive com sistemas automatizados,<sup>47</sup> ou a espectrofluorimetria, como técnicas de quantificação.<sup>48</sup>

Diversos métodos espectroscópicos acoplados a análises quimiométricas também têm sido empregados para a determinação da pureza de biocombustíveis, tais como FT Raman, FTIR e NIR.<sup>49</sup>

Merece destaque a espectroscopia na região do infravermelho associada à calibração multivariada, que também pode ser usada para predição do teor de metanol em amostras de biodiesel, aplicando os modelos PLS – *Least-Square Partial Regression*, regressão por mínimos quadrados parciais, ou MPLS – *Modified Least-Squares Partial Regression*, regressão por mínimos quadrados parciais modificados.<sup>50,51</sup>

Uma ferramenta ainda não tão explorada para determinar a qualidade de biocombustíveis é a análise térmica. Porém, esta técnica é muito utilizada no controle de qualidade de diversos produtos industriais.

Assim, a aplicação de análises térmicas acopladas com estudos de calibração multivariada pode ser uma nova ferramenta na

determinação dos teores de biodiesel adicionados ao diesel de petróleo, bem como aos teores de óleo de soja adicionados ao bio-óleo.<sup>52</sup>

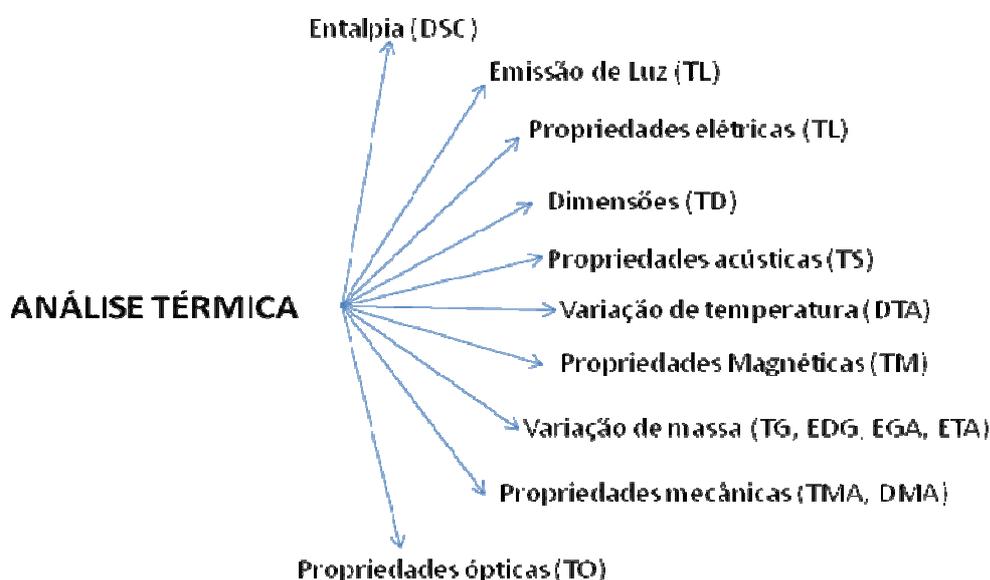
### 3.2- Análises térmicas

As análises térmicas demonstram as principais características energéticas do material analisado. Os dados calorimétricos obtidos por meio de cálculos de energia livre demonstram de forma clara o aumento ou a diminuição de energia envolvidas no sistema, permitindo inferir importantes informações acerca do estado e da evolução reacional em cada processo.<sup>53</sup>

De modo geral, o calor liberado ou absorvido por um sistema, ao sofrer uma reação química, é medido por meio de calorímetros.<sup>54</sup> Dessa forma, a calorimetria é considerada como uma técnica analítica usada para medir ganhos ou perdas de energia na forma de calor a partir destas variações de T, apresentar os valores de variação de entalpia ( $\Delta H$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ).<sup>55</sup>

Por ser uma técnica de baixo custo, vários métodos e dispositivos baseados na calorimetria foram criados e utilizados para caracterização térmica e determinação de propriedades termodinâmicas de várias substâncias químicas, ou ainda, para observar vários fenômenos que, normalmente, não poderiam ser investigados por outras

técnicas convencionais.<sup>56,57</sup> Entre os vários métodos calorimétricos destacam-se: calorimetria acelerada (ACR); a calorimetria diferencial de varredura (DSC); a calorimetria de análise térmica diferencial (DTA); calorimetria de solução; calorimetria de pressão constante; calorimetria de titulação isotérmica; microcalorímetros de raios X; calorimetria de combustão; bombas calorimétricas; entre outras (Figura 11).<sup>58</sup>

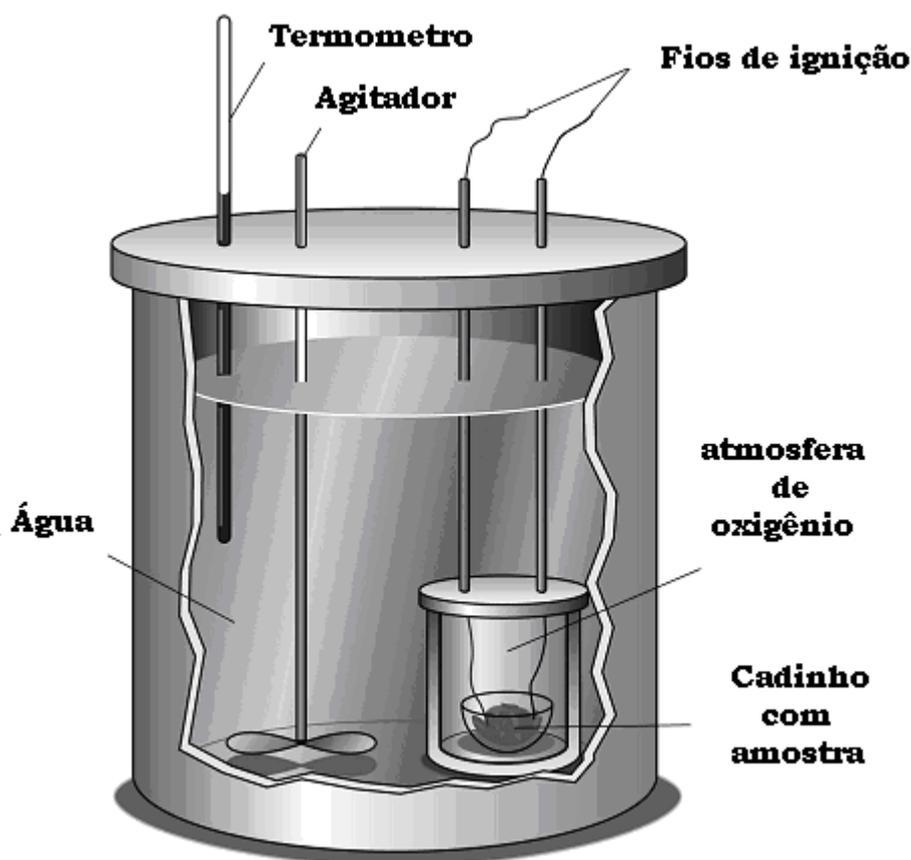


**Figura 11.** Exemplos de técnicas analíticas que se apóiam em análises térmicas para determinação de parâmetros específicos para cada material analisado.<sup>59</sup>

Entre todas as análises térmicas citadas, destaca-se, neste trabalho, a análise calorimétrica por bomba de combustão e a análise termogravimétrica.<sup>60</sup> Essas técnicas serão discutidas a seguir de forma detalhada por terem sido usadas no presente trabalho para desenvolvimento de novas metodologias de análise de combustíveis.

### 3.3- Calorimetria por bomba calorimétrica

Um dos principais objetivos da calorimetria é estimar a quantidade de calor produzido por uma dada reação, dentro de uma bomba de combustão (Figura 12), num sistema fechado. Este parâmetro é obtido por meio de um reator térmico isolado, utilizando um termômetro que indica as temperaturas finais e iniciais. Essa variação está diretamente ligada a fluxos cinéticos e termodinâmicos no sistema averiguado.<sup>60,61</sup>



**Figura 12.** Esquemática de bomba calorimétrica utilizada em calorímetro de combustão.<sup>61-70</sup>

---

Após o preenchimento da bomba de combustão com a amostra e com oxigênio, a bomba fechada entra em contato direto com a água. Controles elétricos acionam o dispositivo que gera uma centelha e, por conseqüência, a combustão. Os valores de variação de temperatura são anotados e aplicados nas fórmulas termométricas para determinação dos parâmetros de interesse (entalpia ( $\Delta H$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ )).<sup>60,61</sup>

### **3.4- Análises Termogravimétricas**

#### **3.4.1- Origem**

Há alguns séculos, o homem tenta aprofundar seus conhecimentos sobre as alterações ocorridas num dado material quando submetido ao aquecimento. No entanto, somente há cerca de 100 anos começam a ser desenvolvidas técnicas analíticas utilizando o calor para verificar o comportamento químico e físico dos materiais.<sup>61</sup> Um dos exemplos é a Análise de TG, que é observada por um gráfico (curvas) de perda de massa de uma dada amostra. Dessa forma, estudos sobre as perdas de massa em função de uma razão de temperatura, determinam o comportamento químico com a natureza do material.<sup>61</sup>

Como citado por Giolito, em 2004,<sup>61</sup> a descrição da primeira técnica foi publicada em 1907 por P. Tuchot, que determinou as degradações ocorridas em compostos à base de piritas. Estudos datados

---

*Aplicação de análises térmicas na identificação constituintes químicos em blendas de diesel/biodiesel e bio-óleo/óleo de soja.*

---

e publicados também marcam a construção de balanças de compensação eletromagnéticas utilizadas para acompanhar a eflorescência de sais hidratados, conforme publicado, em 1912, por G, Urbain e C. Boulanger.<sup>61,62</sup>

Em 1915, Kotara Honda criou a palavra termobalança em seus estudos de decomposição de sulfato e outros compostos.<sup>62</sup> O trabalho de Honda marcou a história da termogravimetria e, como citado por Wendlandt, Honda finaliza seu trabalho com o seguinte texto:<sup>62</sup>

“Todos os resultados relatados não são totalmente originais; este trabalho com a termobalança revelou, todavia, as posições exatas de mudança de estruturas, bem como a velocidade com que se processaram nas respectivas temperaturas em que ocorreram. Estas investigações demonstram também a grande conveniência em se utilizar esta balança em investigações químicas similares”.<sup>62</sup>

Com este ganho, a ciência disparou em publicações e aperfeiçoamentos da técnica inicial. Além disso, surgiram vários modelos de aparelhos que aprimoraram as determinações feitas por Honda. Citando Giolito, 2004, a termogravimetria recebeu mais uma inovação tecnológica, a saber, os resultados encontrados nas técnicas de TG, DTA, DTG e temperatura (T) *versus* tempo (t) poderiam ser registrados ao mesmo tempo.<sup>63</sup>

### 3.4.2- Curvas termogravimétricas

As diferenças entre os valores medidos pelas termobalanças em um aparelho de TG geram gráficos com curvas que possuem patamares de perda de massa das espécies estudadas. Por meio dessas curvas, e pela estrutura de cada material, podem-se determinar as modificações moleculares que ocorreram durante o aumento da temperatura no forno. Diversos fatores podem influenciar o aspecto das curvas durante o aumento de temperatura, podendo ser classificados em duas categorias:<sup>63</sup>

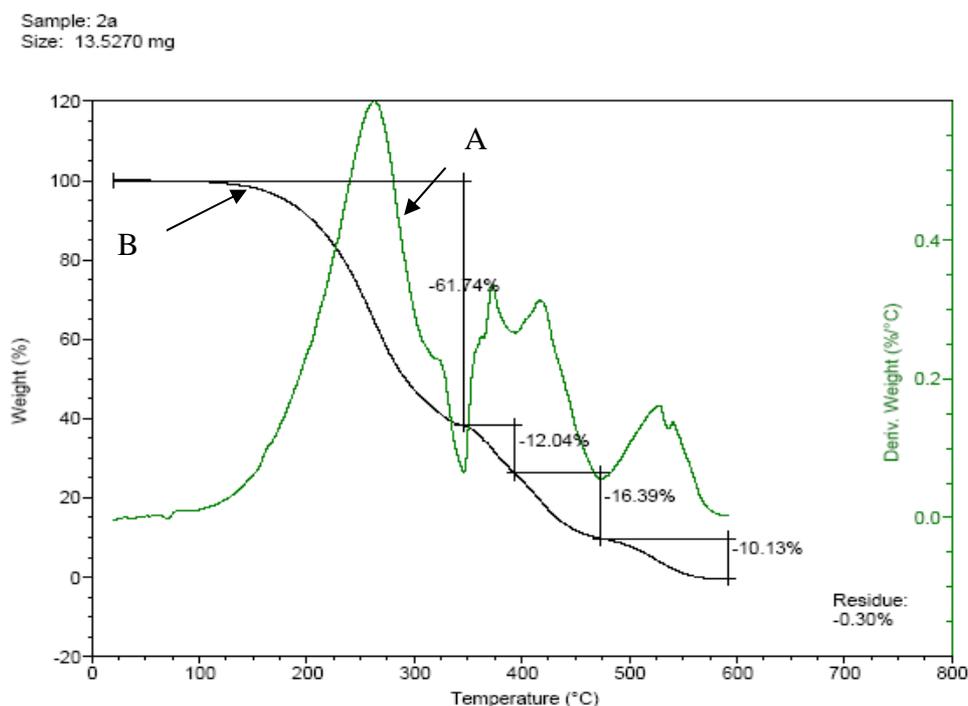
**Fatores instrumentais:** se destacam as características do aparelho, tais como: razão de aquecimento do forno, adotado para cada metodologia, e dimensões geométricas do porta-amostra;

**Características da amostra:** esta segunda categoria merece maior atenção, pois, vários pontos analíticos cruciais podem ser comprometidos devido ao tamanho das partículas, quantidade de amostra, solubilidade dos gases liberados durante o aumento da temperatura do forno, calor da reação, compactação da amostra, natureza da amostra, condutividade térmica da amostra, entre outros.<sup>61-63</sup>

O eixo y representa a variação na massa durante a análise, usualmente expresso em porcentagem.<sup>61-62</sup> Assim, as variáveis massa (eixo y) e temperatura (eixo x) são exibidas no gráfico numa razão de

aquecimento programada. Numa análise TG, a variação da massa é analisada em função da temperatura.<sup>62-63</sup>

O gráfico apresentado na Figura 13 mostra a variação de massa (TGA) que acompanha a variação da temperatura (curva B) e a sua derivada (DTG), mostrada na curva A. Observe que na DTG a curva apresenta picos ao invés dos patamares observados na TGA, o que facilita a sua visualização e interpretação dos dados.<sup>64</sup>



**Figura 13:** Curvas de TGA (A) e curvas derivadas DTG (B).<sup>62</sup>

Estas curvas são também de interesse do estudo da cinética química das reações, uma vez que esta figura apresenta a razão de

---

perda de massa efetiva da reação num dado programa de aquecimento.<sup>65</sup>

### 3.5 - Quimiometria

A utilização de padrões matemáticos aplicados à química gerou a união de informações importantes nas duas áreas de conhecimento, o que deu início a uma nova visão para interpretação de dados químicos.<sup>66</sup>

Assim, segundo Ferreira (1999)<sup>67</sup>, trata-se de uma metodologia estatística aplicada à química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada e para fornecer o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos

Segundo Barros Neto (2006)<sup>68</sup> os estudos em quimiometria desenvolvidos no Brasil podem ser agrupados em três áreas principais, a saber: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões (métodos de análise exploratória e classificação) e calibração multivariada. Dessa forma, podemos ainda incluir mais uma área que diz respeito ao pré-processamento dos dados espectrais, a ser aplicada antes dos reconhecimentos de padrões, e tem como objetivo remover fenômenos físicos nos espectros.

Os métodos calibração são divididos em: calibração univariada e calibração multivariada. Na calibração univariada, apenas uma variável

---

*Aplicação de análises térmicas na identificação constituintes químicos em blendas de diesel/biodiesel e bio-óleo/óleo de soja.*

é analisada separadamente no modelo estatístico. Este modelo, devido a esta limitação, pode reduzir as interpretações dos dados, bem como, dificultar a comparação entre variáveis num mesmo resultado. <sup>68</sup>

A calibração multivariada envolve a aplicação de várias respostas de interesse correlacionadas a uma mesma propriedade. Essa visualização permite que sistemas que possuam interferências analíticas, baixa resolução de sinal ou determinações em batelada, possam ser avaliadas pelo modelo, excluindo valores que possuam forte influencia no erro experimental. Assim, neste método, faz-se necessário a utilização de amostras de validação, que por sua vez, servirão de contra prova para avaliar a correlação da metodologia adotada para as amostras analisadas (calibração).<sup>66-68</sup>

Os modelos linearizados na calibração multivariada permitem que o tratamento estatístico dos resultados possua correlação entre as variáveis analisadas. Entre os modelos destacam-se: a Regressão Múltipla Linear (MLR), a Regressão por Componentes Principais (PCR) e a regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS). <sup>66-69</sup>

A regressão múltipla linear (MLR) é aplicada em modelos simples, ou seja, quando se analisa apenas uma variável, como, por exemplo, um comprimento de onda fixo. O problema em se utilizar esse modelo, é que devido a sua simplicidade, um grande número de amostras é requerido para construção, e por conseqüência, ao analisar

---

os dados em uma matriz, um grande número de variáveis é criado, aumentando o erro experimental.<sup>66-69</sup>

O modelo de regressão por componentes principais (PCR) está baseado na análise de componentes principais (PCA). O PCA é uma ferramenta quimiométrica que extrai informações importantes para o entendimento estatístico num dado conjunto de resultados, o qual decompõe a matriz X no produto de duas matrizes, o que reduz a dimensionalidade da matriz, reduzindo as variáveis durante o tratamento estatístico, e, por consequência, o erro do modelo.<sup>67,69</sup>

A regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) utiliza os valores de concentração das amostras para decomposição da matriz de dados, o que reduz diretamente a dimensionalidade da matriz, para obtenção de um melhor número de componentes principais (PC), auxiliando na interpretação dos dados, devido ao menor número de variáveis.<sup>68,69</sup>

Os modelos de calibração utilizam figuras de mérito (precisão, exatidão, limite de detecção e intervalo de confiança), utilizadas para atestar a eficiência do modelo utilizado, objetivando parâmetros fiscais nacionais e internacionais (ABNT, ASTM, entre outras).<sup>69</sup>

**Capítulo**

**4**

**Procedimento Experimental**

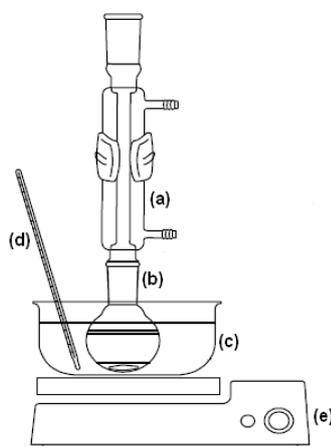
## 4- Procedimento experimental

### 4.1 - Síntese do Biodiesel

O procedimento experimental referente à síntese de biodiesel e de bio-óleo foi realizado de acordo com Andrade, 2009.<sup>70</sup>

Para realização da síntese do biodiesel utilizou-se 10,0 g de óleo de soja; 1,5 g de metanol; e 1,0 g de KOH, mantendo agitação constante por 2 h, a uma temperatura de 70 °C.

A Figura 14 representa o aparato utilizado, constituído por um sistema de refluxo, para garantir o retorno do metanol condensado ao meio reacional; sob agitação magnética constante e em banho de óleo a 70 °C.<sup>70</sup>



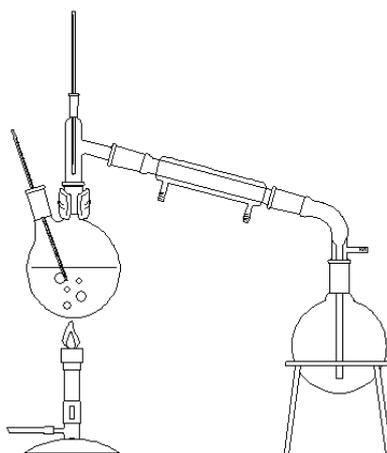
**Figura 14:** Sistema de refluxo: (a) condensador, (b) balão de fundo redondo, (c) banho de óleo mineral, (d) termômetro e (e) placa de aquecimento e agitação.

Após a separação em funil de decantação, o produto da reação foi lavado com solução de  $H_3PO_4$  5% (v:v) para retirada do excesso de catalisador. Então, coletou-se a fase oleosa e adicionou-se ciclohexano

para reduzir a viscosidade e facilitar a retirada de água com o agente secante  $\text{MgSO}_4$  (seco à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h em uma mufla). Posteriormente, a fase oleosa foi filtrada e o excesso de ciclohexano, e removido em um evaporador rotativo Quimis Q344M. Por fim, o produto foi seco em uma linha de vácuo a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.<sup>70</sup>

#### 4.2 - Síntese do Bio-óleo

Para obtenção do bio-óleo, empregou-se o processo de craqueamento térmico do óleo de soja. Para isso, adicionou-se 100,0 mL de óleo vegetal em um balão de fundo redondo de 250 mL, e fixou-se o balão num sistema de destilação simples.<sup>70</sup> A temperatura do processo foi monitorada em dois pontos do sistema, sendo um no meio do volume da reação contida no balão de dias vias e outro na cabeça de destilação, conforme Figura 15.<sup>70</sup>



**Figura 15:** Esquema do sistema de destilação utilizado no craqueamento do óleo de soja para produção de bio-óleo.

Para garantir a conversão do triacilglicerol em vários compostos com diferentes massas, pelo processo de pirólise, aumentou-se a temperatura do óleo de soja até 400 °C. Em seguida, coletou-se do destilado uma fase orgânica e outra aquosa. Concluída a destilação, separou-se as fases em funil de decantação.<sup>70</sup>

#### **4.3- Preparo das Blendas**

Para o preparo das blendas utilizou-se óleo diesel, óleo de soja, bio-óleo (obtido pelo craqueamento térmico) e biodiesel (obtido pelo processo de transesterificação do óleo de soja).

Nas amostras de bio-óleo e diesel, adicionou-se, respectivamente, óleo de soja e biodiesel. Para o primeiro conjunto, constituído por amostras de bio-óleo acrescidas de óleo de soja de forma gradual, preparou-se 30 amostras com volume total de 20 mL. Destas, 20 amostras representavam a calibração e 10 amostras representavam a validação escolhidas de forma aleatória no conjunto, conforme Tabela 2.

Para o segundo conjunto, adicionou-se biodiesel de forma gradual e aleatória ao diesel de petróleo, com volume total de 20 mL. Para este conjunto preparou-se 30 amostras, sendo 20 amostras para calibração e 10 amostras para validação, conforme Tabela 2.

Para o terceiro conjunto, as amostras de diesel receberam o biodiesel até o percentual de 5 % do volume final das amostras.

**Tabela 2.** Preparação das amostras com variação gradual do volume de óleo de soja adicionado ao bio-óleo obtido pela pirólise do óleo de soja.

Amostras de Calibração	Bio-óleo ou Diesel (mL)	Óleo de soja ou Biodiesel (mL)	Amostras de Validação	Bio-óleo ou Diesel (mL)	Óleo de soja ou Biodiesel (mL)
1	1	19	1	9	11
2	14	6	2	5	15
3	9	11	3	10	10
4	10	10	4	4	16
5	12	8	5	12	8
6	8	12	6	11	9
7	16	4	7	7	13
8	3	17	8	8	12
11	7	13	9	14	6
12	20	0	10	16	4
13	5	15			
14	13	7			
15	19	11			
16	2	18			
17	11	11			
18	19	1			
19	6	14			
20	4	16			

#### 4.4- Calor de combustão

Para obtenção dos dados calorimétricos, utilizou-se um calorímetro de combustão Parr 6275 micro-controlado com resolução de temperatura de 0,0002 °C, Neste equipamento determinou-se os valores de calor de combustão das amostras.<sup>70</sup> As amostras foram colocadas diretamente em uma cápsula de aço (1 cm de diâmetro por 0,3 cm de profundidade) e foram queimadas com oxigênio em uma pressão de 3,0 MPa de acordo com a norma ASTM D240. Para calibração do aparelho realizou-se o teste de combustão com 0,2 g de ácido benzóico. Todas as análises foram feitas em triplicata e o tempo de análise para cada amostra foi de 15 min.<sup>70</sup>

Após realizar os testes de calibração, iniciou-se as análises das blendas. Para as blendas utilizou-se uma carga de 3,0 MPa de pressão de oxigênio. Os valores de temperatura final e inicial foram utilizados para determinar os valores calorimétricos de cada amostra, e com isso, descrever o perfil energético dos blocos de blendas.<sup>70</sup>

#### 4.5- Análises termogravimétricas

Para determinação da variação de massa relacionados com a temperatura obteve-se curvas TG por meio de um analisador termogravimétrico DTG - 60 Shimadzu (Figura 16), em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de 35 mL/min e razão de aquecimento programada com temperatura aumentada em 10 °C/min até 600 °C.

Para determinação dos valores de massa, colocou-se em celas de platina em quantidades iguais a 50 µL. A câmara de combustão (Figura 17) era fechada e a amostra era aquecida obedecendo à razão de temperatura máxima de 600 °C.



**Figura 16.** Vista parcial do Laboratório de Materiais Combustíveis, com destaque para o analisador termogravimétrico DTG - 60 Shimadzu.



**Figura 17.** Câmara de combustão e celas de analisador termogravimétrico DTG - 60 Shimadzu.

## **4.6- Metodologias para construção dos modelos de calibração.**

### **4.6.1- Construção e validação dos modelos de calibração multivariada para o primeiro conjunto de amostras, contendo bio-óleo e óleo de soja.**

Para determinação dos modelos de calibração multivariada, utilizou-se os métodos PLS, iPLS, este foram feitos de acordo com Braga e Poppi, 2004.<sup>66-69</sup>

Utilizou-se o método de validação cruzada, que permite a determinação do número de componentes principais apropriado para a construção o modelo de calibração. Para as amostras de validação cruzada uma ou mais amostras são retiradas de um conjunto dados e o modelo é construído com as amostras restantes, e então a/as amostras que foram removidas são previstas por meio do modelo de regressão.<sup>69,71</sup>

### **4.6.2- Metodologia para o segundo e terceiro blocos de amostras representados pela adição de biodiesel em diesel de petróleo.**

Os gráficos de TG foram transferidos para a planilha eletrônica *Microsoft Excel*®, correspondendo à matriz X de dados. Os valores de concentração de biodiesel, da mesma forma, registrou-se em planilha eletrônica *Microsoft Excel*®, correspondendo ao vetor Y de dados.

Os modelos multivariados de calibração (PLS, iPLS e siPLS) foram desenvolvidos no software Solo 6.5.3 (*EigenvectorResearch*, Inc.). A primeira etapa correspondeu à divisão dos conjuntos em amostras de

calibração e de validação, de forma a assegurar que as amostras de validação fossem representadas pelas amostras de calibração. Para isto, foi utilizado o algoritmo de Kennard-Stone, no ambiente Matlab versão 7.0 (Mathworks Inc.). Esta etapa foi conduzida de forma que 2/3 das amostras fossem destinadas ao conjunto calibração e 1/3 ao de validação.<sup>71-73</sup>

A segunda etapa compreendeu a identificação e exclusão de amostras anômalas (*outliers*), presentes nos conjuntos de calibração e validação. Nos conjuntos de calibração foi utilizado o gráfico dos resíduos de *Studentsversusleverage*, sendo consideradas anômalas as amostras que apresentem, simultaneamente, valores de *h* de *leverage* maior que o *h* crítico (eq. 1), e Resíduos de *Students*, maior que 2,5%.<sup>73</sup>

$$h_{crit} = \frac{3k}{n} \quad (\text{eq.1})$$

em que: *n* é o número de amostras no conjunto de calibração; *k* é o número de variáveis latentes.

Após a remoção das amostras anômalas, os modelos regressão por PLS, iPLS e siPLS foram desenvolvidos da seguinte forma: para PLS utilizou-se todo o intervalo de cada gráfico de TG, e no modelo de iPLS os gráficos de TG foram divididos em 20 intervalos e, a partir dos resultados obtidos no iPLS, construiu-se modelos siPLS. Os modelos em siPLS foram desenvolvidos no modo automático do software,

expressando a melhor combinação de intervalos para confecção dos modelos de calibração.<sup>74</sup>

Com objetivo de eliminar informações não relevantes dos espectros e tornar a matriz de dados melhor condicionada à análise, diferentes técnicas de pré-tratamento das curvas foram utilizadas, tais como: Normalização, SNV (*Standard normal variate*), MSC (*Multiplicative Signal Correction*), MC (Mean-center) e Primeira derivada (filtro Savitzky-Golay). Os resultados deste pre-processamento foram avaliados em função dos resultados de RMSECV.<sup>73,74</sup>

Da mesma forma, o número de variáveis latentes (LVs) utilizados nos modelos foi determinado com base no menor valor obtido para RMSECV.<sup>74,75</sup>

Para a comparação dos resultados finais obtidos pela metodologia desenvolvida neste estudo, e às de referência, utilizou-se a prova estatística não paramétrica de Wilcoxon, no Software PaleontologicalStatistics - PAST versão 1.91<sup>81</sup>, onde foram pareados os resultados do método de referência com os obtidos na metodologia proposta.<sup>71-75</sup>

Os dados de TG originais de cada amostra foram inicialmente interpolados de forma a obter um intervalo de temperatura que revelasse (resolução) a presença de outros compostos químicos em intervalos iguais a 0,2 °C. Posteriormente os dados foram normalizados para igualar as magnitudes das variáveis numéricas em um intervalo,

definido entre zero e um, de forma a evitar que variáveis com valores de maior ordem de magnitude que outras dominem ou distorçam os modelos. O intervalo de temperatura das curvas foi limitado entre 25,0 e 270,6 °C de forma a uniformizar a matriz de dados.

Os modelos de regressão multivariados foram construídos utilizando o software Solo 6.5.3, Eigenvector Research, Inc. Para a construção dos modelos foram utilizadas 2/3 das amostras para a calibração para obtenção dos valores de erro de validação cruzada (RMSECV, *Root-Mean-Square Error of Cross-Validation*). O restante das amostras empregou-se como conjunto de previsão, obtendo-se então os valores de erro de previsão (RMSEP, *Root-Mean-Square Error of Prediction*).<sup>75</sup>

A primeira etapa de construção dos modelos de PLS correspondeu à seleção das melhores técnicas de pré-processamento das curvas, as quais foram avaliadas em função do menor RMSECV. O objetivo do pré-processamento dos dados foi eliminar informações não relevantes da curva e tornar a matriz de dados melhor condicionada para a análise. Neste estudo, analisaram-se as técnicas mais freqüentemente citadas na literatura, ou seja: normalização, dados centrados na média (MC), derivada de primeira (1D), derivada de segunda ordem (2D), correção de espalhamento multiplicativo (MSC) e variação normal padrão (SNV).<sup>76</sup>

Da mesma forma, o número de variáveis latentes (LVs) utilizado nos modelos foi determinado com base no menor valor obtido para RMSECV.<sup>77</sup>

Os modelos de iPLS (*Interval Partial Least Squares*) foram desenvolvidos dividindo em 2, 3, 4, 8, 16 e 32 intervalos utilizando o pré-processamento que obteve os resultados mais satisfatórios. A partir dos resultados obtidos para iPLS, foram construídos modelos siPLS (*Synergy Interval Partial Least Squares*). Os resultados foram então comparados pelos respectivos valores dos erros de validação cruzada (RMSECV) e previsão (RMSEP).<sup>77</sup>

Para comparação dos resultados obtidos pela metodologia proposta neste estudo e os valores de referência, foi utilizado o teste não paramétrico de Wilcoxon, disponível no *software* GraphPad InStat® Versão 3.0.

**Capítulo**

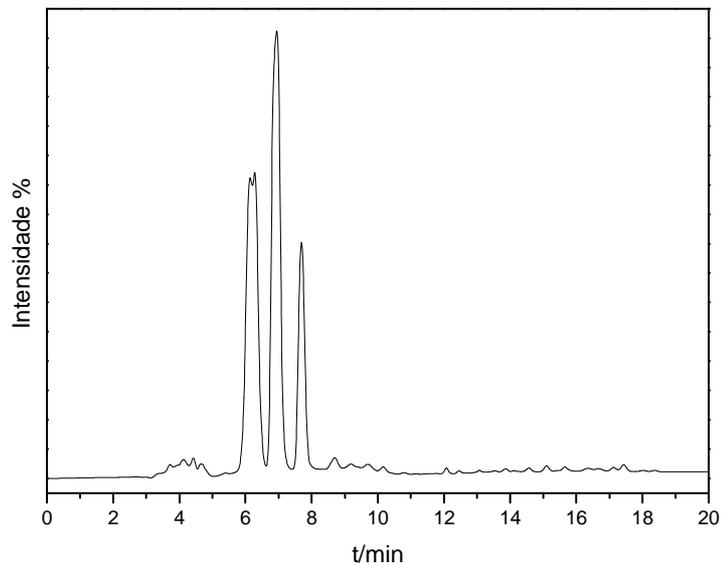
# 5

## **Resultados e Discussão**

## 5- Caracterização do biodiesel e bio-óleo

### 5.1.1- Caracterização do biodiesel

A caracterização do biodiesel produzido foi feita por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), sendo apresentado na Figura 18 um cromatograma obtido na análise dos produtos da transesterificação. Os picos referentes ao tempo de retenção de 0 a 5,79 min correspondem a ácidos graxos ou monoacilglicerídeos; de 5,79 a 7,79 min correspondem a ésteres metílicos (biodiesel); de 7,79 a 12,5 min são referentes aos diacilglicerídeos e acima de 12,5 min corresponde a triacilglicerídeos. Dessa forma, a porcentagem de cada componente da mistura reacional foi determinada pela relação das áreas ocupadas pelos picos, sendo os valores obtidos mostrados na Tabela 3.



**Figura 18:** Cromatograma do biodiesel de soja utilizado obtido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

Neste trabalho, o rendimento da reação de transesterificação foi de 87,1 % de produção de ésteres alquílicos. A resolução normativa da Anp nº 14 de 11 de maio de 2012, estabelece que, para que possa ser comercializado, o biodiesel deve possuir 96,5 % de ésteres alquílicos. Entretanto, apesar do rendimento não estar em acordo com a resolução normativa, o objetivo do trabalho era verificar o potencial de uso da técnica de calorimetria e TG para detectar por meio do comportamento térmico das amostras composição das blendas de diesel adicionado da mistura de ésteres. Portanto, acredita-se que a não conformidade do biodiesel obtido com a norma atualmente em vigor não afeta o objetivo do presente trabalho.

**Tabela 3.** Teores de monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis, mistura de ésteres e ácido graxo encontrados em apenas uma reação de transesterificação do óleo de soja.

Produto da transesterificação	% (m/m)
Mistura de ésteres	87,1 ± 0,1
Triacilglicerídeos	4,7 ± 0,1
Diacilglicerídeos	2,0 ± 0,1
Ácido graxo e monoacilglicerídeos	6,3 ± 0,1

### 5.1.2- Caracterização do bio-óleo

Para caracterização do bio-óleo determinou-se os seguintes parâmetros: índice de acidez (AOCS Cd3d63), densidade (ASTM D4052), viscosidade cinemática (ASTM D 445), índice de cetano (ASTM D86), corrosão ao cobre (ASTM D130), resíduo de carbono (ASTM D189),

ponto de fulgor (ASTM D93) e calor de combustão (ASTM D240). A Tabela 4 apresenta os resultados para estes parâmetros, determinados na amostra de bio-óleo. Como este combustível não é especificado pela ANP, também são apresentados na Tabela 4 os valores especificados pela ANP para o óleo diesel mineral. A comparação com estes parâmetros foi realizada por serem combustíveis com composição química semelhante. Como se pode verificar, a maioria dos parâmetros para a amostra de bio-óleo encontra-se de acordo com as normas da ANP especificadas para o diesel.<sup>70</sup>

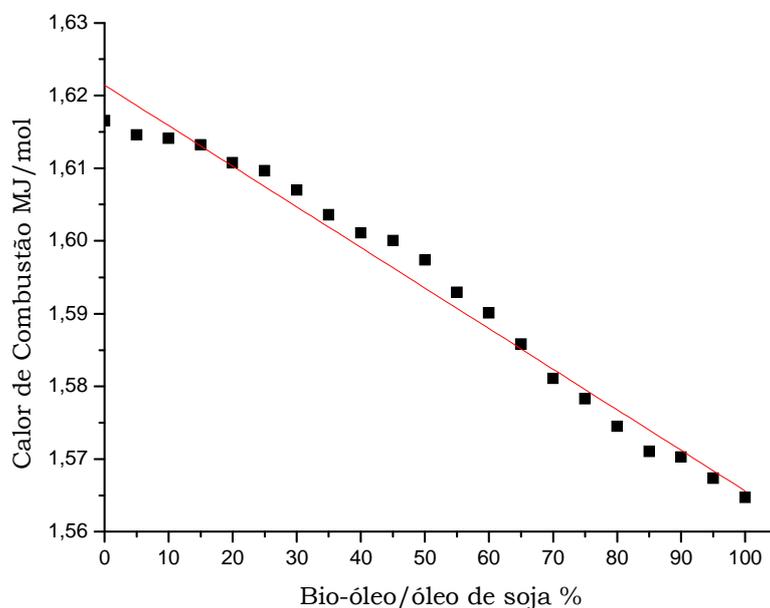
**Tabela 4.** Resultados da caracterização do bio-óleo e valores exigidos pela ANP para o diesel mineral.<sup>70-76</sup>

	<b>Bio-óleo</b>	<b>Diesel de petróleo</b>
Densidade 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	872,5	820-880
Viscosidade 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	4,93	2,0-5,0
Índice de acidez (mg KOH/g de óleo)	90,15	---
Destilação automática (°C)	10 %	147,2
	50 %	293,1
	85 %	318,8
	90%	345,2
Ponto de fulgor (°C)	64	38 (min)
Índice de cetano	36,7	51
Corrosão ao cobre	1	1
Resíduo de carbono (%)	0,51	0,25

O resíduo de carbono foi superior à norma nacional e o índice de cetano foi inferior ao do diesel de petróleo. Porém, estes dados estão condizentes com os valores de bio-óleo encontrado na literatura.<sup>70-76</sup>

## 5.2 Comportamento calorimétrico do diesel, bio-óleo, biodiesel e suas blends.

A composição química para cada blenda variou de acordo com o teor de novos componentes adicionados em cada amostra. Para o primeiro conjunto, o teor de óleo de soja adicionado ao bio-óleo, proporcionou uma diminuição no poder calorífico, conforme Figura 19.<sup>79</sup>



**Figura 19.** Decréscimo no poder calorífico das blends de bio-óleo/óleo de soja. <sup>70</sup>

Como se verifica na Figura 19, o aumento na concentração (eixo x) de oxigênios presentes nas moléculas que compõe o óleo de soja gerou uma diminuição do poder calorífico. Este comportamento pode ser explicado devido ao estado de oxidação de alguns átomos de carbono presentes na amostra, os quais liberam menos calor durante a combustão. O processo de queima do material promoverá uma redução no oxigênio do ar e a oxidação do carbono presente na cadeia; porém, como parte da molécula apresenta oxigênios ligados à cadeia, esta não sofrerá o processo de oxirredução, pois os oxigênios presentes na cadeia carbônica já possuem seu estado máximo de redução, e os carbonos destas cadeias representados por grupos carboxílicos já estão parcialmente oxidados.<sup>79</sup>

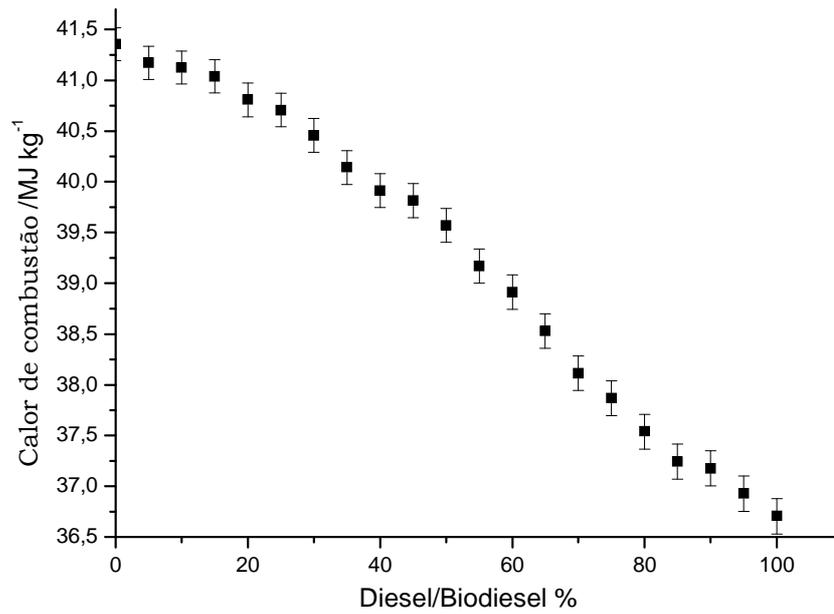
Para o bio-óleo, o poder calorífico é maior do que o do óleo de soja, devido à diferença no percentual de compostos oxigenados em sua constituição. Assim, à medida que se aumentam as quantidades de triacilgliceróis provenientes do óleo de soja nas suas blendas com bio-óleo, a concentração de hidrocarbonetos saturados e insaturados irá diminuir nas amostras, diminuindo o poder calorífico das misturas, conforme Figura 19.<sup>79</sup>

Nos hidrocarbonetos presentes do bio-óleo, o estado de oxidação do carbono é -1, -2 e -3. Após a queima, o estado de oxidação para o carbono passa para +4. Em resumo, as amostras constituídas por um maior teor de hidrocarbonetos possuem maior poder calorífico, enquanto as amostras que possuíam maior quantidade de compostos

oxigenados, o poder calorífico é diminuído. Este comportamento fica claro nos resultados mostrados na Figura 19.

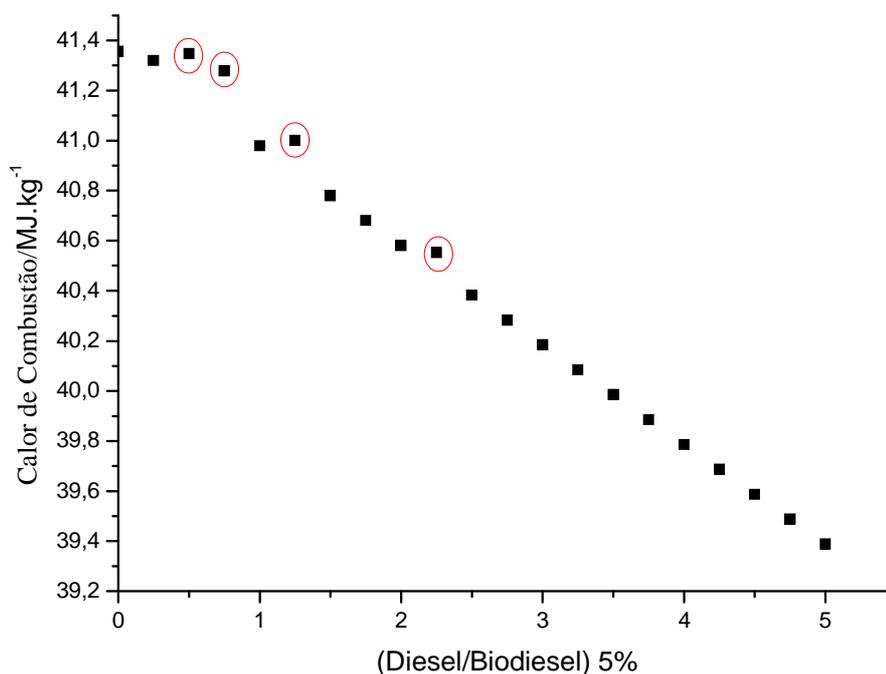
Pelas mesmas razões discutidas anteriormente, o biodiesel, constituído unicamente por ésteres alquílicos, possui menor poder calorífico quando comparado ao diesel e ao bio-óleo. Numa mistura de ésteres constituída de biodiesel, mono, di e triacilglicerídeos, a energia liberada durante a combustão será menor que no caso de hidrocarbonetos e será menor quanto maior o número de oxigênios ligados nas cadeias. <sup>80</sup>

Em relação às blendas, ao se misturar biodiesel no diesel de petróleo, por exemplo, o poder calorífico é afetado, pois, como explicado anteriormente, a composição final desta blenda será influenciada pela adição de compostos oxigenados nas cadeias carbônicas e grupamentos ésteres, conforme Figura 20. <sup>78,80,81</sup>



**Figura 20.** Diminuição no poder calorífico para as blends de diesel/biodiesel.

Observando os resultados do segundo conjunto, o terceiro conjunto foi avaliado. Segundo a Resolução normativa nº46 publicada no DOU em 20 de dezembro de 2012, as blends B5 devem ser constituídas por 5 % de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo. Dessa forma, para verificar o poder calorífico dessas misturas, que constituíram o terceiro conjunto, contendo variações em até 5 % de sua composição final, sendo os resultados mostrados na Figura 21.



**Figura 21.** Comportamento calorimétrico das blendas de Diesel/Biodiesel com até 5% de diferença em sua composição química final.

Os resultados de poder calorífico apresentados na Figura 21 mostram que os valores de calor de combustão foram menores, principalmente nas blendas B0,5; B0,75; B1,25 e B2,25, com 41,34; 41,27; 40,89 e 40,55 MJ.kg<sup>-1</sup>, respectivamente, devido a mistura de ésteres (compostos oxigenados) adicionadas ao diesel de petróleo.<sup>81</sup>

Admitindo-se então a linearidade, semelhança e comportamento calorimétrico das amostras, realizaram-se testes termogravimétricos para averiguar a potencialidade analítica desta técnica, com o intuito de detectar mudanças químicas na constituição dos combustíveis analisados por calorimetria.

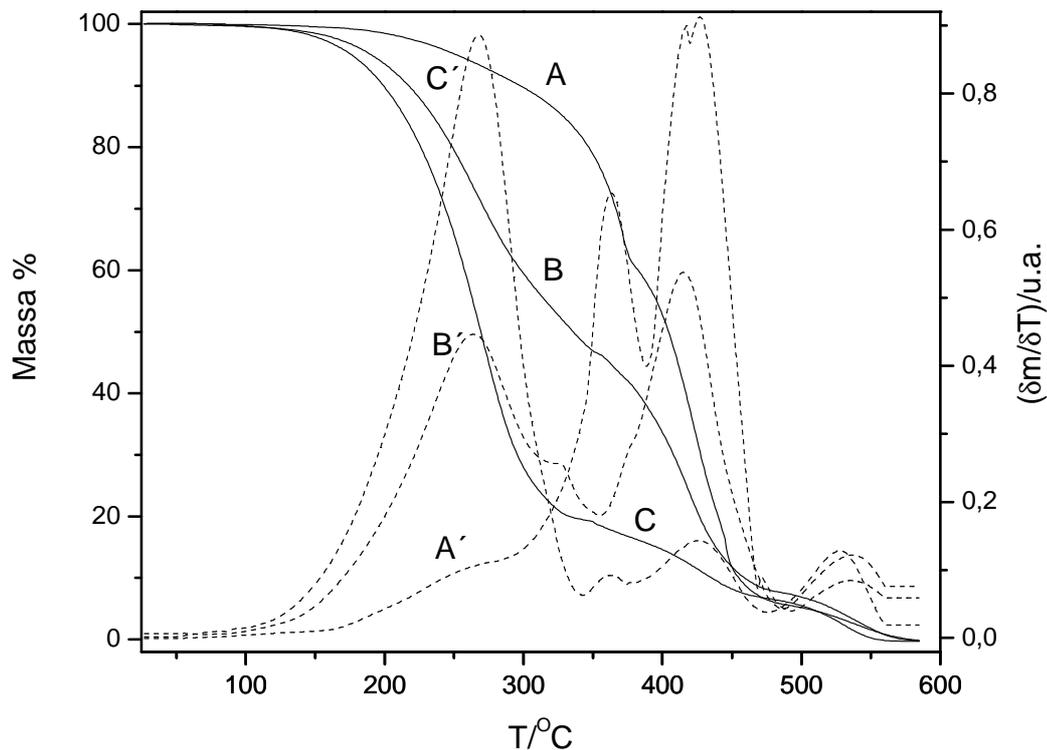
Assim, utilizando modelos matemáticos e os resultados termogravimétricos obtidos, criou-se uma metodologia apoiada na

quimiometria para se detectar por meio do comportamento térmico o teor das adições de óleo de soja em bio-óleo e biodiesel em diesel mineral.

### 5.3 - TGs das amostras de bio-óleo, diesel, biodiesel.

Após as análises calorimétricas dos três conjuntos de amostras, bio-óleo/óleo de soja, diesel/biodiesel e diesel/biodiesel com até 5 % de biodiesel na mistura, realizou-se as análises de TG em atmosfera de N<sub>2</sub> para reduzir as perdas de massa e formação de compostos oxigenados durante o aumento da razão de temperatura.

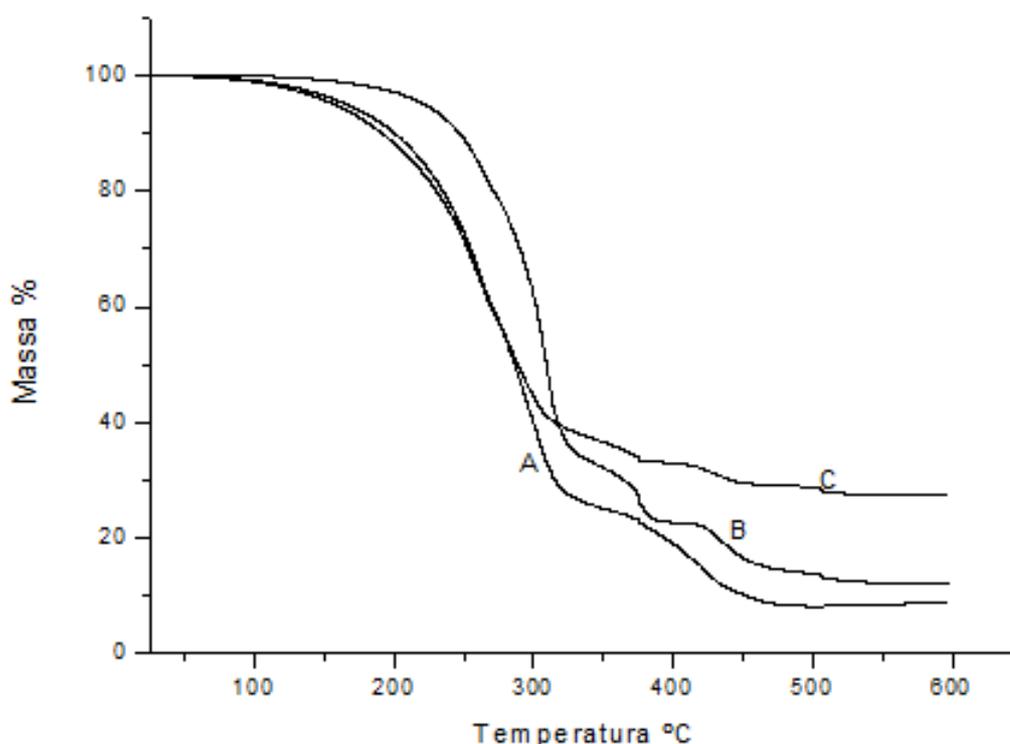
Na Figura 22 são mostradas as curvas TG e suas derivadas obtidas de diesel, bio-óleo e de uma mistura com 50 % de cada. Correlacionando o comportamento térmico nas 3 amostras pode-se observar diferenças significativas (Figura 22). Essas diferenças podem ser correlacionadas às diferenças nos pontos de ebulição e de decomposição térmica dos constituintes das duas amostras.<sup>78,79,81</sup> Apesar de possuir compostos semelhantes ao diesel mineral, a presença de compostos oxigenados no bio-óleo proporciona uma maior interação entre as moléculas, diminuindo a perda de massa devido à vaporização como mostrado na Figura 22.<sup>77,82</sup> Além disso, uma possível razão para uma temperatura maior de vaporização do bio-óleo pode ser a presença de hidrocarbonetos de maior cadeia que os presentes no diesel.



**Figura 22.** Curvas de TG para o bio-óleo (A) e sua derivada (A'), para o bio-óleo/diesel e sua derivada (B'), na proporção de 50:50 m/m (B) e diesel (C).

Na Figura 23 são mostradas curvas TG para diesel, biodiesel e uma mistura com 50 % de cada. Assim, como no caso do bio-óleo, também se verifica para as amostras de biodiesel uma maior temperatura de vaporização quando comparadas aos hidrocarbonetos presentes no diesel, o que também pode ser explicado pela diferença de interações existentes entre hidrocarbonetos e entre ésteres. Por outro lado, verifica-se que o biodiesel não evapora completamente, restando cerca de 30 % da massa no final da análise. Esse comportamento pode ser explicado por uma temperatura de ebulição dos ésteres superior a temperatura de decomposição térmica dos mesmos, que pode levar a produtos de polimerização térmica que não irão vaporizar.<sup>78</sup> Ou seja,

para o biodiesel, devido à maior razão de oxigênios na cadeia, parte de sua massa se decompõe antes de vaporizar (Curva de TG C, Figura 21), sendo polimerizada e sofrendo praticamente uma pirólise. Isso faz com que parte da massa da amostra não vaporize, provavelmente indicando uma carbonização da amostra antes de ocorrer a sua vaporização total, como acontece no caso do diesel.<sup>77,80</sup>



**Figura 23:** Análises de TG para as amostras de diesel (A), diesel/biodiesel (50:50 m/m) e biodiesel (C).

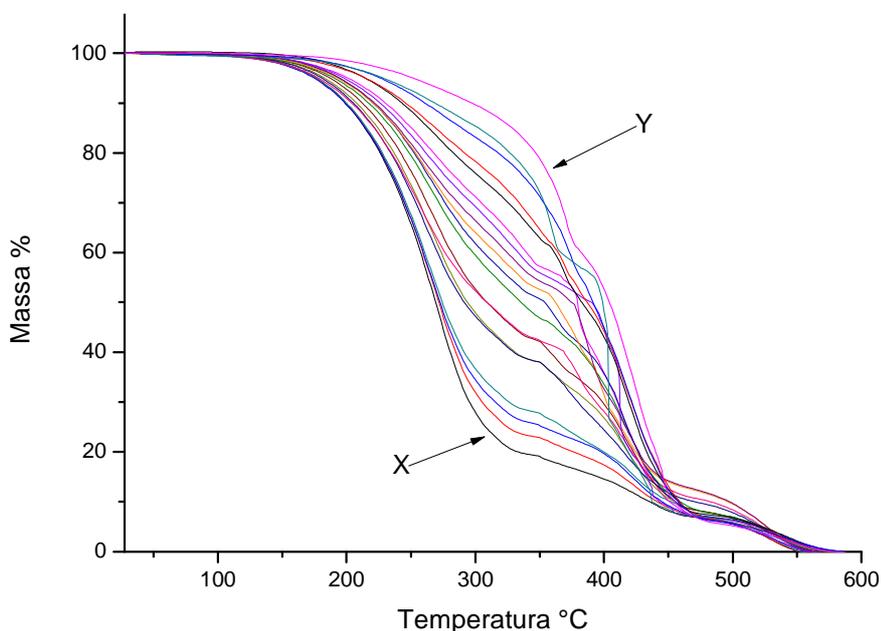
Correlacionando as análises calorimétricas das blendas (diesel/biodiesel) com as análises de TG, observa-se que a diferença nas curvas está atrelada às estruturas químicas de cada espécie. O diesel, constituído por hidrocarbonetos, possui poder calorífico maior; entretanto, a perda de massa é mais rápida, devido à menor temperatura de volatilização destes compostos.<sup>78,82</sup>

## 5.4. Análises quimiométricas dos dados

### 5.4.1 Blendas de bio-óleo/óleo de soja

Para o estudo quimiométrico dos dados, utilizou-se os valores de perda de massa das TG's das blendas de bio-óleo e óleo de soja, que constituíram o primeiro conjunto de amostras.

A Figura 24 apresenta as TG's para o primeiro conjunto de amostras. Por meio dos resultados de TG das amostras do primeiro conjunto, pode-se observar que o perfil de volatilização das amostras varia de acordo com a percentagem de óleo de soja adicionado ao bio-óleo, e que a volatilização diminui da curva de TG X para curva de TG Y.

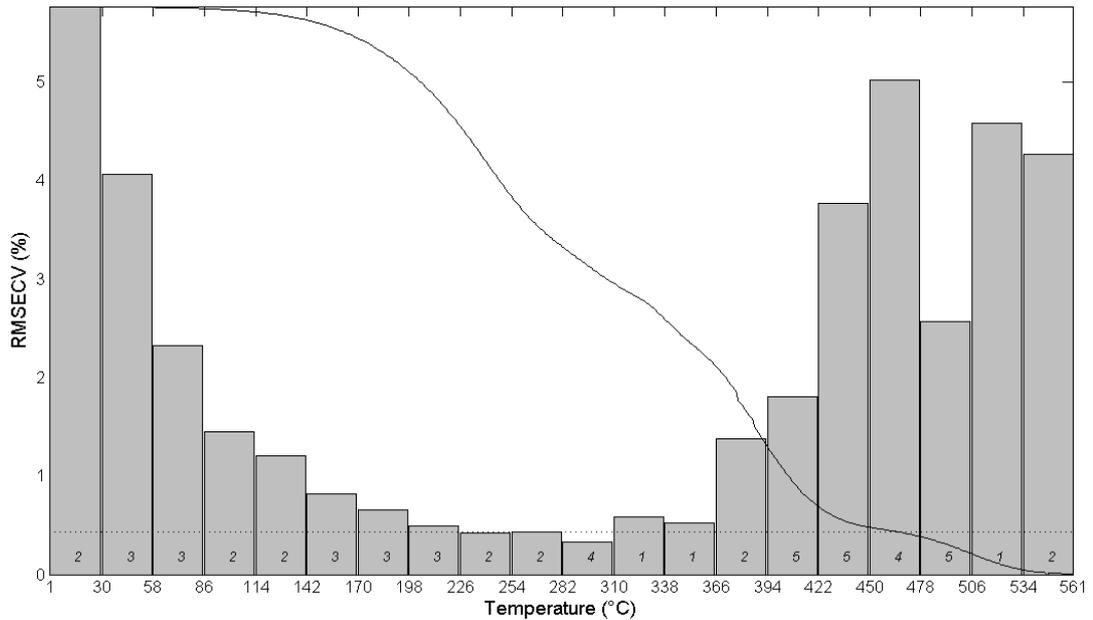


**Figura 24.** Análises de TG do primeiro conjunto de amostras contendo bio-óleo e óleo de soja. O aumento gradual da concentração de óleo de soja varia da curva de TG X para TG Y.

Devido à uniformidade observada, para o desenvolvimento das análises quimiométricas, utilizou-se a faixa de temperatura até 350 °C, pois essa faixa de temperatura, para o modelo quimiométrico, foi suficiente para descrever a mudança de composição química das amostras.

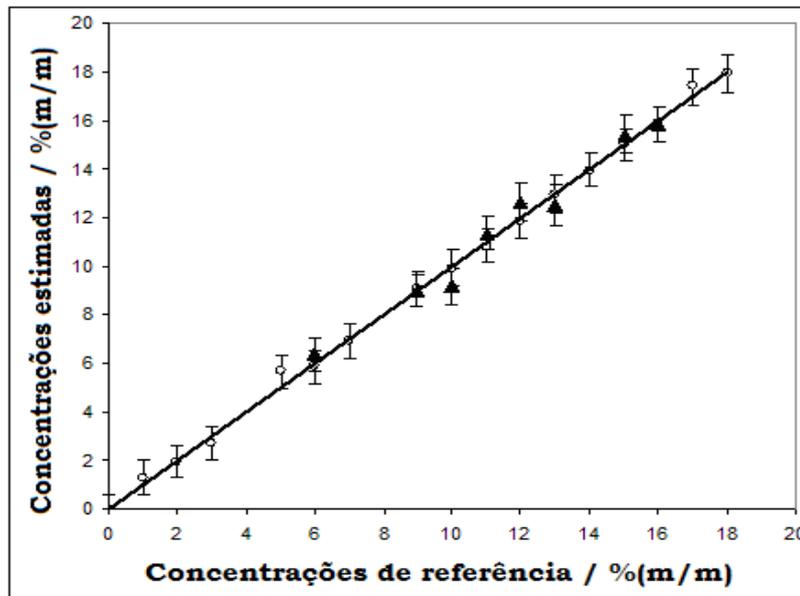
Para determinação das adições de óleo de soja nas amostras de bio-óleo, criou-se um modelo matemático PLS para encontrar o melhor intervalo de temperatura que descrevesse um perfil térmico de perda de massa nas blendas. Para criação do modelo PLS, dividiu-se as curvas em várias faixas de temperatura com o intuito de encontrar qual região preveria as mudanças de composição química das amostras.

A Figura 25 mostra a variação de RMSECV desses modelos nos diversos intervalos testados. Dessa forma foi possível observar que o menor valor de RMSECV foi obtido entre as temperaturas de 282 e 309 °C, indicando que o modelo de regressão apresentou erros menores que 0,50 %(m/m).



**Figura 25.** Variação dos valores de RMSECV (barras) em função dos intervalos selecionados para a construção dos modelos PLS. Os números dentro das barras representam os PC utilizados para cada intervalo.

A Figura 26 apresenta a correlação térmica para as blendas de bio-óleo com óleo de soja. Devido à linearidade dos dados apresentados nesta figura, pode-se observar que o modelo PLS, para este conjunto, pode ser considerado robusto para determina alterações em blendas de bio-óleo.



**Figura 26.** Concentrações de referência versus as concentrações estimadas pelo modelo de PLS no intervalo de 282 a 308 °C, sendo: (o) as amostras de calibração, (▲) as amostras de validação e as barras no intervalo de confiança de 95 %.

A Tabela 5 mostra uma figura de mérito estimada para este modelo, a qual indica que erros menores que 0,50 % (m/m) foram obtidos, e que adições de óleo de soja em torno de 1,0 %(v/v) foram detectadas pelo modelo.

**Tabela 5.** Figuras de Mérito pelo modelo de PLS no intervalo de 282 e 308 °C para as amostras de bio-óleo com óleo de soja.

Parâmetro		
RMSEC <sup>a</sup>		0,23
RMSECV <sup>a</sup>		0,33
RMSEP <sup>a</sup>		0,47
Erro relativo de predição <sup>b</sup>		4,6
LD <sup>a</sup>		1,11
Ajuste do modelo	Inclinação	0,99±0,02
	Intercepto	0,14±0,26

<sup>a</sup> expresso em percentagem (m/m), <sup>b</sup> percentagem.

Os valores encontrados para intercepto e inclinação, entre os valores estimados e de referência para as amostras de validação, comprovam a ótima concordância obtida, o que evidencia que não há erros sistemáticos nos resultados, uma vez que os valores de inclinação e intercepto contêm os valores esperados de 1,0 e 0,0, respectivamente.

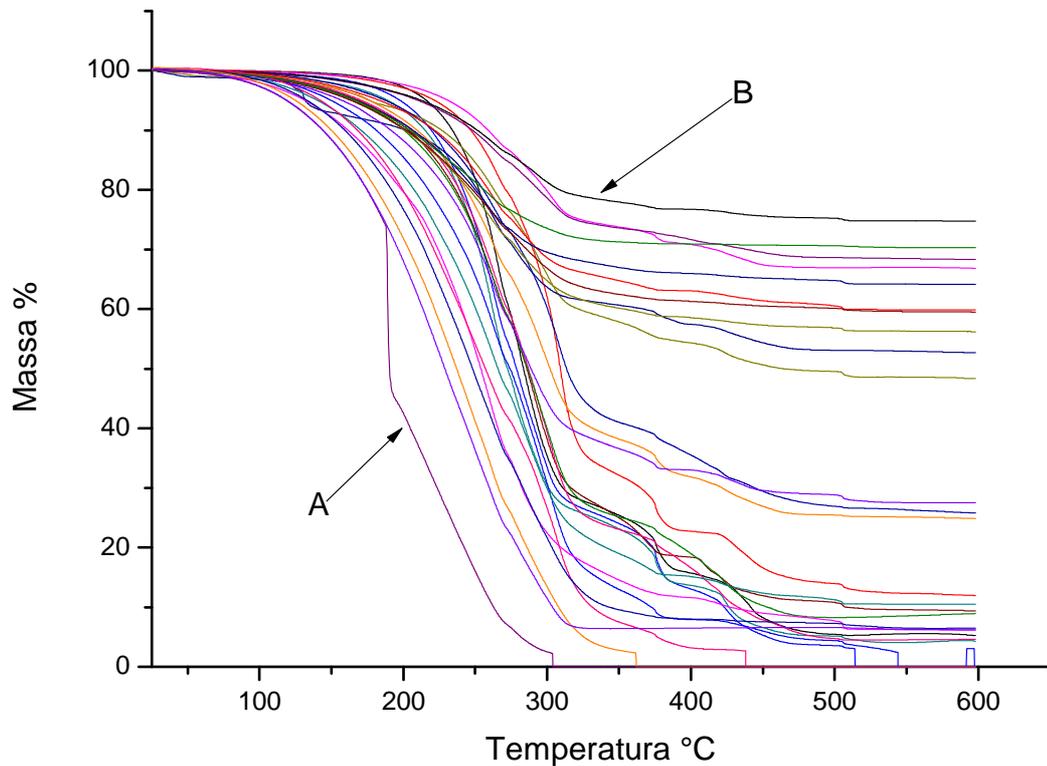
## 5.5 Análises quimiométricas do segundo conjunto de amostras.

A Tabela 6 apresenta os resultados correspondentes ao segundo conjunto de amostras, as quais receberam adições de biodiesel em diesel mineral. Esta Tabela 6 apresenta a divisão com o segundo conjunto de amostras, representando as amostras de calibração e amostras de validação, geradas pelo algoritmo de Kennard-Stone (KENNARD e STONE, 1969).<sup>71</sup> Os valores em percentagem representam a concentração da mistura de ésteres com teor de 87,1 % adicionados às amostras de diesel mineral.

**Tabela 6.** Blendas do segundo conjunto de amostras de diesel/biodiesel, com as percentagens de biodiesel corrigidas para as amostras de calibração (amarelo) e validação (azul).

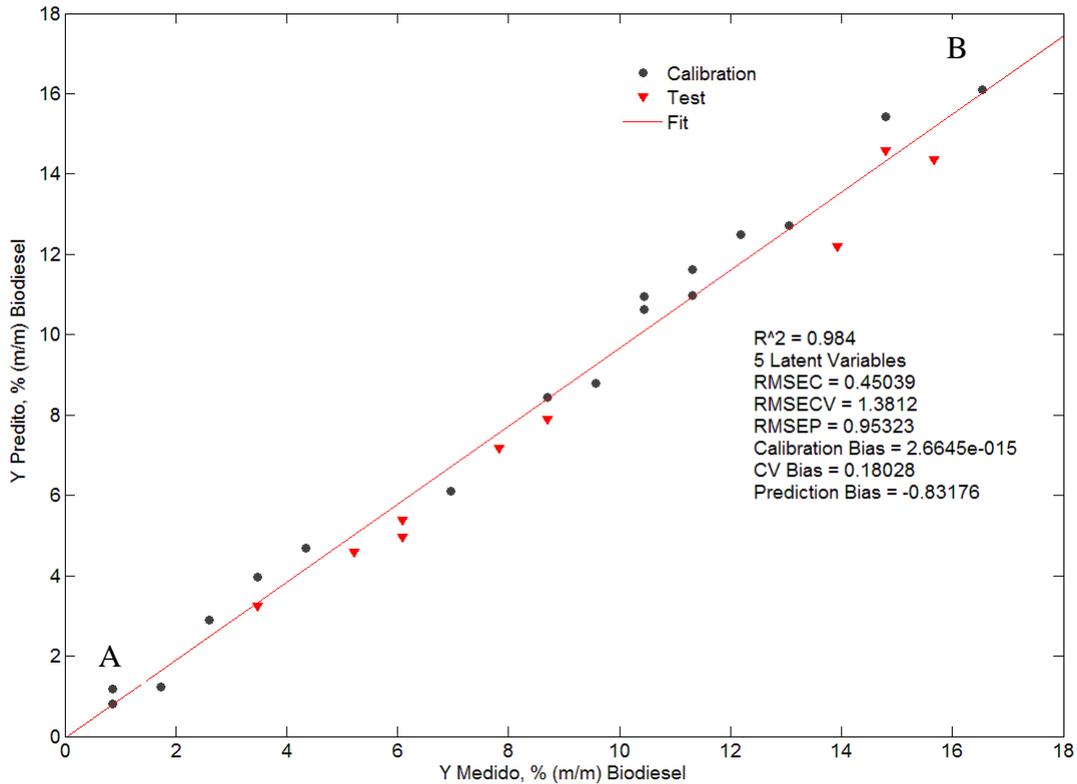
Calibração		Validação	
Amostras	%Biodiesel	Amostras	%Biodiesel
B1a	0,87	B4a	3,48
B1b	0,87	B6	5,22
B2	1,742	B7a	6,09
B3	2,62	B7b	6,09
B4b	3,48	B9	7,84
B5a	4,35	B10a	8,70
B5b	4,35	B16	13,93
B8	6,96	B18	14,80
B10b	8,71	B19	15,67
B11	9,57		
B12a	10,45		
B12b	10,45		
B13a	11,32		
B13b	11,32		
B14	12,19		
B15	13,06		
B17	14,80		
B21	16,54		

Na Figura 27 representam as análises de TG para este conjunto de amostras constituídas pela adição de biodiesel ao diesel mineral até o volume total da amostra.



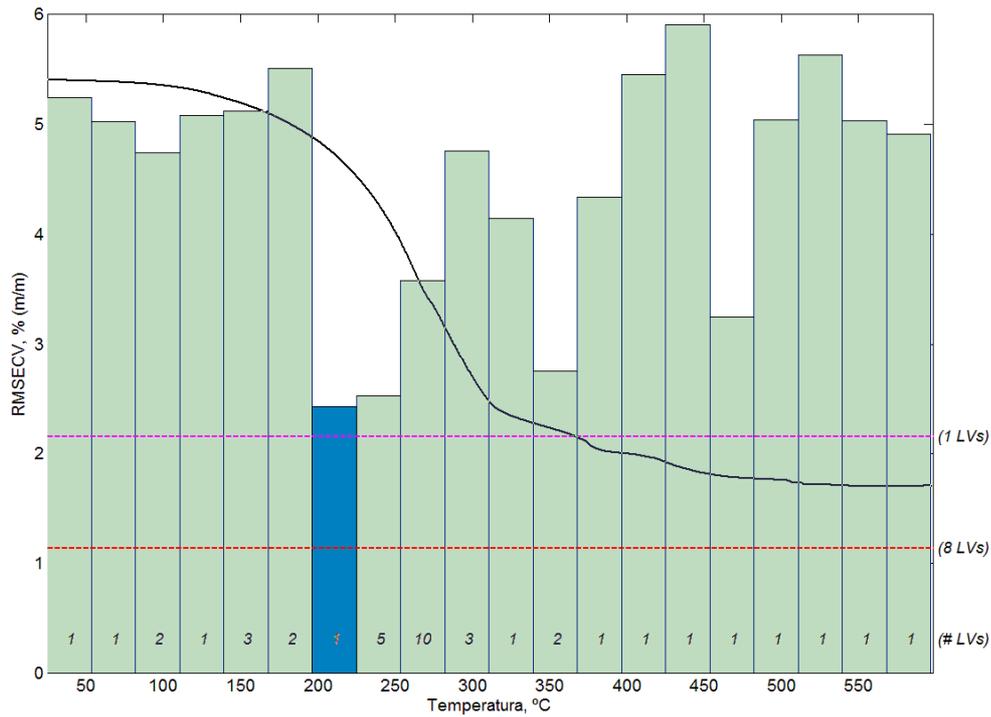
**Figura 27:** Análises de TG para o segundo conjunto de amostras. O aumento da percentagem de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo varia da primeira TG "A" (maior percentual de hidrocarbonetos) para ultima TG "B" (maior percentual de compostos oxigenados).

O melhor modelo de calibração por PLS foi obtido com os dados pré-processados por normalização, seguido de primeira derivada e SNV e Mean Center, utilizando cinco variáveis latentes. A Figura 28 apresenta a correlação entre os valores medidos e os preditos, nestas condições.



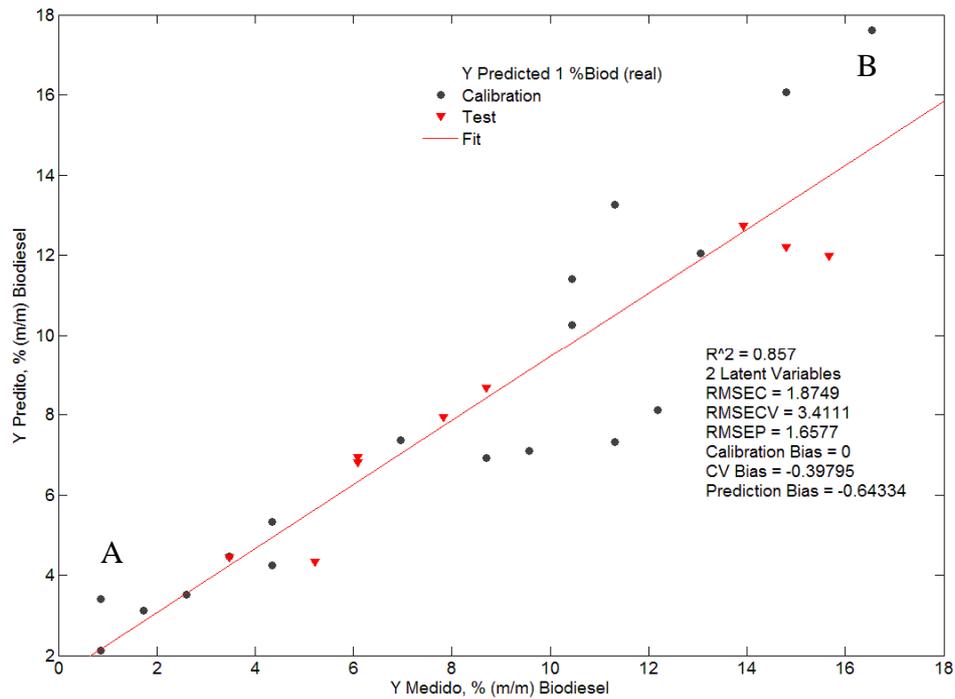
**Figura 28:** Correlação entre os valores medidos e os valores preditos, onde: (▼) representam os valores preditos (calibração) e (●) os valores medidos (validação) para as amostras do segundo conjunto. O aumento gradual de adição de biodiesel ao diesel de petróleo varia do ponto "A" para o ponto "B".

Assim, observa-se com a Figura 29 que é possível a utilização de regiões específicas (intervalos) sem reduzir os erros de RMSECV quando comparados aos modelos utilizando todas as curvas TG. Observa-se também que, na região de temperatura entre 200 a 220 °C (região em azul), utilizando o modelo PLS, o erro foi de aproximadamente 2,23%, justificando que o modelo PLS não foi capaz de identificar as mudanças químicas que ocorreram nas blendas.



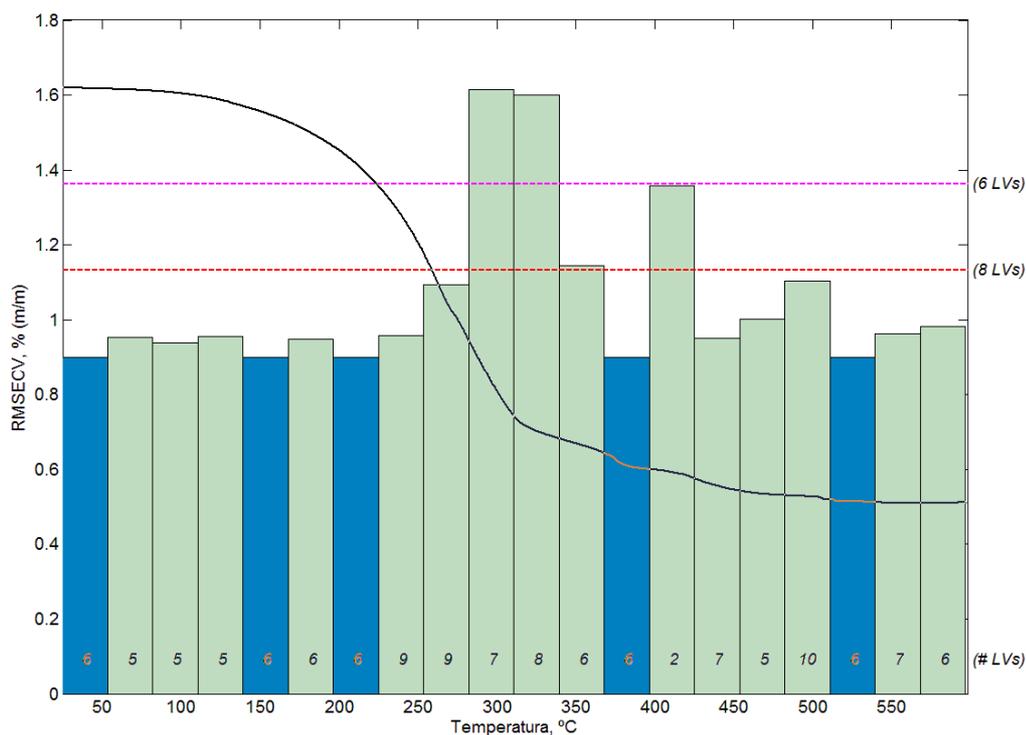
**Figura 29.** Variação dos valores de RMSECV (barras) em função dos intervalos selecionados para a construção dos modelos PLS. Os números itálicos dentro das barras representam os valores de PC utilizados para cada intervalo. O intervalo de temperatura entre 200 e 220 °C (barra em azul) representa a faixa de temperatura selecionada pelo modelo PLS para descrever a mudança de composição química das amostras.

Utilizando ainda os resultados das TG's, e um novo modelo, iPLS, pode-se observar que a faixa de temperatura selecionada na Figura 29, apesar de ser indicada pelo modelo PLS como melhor região para identificar as mudanças químicas, o erro de correlação ainda permaneceu elevado entre os valores medidos e os valores preditos, conforme Figura 30. Observa-se também, que o erro para este modelo utilizando apenas uma faixa de temperatura, apresentou-se maior do que se utilizassem todos os intervalos, como apresentado na Figura 30.



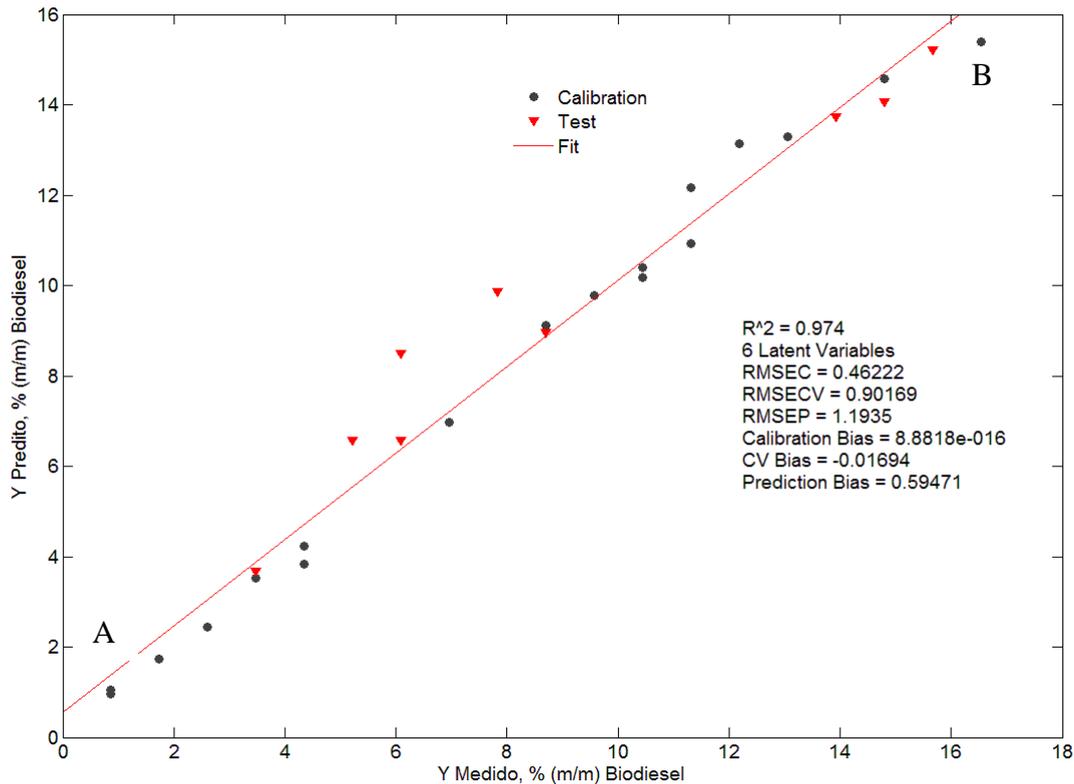
**Figura 30.** Intervalo de temperatura de 200 a 220 °C, selecionado (Figura 29, barra azul) pelo modelo PLS para correlacionar os dados pelo modelo iPLS entre os valores medido e os valores preditos, onde: (▼) representam os valores preditos (calibração) e (●) os valores medidos (validação) para as amostras do segundo conjunto. O aumento gradual de adição de biodiesel ao diesel de petróleo varia do ponto "A" para o ponto "B".

Em virtude dos resultados apresentados pelos modelos anteriores, decidiu-se trabalhar com o modelo siPLS. A Figura 31 identifica as regiões selecionadas para o modelo siPLS. Observou-se que usando apenas as regiões selecionadas (em azul) obtém-se erros menores.



**Figura 31.** Divisão de intervalos de temperatura pelo modelo siPLS (barras em azul) para o segundo conjunto de amostras, constituído pelo aumento gradual de biodiesel em amostras de diesel mineral. As regiões em azul selecionadas pelo o modelo siPLS, representam as regiões que descrevem um perfil de evaporação e a mudança na composição química das amostras, todas constituídas por 5 PC's.

Na Figura 32, pode-se observar o índice de correlação entre os valores medidos e os preditos, nestas condições. Os resultados obtidos para este modelo matemático demonstraram que utilizando cinco componentes principais, nas cinco faixas de temperatura selecionadas (azul), foi possível detectar um menor erro entre as amostras de calibração. Em resumo, este modelo foi capaz de identificar por meio do perfil das TG's a mudança na composição química das blendas.



**Figura 32.** Intervalos de temperatura selecionados (barras na cor azul na Figura 31) pelo modelo siPLS apresentando o menor valor de RMSEC para correlacionar os dados pelo modelo siPLS entre os valores medidos e os valores preditos, onde: (▼) representam os valores preditos (calibração) e (●) os valores medidos (validação) para as amostras do segundo conjunto. O aumento gradual de adição de biodiesel ao diesel de petróleo varia do ponto "A" para o ponto "B".

A Tabela 7 apresenta um comparativo dos resultados de erro apresentados pelos três modelos de calibração, PLS, iPLS e siPLS, onde o modelo siPLS apresentou-se mais robusto para identificação da mudança de composição química para as amostras trabalhadas neste conjunto.

**Tabela 7.** Resultados dos erros de calibração (RMSEC), erros de validação (RMSECV) e erros de predição (RMSEP) dos modelos de calibração PLS, iPLS e siPLS.

Parâmetro	PLS	iPLS	siPLS
RMSEC <sup>a</sup>	0,46	1,87	0,46
RMSECV <sup>a</sup>	1,39	3,41	0,90
RMSEP <sup>a</sup>	0,95	1,66	1,19

A Tabela 8 apresenta um comparativo entre os resultados de predição para os três modelos matemáticos de todas as blendas

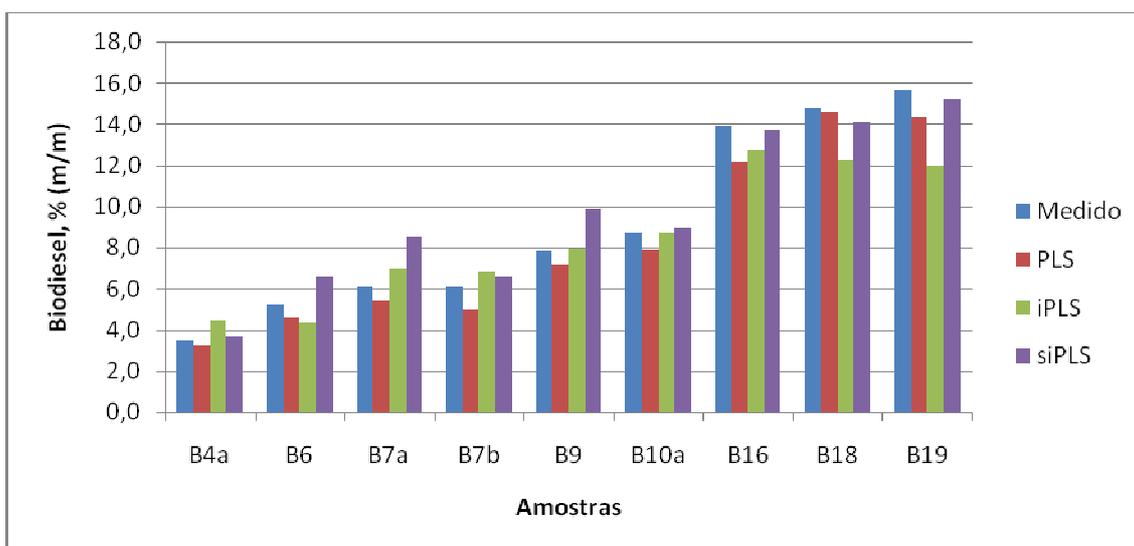
analisadas. Os valores em azul representam as amostras de validação, conforme a Tabela 6 apresentada anteriormente.

A linearidade apresentada no modelo siPLS e os menores valores de erros encontrados representam o aumento gradual das adições de biodiesel em diesel mineral, ou seja, este modelo foi capaz de identificar as mudanças ocorridas por meio de um perfil térmico nas amostras analisadas.

**Tabela 8:** Utilização do valor medido de biodiesel adicionado ao diesel mineral e os valores dos erros de predição para os três modelos PLS, iPLS e siPLS.

Amostras	PLS		iPLS		siPLS	
	Y Medido	Y Predito				
B1a	0,87	1,17	2,12	0,97		
B1b	0,87	0,81	3,41	1,05		
B2	1,74	1,22	3,13	1,73		
B3	2,61	2,89	3,52	2,44		
B4b	3,48	3,98	4,47	3,52		
B5a	4,35	4,68	4,23	4,23		
B5b	4,35	4,68	5,34	3,84		
B8	6,97	6,09	7,35	6,97		
B10b	8,71	8,44	6,91	9,11		
B11	9,58	8,79	7,08	9,77		
B12a	10,45	10,96	10,26	10,18		
B12b	10,45	10,64	11,40	10,39		
B13a	11,32	10,98	7,32	10,92		
B13b	11,32	11,62	13,25	12,17		
B14	12,19	12,48	8,12	13,13		
B15	13,06	12,71	12,05	13,28		
B17	14,80	15,43	16,06	14,57		
B21	16,54	16,09	17,61	15,39		
B4a	3,48	3,24	4,45	3,68		
B6	5,22	4,60	4,34	6,58		
B7a	6,09	5,38	6,95	8,49		
B7b	6,09	4,96	6,80	6,58		
B9	7,84	7,17	7,92	9,87		
B10a	8,71	7,89	8,66	8,96		
B16	13,93	12,19	12,73	13,74		
B18	14,80	14,58	12,21	14,07		
B19	15,67	14,35	11,98	15,22		

A Figura 33 compara apenas os resultados de predição entre os três modelos PLS, iPLS e siPLS. Não foram identificadas diferenças significativas ( $P>0,05$ ) entre os resultados obtidos pelos modelos de iPLS e siPLs, com os valores medidos. Entretanto, o modelo de PLS apresentou diferenças significativas ( $P<0,05$ ) com relação aos valores medidos.



**Figura 33:** Histograma utilizando as amostras de validação para fazer um comparativo entre os erros de predição para os três modelos PLS, iPLS e siPLS do segundo conjunto de amostras.

Em observação aos resultados apresentados pelo modelo siPLS, as regiões selecionadas entre 25 a 220 °C, apresentam etapas de volatilização e as regiões de 350 a 550 °C apresentam etapas de decomposição. Como explicado anteriormente, à medida que o percentual de biodiesel era aumentado nas blendas, a taxa de vaporização era diminuída, devido ao aumento da quantidade de compostos oxigenados nas amostras. Assim, por meio das regiões selecionadas na curva de TG, o modelo siPLS foi robusto para descrever a mudança de composição química das blendas para este conjunto.

## 5.6. Análise quimiométrica do terceiro conjunto de amostras.

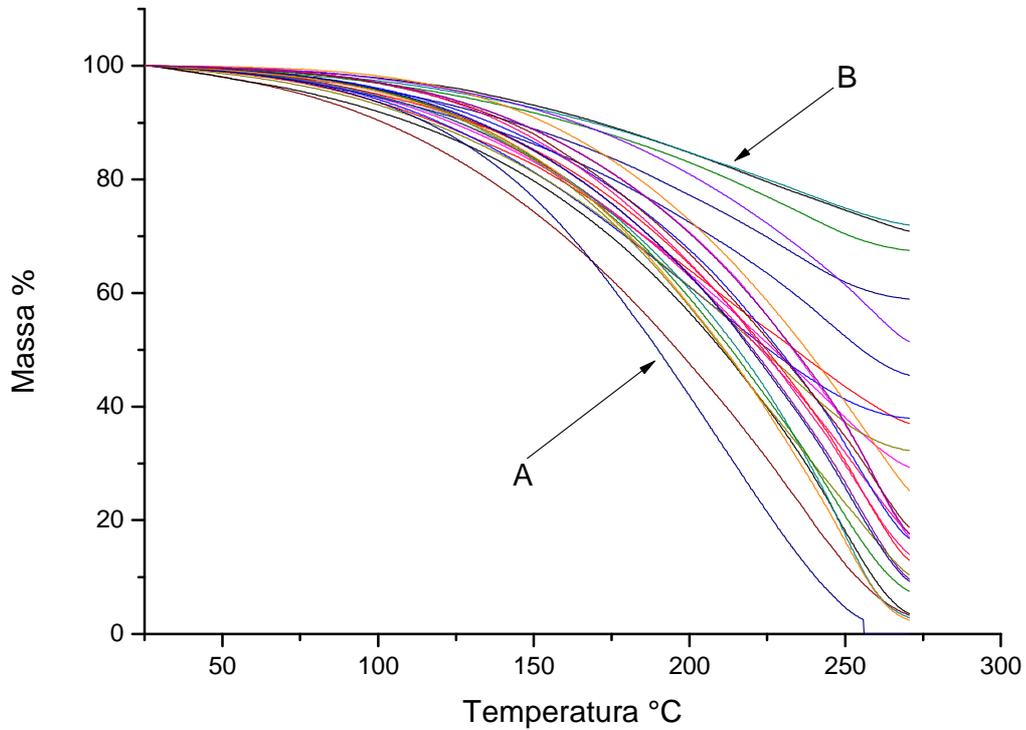
O terceiro conjunto de amostras era constituído pela adição máxima de 5 % de biodiesel em diesel mineral (Tabela 9). Os dados apresentados neste subitem representam os resultados dos modelos quimiométricos trabalhados para identificação da mudança da composição química das blendas, por meio de faixas de temperaturas selecionadas das curvas obtidos.

**Tabela 9.** Blendas do terceiro conjunto de amostras de diesel/biodiesel, com as percentagens de biodiesel corrigidas para as amostras de calibração (amarelo) e validação (azul). As amostras destacadas em vermelho foram excluídas por serem consideradas anômalas.

Amostras de Calibração		Amostras de Validação	
Amostra	%Bio (real)	Amostra	%Bio (real)
B5,00	4,35	B4,49	3,91
B5,00	4,35	B4,15	3,62
B4,83	4,2	B3,81	3,32
B4,49	3,91	B3,13	2,73
B4,15	3,61	B2,96	2,58
B3,81	3,32	B2,28	1,99
B3,64	3,17	B1,94	1,69
B3,47	3,02	B1,60	1,4
B2,96	2,58	B0,75	0,66
B2,79	2,43		
B2,62	2,28		
B2,28	1,98		
B1,94	1,69		
B1,60	1,39		
B1,43	1,24		
B1,26	1,1		
B1,09	0,95		
B0,75	0,65		
B0,58	0,5		
B0,41	4,35		

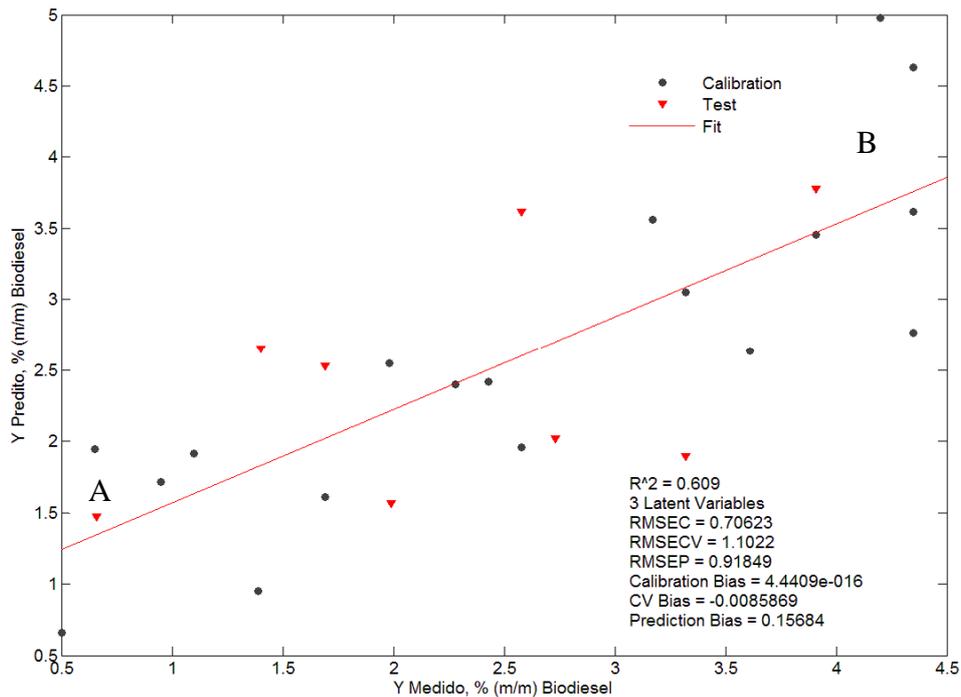
As amostras para o terceiro conjunto eram constituídas de diesel mineral acrescido de biodiesel em até 5 % da massa total. As análises

de TG foram feitas conforme metodologia descrita e os resultados foram normalizados para 100 % para massa, conforme Figura 34.



**Figura 34:** Análises de TG para o terceiro conjunto de amostras. O aumento da percentagem de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo varia da primeira TG "A" (maior percentual de hidrocarbonetos) para a última TG "B" (maior percentual de compostos oxigenados).

O modelo de calibração por PLS foi obtido com os dados pré-processado por normalização, Mean Center, MSC, seguido de primeira derivada, utilizando 3 variáveis latentes, para os valores medidos e preditos dentro do modelo PLS. A Figura 35 apresenta a correlação entre os valores medidos e os preditos, nestas condições.

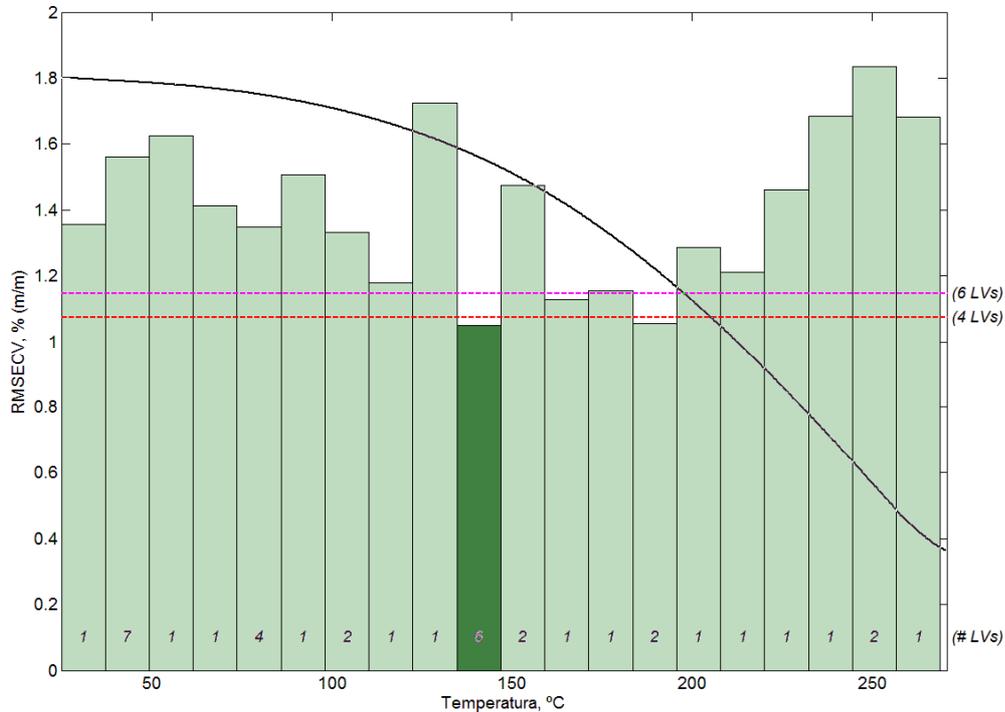


**Figura 35.** Correlação entre os valores medido e os valores preditos, para as amostras de diesel e biodiesel com variação em até 5 % da massa total da amostra, onde: (▼) representam os valores preditos (calibração) e (●) os valores medidos (validação) para as amostras do terceiro conjunto. O aumento gradual de adição de biodiesel ao diesel de petróleo varia do ponto "A" para o ponto "B".

Por meio da Figura 35 observa-se que o índice de correlação para esse modelo foi baixo. Assim, as amostras B3,47 e B1,43 do conjunto de calibração e a amostra B4,15 do conjunto de validação foram excluídas dos modelos, pois foram classificadas como anômalas, essa exclusão reduz o erro encontrado inicialmente, aumentando a correlação entre as concentrações.

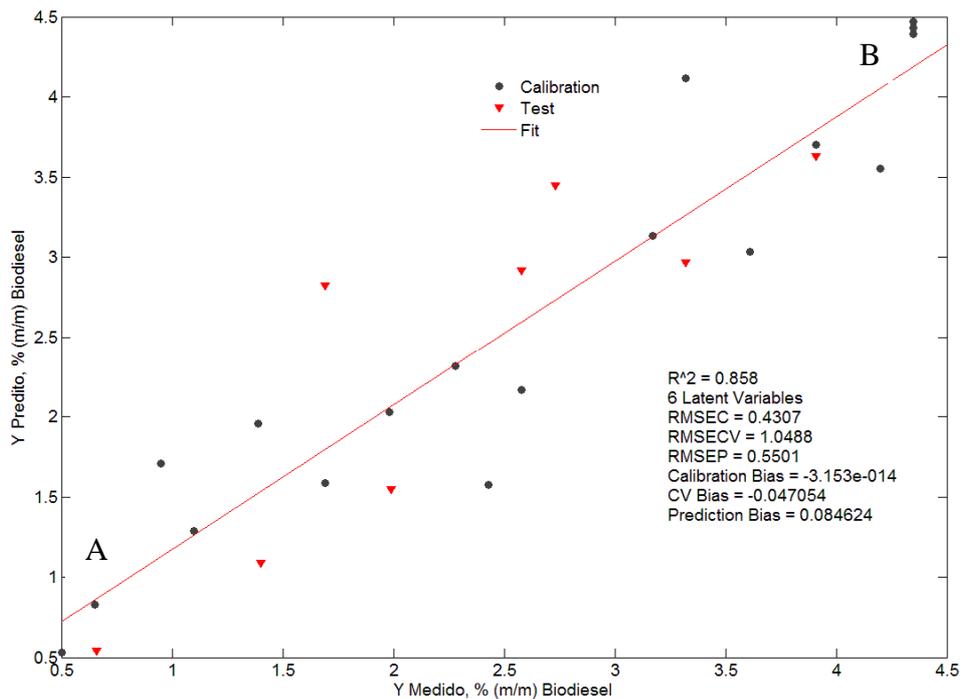
Utilizando o modelo PLS, pode-se observar que, na Figura 36, a seleção de regiões específicas (intervalos) reduz os erros de RMSECV utilizando 6 variáveis latentes (barra na cor verde escuro) com intervalo de temperatura de 140 a 150 °C, o que descreve o comportamento

térmico para a TG por meio da adição gradual de biodiesel em diesel mineral.



**Figura 36.** Variação dos valores de RMSECV (barras) em função dos intervalos selecionados para a construção do modelo PLS. O intervalo de temperatura de 140 a 150 °C (barra na cor verde escuro) representa a melhor faixa de temperatura selecionada pelo modelo para descrever por meio do perfil da TG mudança de composição química das blendas do terceiro conjunto. Os números itálicos representam os PC's utilizados para cada intervalo de temperatura.

Utilizando a faixa de temperatura (barra na cor verde escuro da Figura 36) selecionada no modelo PLS, observa-se por meio da Figura 37 que a correlação entre os valores medidos e os valores preditos aumentou, e que os valores de RMSEC, RMSECV e RMSEP diminuíram, ou seja, a faixa de temperatura selecionada pelo modelo iPLS consegue descrever a mudança na composição química das blendas de forma mais exata quando comparado a mesma análise para todos os intervalos de temperatura.



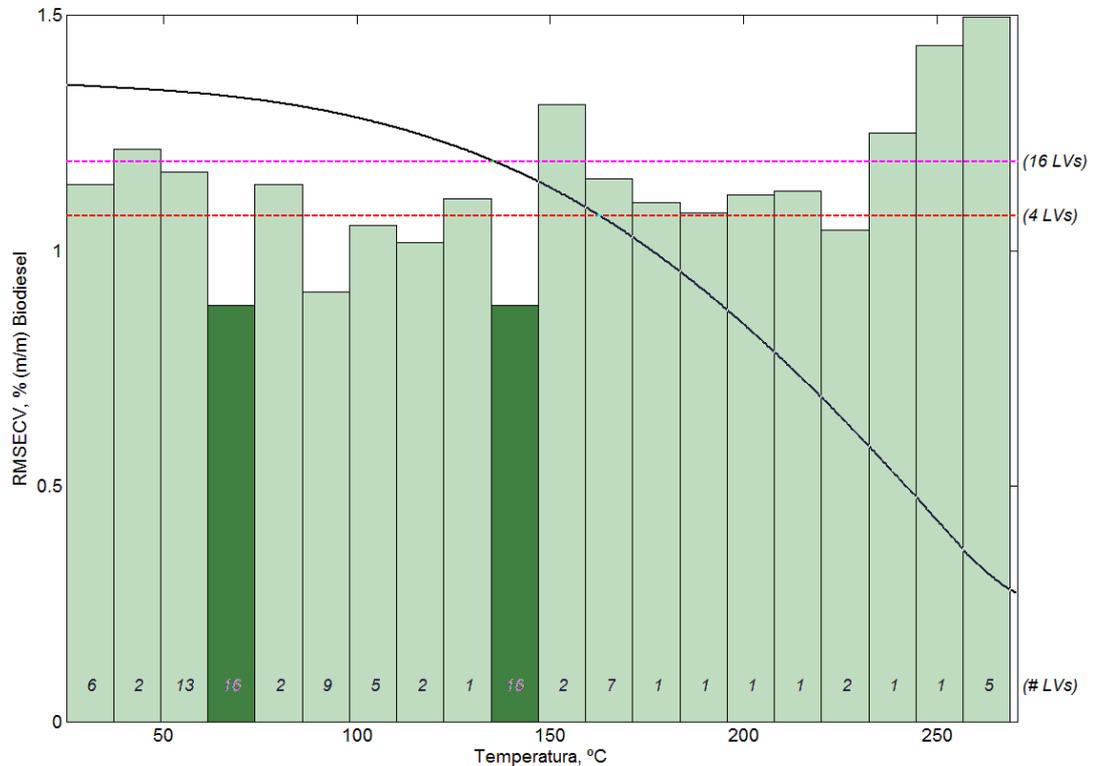
**Figura 37.** Utilização do intervalo de temperatura de 140 a 150 °C, selecionado (Figura 36, barra na cor verde escuro) para construção do modelo iPLS para correlacionar os valores preditos, onde: (▼) representam os valores preditos (calibração) e (●) os valores medidos (validação) para as amostras do segundo conjunto. O aumento gradual de adição de biodiesel ao diesel de petróleo varia do ponto "A" para o ponto "B".

Observa-se por meio da Figura 37 que os valores dos erros (RMSEC, RMSECV e RMSEP) apresentados pelo modelo iPLS foram menores do que os apresentados pelo modelo PLS.

Utilizando as análises de TG deste conjunto, construiu-se um terceiro modelo matemático siPLS para comparação dos valores de RMSEC, RMSECV e RMSEP, e avaliação destes resultados com os valores apresentados pelos modelos PLS e iPLS.

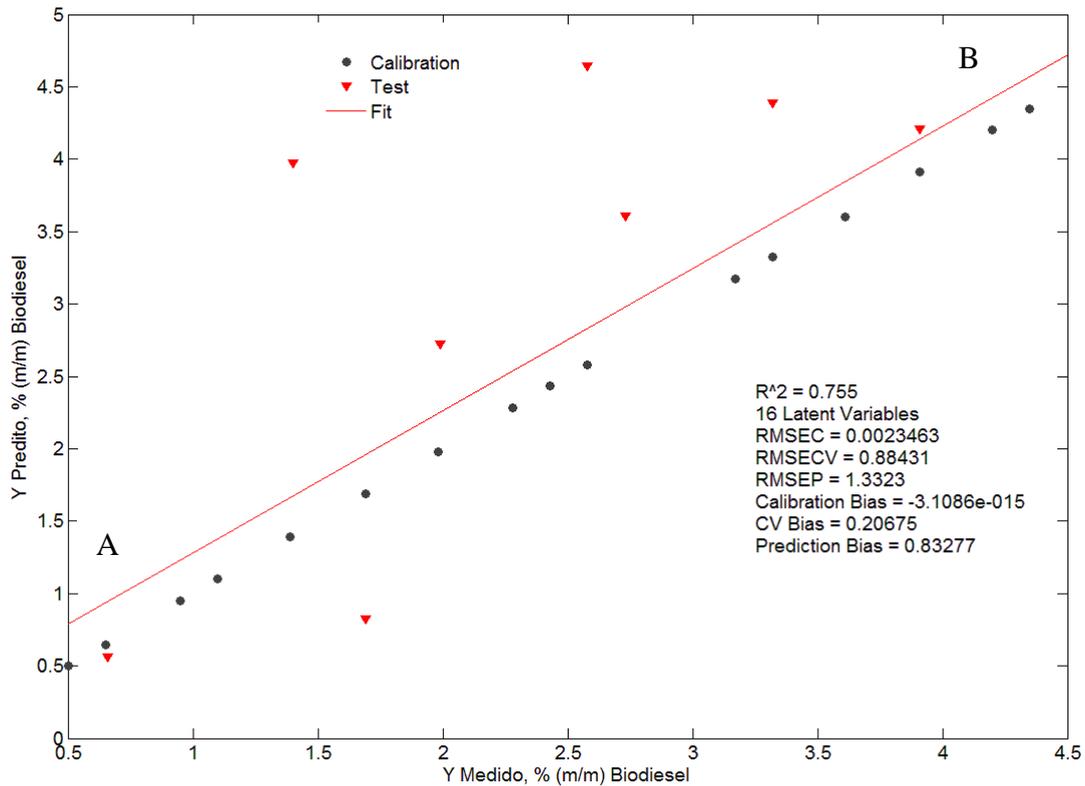
Como mostrado na Figura 38 duas faixas de temperatura foram selecionadas pelo modelo siPLS (barras na cor verde escuro). Assim,

pode-se observar que usando estas regiões é possível obter erros menores para RMSEC, RMSEP e RMSECV.



**Figura 38:** Divisão de intervalos de temperatura pelo modelo siPLS para o terceiro conjunto de amostras, constituído pelo aumento gradual de biodiesel em amostras de diesel mineral. As regiões em verde escuro selecionadas pelo modelo siPLS, representam as regiões que descrevem um perfil de evaporação e a mudança na composição química das amostras, todas constituídas por 16 PC's.

Por meio do resultado de RMSEC apresentado pelo modelo siPLS (Figura 38), pode-se afirmar que a utilização de dois intervalos de temperatura 60 a 70 °C e de 140 a 150 °C, explica o comportamento térmico das blendas e a mudança da composição química em até 5 % de adição de biodiesel em diesel mineral.



**Figura 39.** Intervalos de temperatura selecionados (barras na cor verde escuro na Figura 38) pelo modelo siPLS com menor valor de RMSEC. Correlação entre os dados pelo modelo siPLS dos os valores medidos e os valores preditos, onde: (▼) representa os valores preditos (calibração) e (●) representa os valores medidos (validação) para as amostras do terceiro conjunto. O aumento gradual de adição de biodiesel ao diesel de petróleo varia do ponto "A" para o ponto "B".

Observando os resultados obtidos entre os modelos PLS, iPLS e siPLS para o terceiro conjunto, o modelo iPLS destacou-se, pois, apesar dos valores de RMSEC e RMSECV estarem acima dos valores do modelo siPLS, a correlação entre os erros preditos (RMSEP) do modelo iPLS é maior do que apresentado pelo modelo siPLS.

A Tabela 10 apresenta um comparativo entres os valores de RMSEC, RMSECV e RMSEP para os três modelos construídos, calculados para o terceiro conjunto.

**Tabela 10.** Resultados dos erros de calibração (RMSEC), erros de validação (RMSECV) e erros de predição (RMSEP) dos modelos de calibração PLS, iPLS e siPLS.

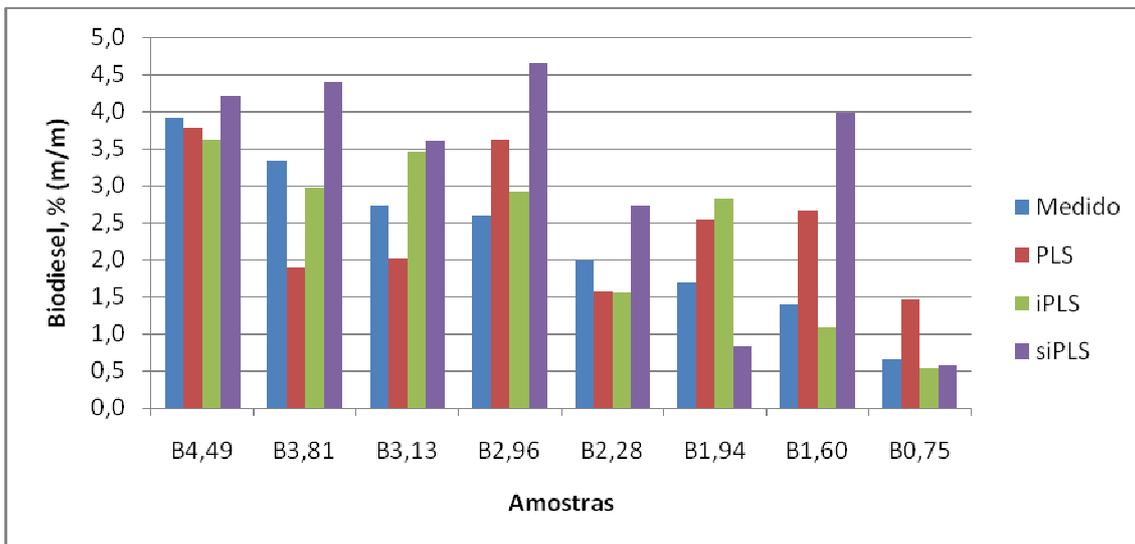
Parâmetro	PLS	iPLS	siPLS
RMSEC <sup>a</sup>	0,706	0,431	0,002
RMSECV <sup>a</sup>	1,102	1,049	0,884
RMSEP <sup>a</sup>	0,918	0,550	1,332

Utilizando todas as amostras de calibração e validação, foi possível comparar os valores medidos e preditos para os três modelos PLS, iPLS e siPLS, conforme Tabela 11.

**Tabela 11:** Utilização do valor medido de biodiesel adicionado ao diesel mineral e os valores dos erros de predição para os três modelos PLS, iPLS e siPLS. As amostras destacadas em cinza foram excluídas por serem consideradas anômalas. As amostras de calibração estão destacadas em amarelo e as amostras destacadas em azul representam a validação.

Amostras	PLS_full		iPLS	siPLS
	Medido	Predito	Predito	Predito
B5,00	4,35	3,61	4,43	4,35
B5,00	4,35	4,63	4,39	4,35
B4,83	4,20	4,98	3,55	4,20
B4,49	3,91	3,46	3,70	3,91
B4,15	3,61	2,64	3,03	3,60
B3,81	3,32	3,05	4,12	3,32
B3,64	3,17	3,56	3,13	3,17
B3,47				
B2,96	2,58	1,96	2,17	2,58
B2,79	2,43	2,42	1,57	2,43
B2,62	2,28	2,40	2,31	2,28
B2,28	1,98	2,55	2,03	1,98
B1,94	1,69	1,61	1,59	1,69
B1,60	1,39	0,95	1,96	1,39
B1,43				
B1,26	1,10	1,92	1,29	1,10
B1,09	0,95	1,72	1,71	0,95
B0,75	0,65	1,94	0,83	0,65
B0,58	0,50	0,66	0,53	0,50
B0,41	4,35	2,77	4,47	4,35
B4,49	3,91	3,78	3,63	4,21
B4,15				
B3,81	3,32	1,89	2,96	4,39
B3,13	2,73	2,02	3,45	3,61
B2,96	2,58	3,62	2,92	4,65
B2,28	1,99	1,57	1,55	2,72
B1,94	1,69	2,53	2,82	0,83
B1,60	1,40	2,65	1,09	3,98
B0,75	0,66	1,47	0,54	0,56

A Figura 40 compara os valores de RMSEP para os três modelos PLS, iPLS e siPLS. Não foram identificadas diferenças significativas ( $P > 0,05$ ) entre os resultados obtidos pela metodologia desenvolvida neste estudo e os valores medidos, sendo que o modelo de iPLS apresentou a melhor concordância com os valores medidos.



**Figura 40:** Histograma utilizando as amostras de validação para comparar os erros de predição encontrados nos três modelos PLS, iPLS e siPLS para o terceiro conjunto de amostras.



## **Conclusões**

## 6- Conclusão

De acordo com os objetivos específicos propostos, foi possível preparar biocombustíveis pelos métodos convencionais de craqueamento e transesterificação de óleo de soja, obtendo percentuais satisfatórios para execução do trabalho.

Por meio das análises calorimétricas, pode-se concluir que a mudança de composição química de cada blenda promove uma mudança no poder calorífico das amostras, devido à natureza diferente das espécies químicas presentes em cada combustível. Para as amostras do primeiro conjunto, foi possível concluir que o aumento da concentração de óleo de soja diminui a razão de evaporação dos hidrocarbonetos presentes no bio-óleo. O segundo e terceiro conjunto apresentaram comportamento calorimétrico semelhantes, devido à presença de compostos oxigenados, ou seja, medida que se aumentava a proporção de biodiesel nas amostras, a temperatura de evaporação era aumentada.

Por meio das análises de TG, foi possível observar a mudança de composição química das amostras. O primeiro conjunto, por meio do modelo PLS e com a seleção de faixas de temperatura pode-se diferenciar a mudança de composição química das blendas de bio-óleo com óleo de soja. Para estas amostras, o aumento na quantidade de oxigênios promoveu um aumento na temperatura de evaporação.

Para o segundo conjunto, por meio do modelo siPLS e a seleção de 5 regiões na curva, foi possível detectar a mudança da composição química das amostras devido a diferença entre a razão de evaporação e perda de massa envolvida durante as análises, que está relacionada as diferentes quantidades de compostos oxigenados e forças de ligação envolvidos no sistema.

O terceiro conjunto constituído pela adição de biodiesel em até 5% da composição química em amostras de diesel mostrou comportamento semelhante ao do segundo conjunto. Para este conjunto, utilizando o modelo iPLS, foi necessário selecionar apenas duas faixas de temperatura para descrever a mudança da constituição química das blendas. Estas faixas correlacionaram a diferença entre a razão de evaporação e de decomposição das blendas, permitindo inferir que nestas regiões é possível detectar se as blendas estão dentro das especificações exigidas pela ANP.

Por meio das análises quimiométricas dos resultados obtidos nos três conjuntos, observa-se que a diferença da composição química de cada blenda descreve a característica de cada amostra.

Como perspectivas, o presente trabalho poderá ser adaptado para detecção de outras percentagens de constituintes químicos de acordo com as atualizações das resoluções normativas. Além disso, as faixas de temperatura selecionadas nos modelos PLS, iPLS e siPLS, se

analisadas com programa de temperatura mais fino, poderá descrever de forma mais exata os constituintes químicos em trabalhos similares.

## 7- Referências Bibliográficas

- 1- Relatório Anual de revenda de combustíveis 2011. <http://www.fecombustiveis.org.br/relatorio-2011/download-de-arquivos.html>, acesso em dezembro de 2013.
- 2- Boletim Mensal da Qualidade dos Combustíveis Líquidos Automotivos Brasileiros Ano 9 Janeiro 2010.
- 3- Balanço Energético Nacional - BEN, Ministério de Minas e Energia, 2011.
4. <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/financiamento.html>. Acesso em dezembro de 2013.
- 5- Relatório Anual de revenda de combustíveis 2013. <http://www.fecombustiveis.org.br/relatorio2013/pdf/abertura.pdf>, acesso em novembro de 2013.
- 6- [HTTP://www.britannica.com/EBchecked/topic/162711/Rudolf-Christian-Karl-Diesel](http://www.britannica.com/EBchecked/topic/162711/Rudolf-Christian-Karl-Diesel), acesso em dezembro de 2013.
- 7- History of Technology: Internal Combustion engines". <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/135080,5/history-of-technology/10451/Internal-combustion-engine>. Acesso em dezembro de 2013.
- 8- Speight, J. G.; The Chemistry and Technology of Petroleum, 4 ed. CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton.; 2006.
- 9- Menezes, E. W.; Silva, R.; Cataluña, R.; Ortega, R.; J. C.; *Fuel*. **2006**, 85, 815.
- 10- Brun, S.; Appel, L. G.; Schmal, M.; *Quim. Nova.*; **2003**, 27, 3, 472.

- 11- li, H.; Shen, B.; Kabalu, J. C.; Nchare, M.; *Renewab Energy.*; **2009**, *34*, 1033.
- 12- Drago, C.; Liotta, L. F.; La Parola, V.; Testa, M. L.; Nicolosi, G. *Fuel.*; **2013**, *113*, 707.
- 13- Ministério da Indústria e do Comércio, MIC; *Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais*; Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas; Brasília, DF, 1985.
- 14 - Soo-Young. *Fuel.*; **2014**, *115*, 88.
- 15 - Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B. *J. Braz. Chem. Soc.*; **2005**, *16*, 1313.
- 16- Ozbay, N.; Oktar, N.; Dogu, G.; Dogu, T.; *Top Catal.*; **2013**, *56*, 1790.
- 17- Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Quím. Nova.*; **2007**. *30*, 3, 667.
- 18 - Ozbay, N.; Oktar, N.; Dogu, G.; Dogu, T.; *Int J Chem React Eng.*; **2010**. *8*, Article A18.
- 19 - Ozbay, N.; Oktar, N.; Dogu, G.; Dogu, T.; *Ind Eng Chem Res.*; **2012**. *51*, 8788.

20. <http://www.anp.gov.br/?pg=60468&m=controle%20de%20qualidade&t1=&t2=controle%20de%20qualidade&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebuster=1339269793101>, acesso em dezembro de 2013.

21 - Von Wedel R, Technical handbook for marine biodiesel in recreational boats. Prepared for National Renewable Energy Laboratory, US Department of Energy, Subcontract No. ACG- 7-16688-01 under Prime Contract No. DE-AC36-83CH10093, 32, 1999.

22- DeOliveira, E.; Quirino, R. L.; Suarez, P. A. Z.; Prado, A. G. S.; *Thermochim. Acta.*; **2006**, 450, 87.

23 - Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamu, E. H.; Einloft, S.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; **2003**, 80, 601.

24 - Mello, V. M.; Suarez, P. A. Z.; *Rev. Virtual Quim.*; **2012**, 4, 1, 2.

25- Fernando, S.; Hanna, M.; *Energy Fuels.*; **2004**, 18, 1695.

26- Lima, D.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, D. A.; Cardoso, E. C. V.; Rassi, F.C.; Mundim, K.C.; Rubim, J.C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Anal. Appl. Pyrol.*; **2004**, 71, 987.

27 - Oliveira, F. C. C.; Suarez, P. A. Z.; dos Santos, W. L. P.; *Quim. Nova Esc.*; **2008**, 28, 9.

28- Suarez, P. A. Z.; Meneguetti, S. M. P.; Meneguetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Qui. Nova.*; **2007**, 30, 667.

29 - Souza, G. P. A. G.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z.; *Energy Policy.*; **2007**, 35, 5393.

- 30- National Petroleum Agency. ANP Resolution Number 42, November 24, 2004. Available at <http://www.anp.gov.br/petro/biodiesel.asp>, acesso em 10 de fevereiro de 2014.
- 31- BEB/MME, 2006. Brazilian Energy Balance 2006: Ministry of Mines and Energy. Available. [http://www.mme.gov.br/site/menu/select\\_main\\_menu\\_item.do?channelId=1432&pageId=106464](http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do?channelId=1432&pageId=106464), acesso em fevereiro de 2013.
- 32- NBB, 2004. National Biodiesel Board. Biodiesel fact sheets. Available at <http://www.biodiesel.org/resources/fuelfactsheets>, acesso em fevereiro de 2014.
- 33- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012.
- 34 - Ma, F.; Hanna, M. A. Biodiesel production: a review.; *Bioresource Technol.*; **1999**, 70, 1.
- 35 - Ministério da Indústria e do Comércio, MIC; *Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais*; Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas; Brasília, DF, 1985.
- 36- Balanço Energético Nacional-BEN, Ministério de Minas e Energia, 2011. [https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2011.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2011.pdf), acesso em março de 2014.
- 37- de Quadros, D. P, C.; Chaves, E. S.; Silva, J. S. A.; Teixeira, L. S. G.; Curtius, A. J.; Pereira, P. A. P.; *Rev. Virtual Quim.*; **2011**, 3, 5, 376.

- 38- Boletim Mensal da Qualidade dos Combustíveis Líquidos Automotivos Brasileiros. [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br), acesso em março de 2014.
- 39 - W.W. Wendlandt, *Therm Meth Anal*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- 40- Willard, H. H.; Merritt, L. L. Jr.; Dean, J. A.; Settle, F. A. Jr. *Instrumental Methods of Analysis*, 7th edition, Wadsworth, Belmont, 1988.
- 41- Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S.; *Quim. Nova.*; **2009**, 6, 1596.
- 42- Marques, E. P.; da Silva, V. D.; Almeida, J. M. S.; Costa, H. D.; Cavalcante, G. H. R.; Marque, A. L. B. *Cad. Pesq.*; **2011**, 18.
- 43- Plank, C.; Lorbeer, E.; *J. High Resolut. Chromatogr.*; **1995**, 15, 9, 609.
- 44- Rezende, D. R.; Fleury, F. N.; Anoniosi, F. N. R. Acompanhamento cromatográfico da produção de biodiesel pela conversão de triacilglicerídeos em diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos e ésteres de ácidos graxos: Brasília, DF, 2007.
- 45- Sharma, Y. C.; Singh, B.; Upadhyay, S. N.; *A review. Fuel.*; **2008**, 87, 2355.
- 46- Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamu, E. H.; Wolf, C.; Suarez P. A. Z.; *J. Molec. Catal. A.*; **2004**, 209, 29.
- 47- Perrenot, B.; Widmann, G.; *Thermochim. Acta.*; **1994**, 234, 31.

- 48- Martin, P. S.; *Energ Nucl.*; **2001**, 205, 78.
- 49- Pinzi, S.; *Fuel.*; **2011**, 21.
- 50 - Tomassetti, M.; Marini, F.; Campanella, L.; *A. Coppa Microchem J.*; **2013**, 108, 7.
- 51 - Killner, M. H. M.; Rohwedder, J. J. R.; Pasquini, C.; *Fuel.* **2011**, 90, 3268.
- 52- Ridolfi, F.; Renzulli, A.; *Contrib Mineral Petrol.*; **2012**, 163, 877.
- 53- Souza A. G.; Danta, H. G.; Silva, M. C. D.; Santos, I. M. G.; Fernandes, V. J.; Sinfrônio, F. S. M.; Teixeira, L. S. G.; Novak, C. S.; *J Therm Anal Calorim.*; **2007**, 90, 945.
54. Faria, E. A.; Ramalho, H. F.; Marques, J. S.; Suarez, P. A. Z.; Prado, A. G. S.; *Appl Catal A.*; **2008**, 338, 72.
- 55- Freire, M. M.; Bicuto, T. C.; Rosenhaim, R.; Sinfrônio, F. S. M.; Botelho, J. R.; Carvalho, J. R.; Santos, I. M. G.; Antoniosi, N. R.; Souza, A. G.; *J Therm Anal Calorim.*; **2009**, 96, 1029.
- 56- Conceição, M. M.; Dantas, M. B.; Rosenhaim, R.; Fernandes, V. J.; Santos, I. M. G.; Souza, A. G.; *J Therm Anal Calorim.*; **2009**, 97, 643.
- 57 - Evangelista, S. M.; de Oliveira, E.; Castro, G. R.; Zara, L. F.; Prado, A. G. S.; *Surf. Sci.*; **2007**, 601, 2194.
- 58 - Monteiro, M. R.; Ambrozin, A. R. P.; Lião, L. M.; Ferreira, A. G. *Talanta.*; **2008**, 77, 593.

- 59 - Bansal, K.; McCrady, J.; Hansen, A.; Bhalerao, K.; *Fuel.*; **2008**, 87, 3369.
- 60 - Pappa, A.; Mikedi, K.; Tzamtzis, N.; Statheropoulos, M.; *J Anal Appl Pyrolysis.*; **2003**, 67, 221.
- 61- Ivo Giolito, Geraldo Vicentini, Madeleine Perrier, Lea Barbieri e Wesley W. Wendlandt. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial Araraquara-SP, 2004.
- 62- Honda, K.; *Scl. Rep. Tohoka Imp. Univ.*; **1915**, 1, 4, 103.
- 63- Wendlandt, W.W.; *Thermal Methods of Analysis*, 1974.
- 64 - Suarez, P. A. Z.; Moser, B. R.; Sharma, B. K.; Erhan, S. Z.; *Fuel.*; **2009**, 8, 1147.
- 65- DeOliveira E.; Quirino, R. L.; Suarez P. A. Z.; Prado, A. G. S.; *Thermochim Acta.*; **2006**; 450, 90.
- 66 - Braga, J. W. B.; Poppi, R. J.; *Quim. Nova.*; **2004**, 27, 6, 1004
- 67- Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O.; *Quím. Nova.*; **1999**, 22, 5, 724.
- 68- Barros, N, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Quím Nova.*; **2006**, 29, 6, 1401.
- 69- Ferrão, M. F.; Viera, M. S.; Pazos, R. E. P.; Fachini, D.; Gerbase, A. E.; Marder, L.; *Fuel.*; **2011**, 90, 701.

- 70- Andrade, R. D. A, Calor de Combustão de Blendas do tipo Diesel/Biodiesel e Diesel/Bio-óleo, 6 de novembro de 2009, <http://repositorio.bce.unb.br/bitstream/10482/4960/1/dissertacao%20romulo.pdf>
- 71- Kennard, R. W.; Stone, L.; A. *Technometrics.*; **1969**, 11, 1, 137.
- 72- Rinnan, A.; Van Den Berg, F.; Engelsen, S. B.; *Anal Chem.*; **2009**, 28, 10, 1201.
- 73- Matos, G.; Pereira, F. E. R.; Poppi, R. J.; Arruda, M. A. Z.; *Revista Analytica.*; **2003**, 6, 38.
- 74- Hammer, O.; Happer, D. A. T. *Palaeontological statistics software package for education and data analysis*, 2009. Versão 1.19. Disponível em :< <http://folk.uio.no/ohammer/past/> >. Acesso em janeiro 2013.
- 75- Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melo, M. S.; Volpe, P. L. O.; *Quím. Nova.*; **1999**, 22, 5, 724.
76. [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/mayo/ranp%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/mayo/ranp%2014%20-%202012.xml), RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012
- 77- NAWAR, W.W. *Food Chemistry.*; **1985**, 2, 176.
- 78 - Martins, G. B. C.; Mello, V. M.; Suarez, P. A. Z.; *rev virt quím.*; **2013**, 9.
- 79- Ramalho, V. C.; Jorge, N.; *Quim Nova.*; **2006**, 29, 755.

80- Zagonel, G. F.; Peralta-Zamora, P.; Ramos, L. P.; *Talanta.*; **2004**, 63, 1021

81- Fabbri, D.; Baravelli, V.; Chiavari, G.; Prati, S.; *J. Chromatogr. A.*; **2005**, 1100, 218.

82- Maher, K. D.; Bressler, D. C.; *Bioresource Technol.*; **2007**, 98, 2351.

8- Anexo - Produção bibliográfica gerada a partir dos resultados apresentados nesta tese.

Anexos

## Thermal diesel-like analysis Quality control by thermal and chemometric analysis

Por: Prado, AGS (Prado, Alexandre G. S.)<sup>[1,2]</sup>; Andrade, RDA (Andrade, Romulo D. A.)<sup>[1,2,3]</sup>; Braga, JWB (Braga, Jez W. B.)<sup>[1,2]</sup>; Suarez, PAZ (Suarez, Paulo A. Z.)<sup>[1,2]</sup>

JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY

Volume: 110 Edição: 2 Páginas: 865-872

DOI: 10.1007/s10973-011-1862-5

Publicado: NOV 2012

[Visualizar informações do periódico](#)

### Resumo

Biofuel has been obtained by cracking of soybean (*Glycine sp.*) oil, which is characterized by acidity index, density, cetane index, copper corrosion, carbon residue, fulgor point, and heat of combustion. In order to evaluate the quality of biofuel as well as detect its adulteration with vegetable oil, partial least squares regression calibration models based on thermogravimetric (TG) analysis were used as a precise and an accurate method. Thirty mixtures of biofuel/diesel/vegetable oil standards were prepared. Twenty of them were used for calibration, and ten for validation. The results have shown that the thermogravimetric analysis, PLS/TG, presented the best performance for the detection of vegetable oil contamination with a root mean square error of prediction (RMSEC% w/w) of 0.23, with a relative error of prediction of 3.6%, corroborating with the success of TG analysis application to determine the quality of biofuels and diesel/biofuel blends, showing that the TG analysis is an excellent tool to control quality of biofuels.

### Palavras-chave

Palavras-chave de autor: Diesel-like; Quality control; Thermal analysis; PLS

KeyWords Plus: PARTIAL LEAST-SQUARES; ACROCOMIA-SCLEROCARPA M; MULTIVARIATE CALIBRATION; SOYBEAN OIL; PYROLYSIS; BIODIESEL; BLENDS; TRANSESTERIFICATION; PREDICTION; THERMOGRAVIMETRY

## Heat of combustion of biofuels mixed with fossil diesel oil

Por: Andrade, RDA (Andrade, Romulo D. A.)<sup>[1]</sup>; Faria, EA (Faria, Elaine A.)<sup>[1]</sup>; Silva, AM (Silva, Amaury M.)<sup>[1]</sup>; Araujo, WC (Araujo, Wandallas C.)<sup>[1]</sup>; Jaime, GC (Jaime, Gustavo C.)<sup>[1]</sup>; Costa, KP (Costa, Kenia P.)<sup>[2]</sup>; Prado, AGS (Prado, Alexandre G. S.)<sup>[2]</sup>

JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY

Volume: 106 Edição: 2 Páginas: 469-474

DOI: 10.1007/s10973-011-1408-x

Publicado: NOV 2011

[Visualizar informações do periódico](#)

### Resumo

The Brazilian government has presented a biofuel program, which aims the addition of 2% of biofuel in fossil diesel in 2008 and 5% up to 2013. Thus, the knowledge of heat of combustion of biofuel/diesel blends is necessary. The biodiesel was produced by transesterification of soybean oil with a yield of 87%. The diesel-like was obtained by pyrolysis of soybean oil. This biofuel presented all parameters according to ANP. The obtained heats of combustion were 41.36 +/- A 0.17; 38.70 +/- A 0.16; and 36.71 +/- A 0.17 MJ/kg for diesel, diesel-like and biodiesel, respectively. The results show that the heats of combustion of biofuels are approximately 17% smaller than fossil diesel. The obtained data also show that the heats of combustion depend on the methodology used for the biofuel production. Addition of biofuels to traditional diesel fuel results in a linear decreasing of the heat of combustion with the amount of the alternative fuel added to the diesel.

### Palavras-chave

Palavras-chave de autor: Blends; Heat of combustion; Biodiesel

KeyWords Plus: BIODIESEL; TRANSESTERIFICATION; EFFICIENT; PYROLYSIS; CATALYST; BLENDS



VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria  
25 a 28 de Abril de 2010 – São Pedro – SP - Brasil

## Calorimetric determination blends type of diesel / biodiesel.

Wandalas C. Araújo(IC)<sup>2</sup>, Murillo S. Duarte(IC)<sup>2</sup>, Rômulo D. A. Andrade(PQ)<sup>1,2</sup>,  
Alexandre G. S. Prado(PQ)<sup>1</sup>

\* wandalaseu@hotmail.com

<sup>1</sup>QuiCSI Team, Instituto de Química, Universidade de Brasília, C.P. 4478, 70904-970 Brasília, D.F.

<sup>2</sup>QuiMERA Team, Instituto Federal Goiano, Rio Verde, CP 66, 75900-000 Rio Verde-GO.

### RESUMO

Atualmente busca-se novos meios de suprir as necessidades de um mundo em constante evolução sem deixar para trás o meio ambiente, buscando uma vertente mais ecológica o Brasil criou o Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel a Lei 11.097, de 13 de Janeiro de 2005 onde foi previsto o uso opcional de B2 até 2008, quando passara a ser obrigatório, e entre 2008/2 2013 poderão se usar blendas de até 5 %.

Os biocombustíveis são uma alternativa muito interessante para o mercado, o Biodiesel é obtido através da transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais, na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos.

**Palavras-chave:** Biocombustível, Blendas, Calorimetria.

### ABSTRACT

Currently seeking new ways to address the needs of a changing world without leaving behind the environment, seeking a more environmentally friendly aspect Brazil created the National Program for Biodiesel Production and Use of Law 11,097 of 13 January 2005 where it provided for the optional use of B2 by 2008, when it had become mandatory, and between 2008/2 2013 may use blends of up to 5%. Biofuels are a very interesting alternative to the market, and Biodiesel obtained by transesterification of vegetable oils and / or animal fats, in the presence of acidic catalysts, basic or enzymatic.

**Key-words:** Blends, Calor of Combustion, Biodiesel.



VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria  
25 a 28 de Abril de 2010 – São Pedro – SP - Brasil

## DETERMINAÇÃO CALORIMÉTRICA DE BLENDAS DE BIO-ÓLEO ADULTERADAS COM ÓLEO DE SOJA.

Rômulo D. A. Andrade<sup>1,2</sup>(PQ), Alexandre G. S. Prado<sup>1</sup>(PQ), Elaine A. Faria<sup>2</sup>(PQ), , Paulo A. Z. Suarez<sup>1</sup>(PQ), Ellen R. Pozzebom<sup>1</sup>(IC). davi.romulo@gmail.com Amaury de M. Lima(IC)<sup>2</sup>, Wandallas C. Araújo(IC)<sup>2</sup>, Gustavo C. Jaime(IC)<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>QuiCSI Team, Instituto de Química, Universidade de Brasília, C.P. 4478, 70904-970 Brasília, D.F.

<sup>2</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica de Rio Verde, CP 66, 75900-000 Rio Verde-GO.

### RESUMO

O programa brasileiro de biocombustíveis prevê a adição de 2% de biocombustíveis em diesel até 2008 e 5% até 2013. Assim, o estudo do calor de combustão das blendas biocombustível/diesel é um gargalo tecnológico que necessita ser solucionado. O bio-óleo foi obtido a partir do aumento de temperatura de óleo de soja, com um rendimento de 98,2% o bio-óleo foi obtido pelo craqueamento térmico do óleo de soja e tiveram a maioria os parâmetros de acordo com as normas da ANP e a partir dos biocombustíveis preparados e caracterizados fez-se estudos calorimétricos e termogravimétricos das blendas.

**Palavras-chave:** Biocombustível, Blendas, Calorimetria.

### ABSTRACT

The Brazilian government has also present biofuel program, which it has the main to add 2 % of biofuel in fossil diesel in 2008 and 5 % up to 2013. Thus, the knowledge of heat of combustion of biofuel/diesel blends is necessary. The biodiesel was produced by transesterification of soybean oil with yield of 87%. The diesel-like was obtained by pyrolysis of soybean oil; this biofuel presented all parameters in according to ANP.

**Key-words:** Blends, Calor of Combustion, Biodiesel.