

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

Estudo Comparativo das Técnicas de Micro Resíduo de Carbono (ASTM  
D4530) e Termogravimetria na Análise de Biodiesel

Pedro Ivo Brandão e Melo Franco

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade Federal de  
Goiás para obtenção do título de Mestre  
em Química.

Goiânia  
2012

Dedico este trabalho a minha mãe, Ermi Brandão e ao meu pai, Morbek de Melo Franco (*in memoriam*), que me apoiaram e me encorajaram durante toda a minha jornada.

## **AGRADECIMENTOS**

Antes de qualquer coisa, gostaria de agradecer ao Criador que me deu forças e energia para concluir este trabalho, pois sem a ajuda Dele não seria capaz, pois em diversos momentos me senti desmotivado e sem ânimo para finalizar este projeto.

Agraço copiosamente aos meus pais Ermi Brandão e Morbek de Melo Franco (in memorian) por terem me fornecido todos os recursos morais, educacionais e amorosos para o meu desenvolvimento salutar.

Agradeço em específico a minha mãe que foi, e é um exemplo de bom caráter, força acima do normal e dedicação incondicional a família por ser exatamente como ela é. Agradeço muitíssimo por ela ter estado ao meu lado em todos os bons e maus momentos.

Ao meu pai, dedico a responsabilidade do meu gosto por exatas, a qual sempre me ensinou desde a tenra idade, primeiramente com a tabuada e nunca me tolheu com meus experimentos malucos da infância, muito pelo contrário, sempre me incentivando a descobrir novas coisas. Mas não obstante, o castigo, caso cometesse alguma traquinagem exacerbada.

À minha companheira Naiana, por estar ao meu lado nessa nova fase da minha vida, me apoiando e me encorajando.

À minha avó Lucíola que sempre me protegeu e paparicou, e com seus deliciosos pratos sempre satisfez a minha gula. Agradeço a todos meus familiares que de uma forma ou de outra sempre me apoiaram e contribuíram para eu me tornar o que sou hoje.

Acredito que este trabalho não seria possível sem a ajuda de diversas pessoas que trabalham e trabalharam no LAMES, isso porque acredito que nós somos a soma das influências que nos cercam, e acredito que sem o LAMES eu não seria nem uma parte do que sou hoje.

Tenho em grande estima a minha orientadora a professora Dr. Maria Inês Gonçalves Leles e agradeço a ela pela paciência e pelos bons conselhos. Ao professor Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho, o qual detém meu respeito e minha admiração tanto como pesquisador como pessoa.

Não posso me esquecer de quatro pessoas muito especiais na minha formação são elas o Roldão Carvalho Filho, a Carolina C. Garcia, ao Rodrigo Irani Medeiros e a Isabel Ribeiro Alves. Todos eles tiveram muita paciência e ajudaram muito na minha formação. Com eles tive a oportunidade de participar de diversas discussões em seus diferentes trabalhos.

Gostaria de agradecer também ao Affonso, grande amigo, pesquisador nato, sempre solícito para discutir diversos assuntos. Ao Raca, ou melhor, ao Julião Pereira, uma das pessoas mais prestativa, solícita e amistosa que conheço.

Agradeço muitíssimo a três pessoas que me presentearam com sua amizade e sua prestatividade são eles a Rosângela, o Sr. Domingos e a Marlene.

De uma maneira geral, agradeço a todos que me ajudaram a concretizar este trabalho.

## SUMÁRIO

|                                                                                     |                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| <b>LISTA DE FIGURAS</b>                                                             | <b><i>i</i></b>    |
| <b>LISTA DE TABELAS</b>                                                             | <b><i>iii</i></b>  |
| <b>LISTA DE EQUAÇÕES</b>                                                            | <b><i>iv</i></b>   |
| <b>LISTA DE ABREVEATURAS</b>                                                        | <b><i>v</i></b>    |
| <b>RESUMO</b>                                                                       | <b><i>vii</i></b>  |
| <b>ABSTRACT</b>                                                                     | <b><i>viii</i></b> |
| <b>1. INTRODUÇÃO</b>                                                                | <b>1</b>           |
| 1.1. Economia                                                                       | 1                  |
| 1.2. Biodiesel                                                                      | 2                  |
| 1.3. Métodos Térmicos                                                               | 4                  |
| 1.4. Termogravimetria e Resíduo de Carbono                                          | 5                  |
| <b>2. OBJETIVOS</b>                                                                 | <b>8</b>           |
| <b>3. REVISÃO</b>                                                                   | <b>9</b>           |
| 3.1. Biodiesel                                                                      | 9                  |
| 3.2. Micro Resíduo de carbono                                                       | 10                 |
| 3.3. Termogravimetria                                                               | 11                 |
| 3.3.1. Cadinhos                                                                     | 13                 |
| 3.3.2. Razão de Aquecimento                                                         | 14                 |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>                                                       | <b>15</b>          |
| 4.1. Métodos                                                                        | 15                 |
| 4.1.1. Micro Resíduo de Carbono frasco pequeno                                      | 15                 |
| 4.1.2. Micro Resíduo de Carbono frasco grande                                       | 18                 |
| 4.1.3. Micro Resíduo de Carbono utilizando 10% residuais da destilação do biodiesel | 18                 |
| 4.1.4. Termogravimetria                                                             | 19                 |
| 4.2. Materiais e Equipamentos                                                       | 20                 |

|                                                                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                                                                            | <b>22</b> |
| <b>5.1. Micro resíduo de carbono</b>                                                                         | <b>22</b> |
| 5.1.1. Micro resíduo de carbono frasco pequeno.                                                              | 22        |
| 5.1.2. Micro resíduo de carbono frasco grande.                                                               | 26        |
| 5.1.3. Micro resíduo de carbono utilizando 10% residuais da destilação do biodiesel.                         | 30        |
| <b>5.2. Termogravimetria</b>                                                                                 | <b>34</b> |
| 5.2.1. Cadinhos e transferência de amostra                                                                   | 35        |
| 5.2.2. Razão de aquecimento                                                                                  | 36        |
| 5.2.3. Razão massa-vazão, vazão de gás, massa das amostras e forma de<br>alimentação de gás.                 | 38        |
| 5.2.4. Termogravimetria utilizando gerador de gás, para aferição do micro resíduo de<br>carbono.             | 45        |
| 5.2.5. Termogravimetria utilizando cilindro de gás comprimido, para aferição do micro<br>resíduo de carbono. | 49        |
| 5.2.6. Termogravimetria e ASTM D4530-FGD.                                                                    | 52        |
| <b>5.3. Tratamento Estatístico.</b>                                                                          | <b>54</b> |
| <b>6. CONCLUSÃO</b>                                                                                          | <b>63</b> |
| <b>7. BIBLIOGRAFIA</b>                                                                                       | <b>65</b> |
| <b>8. ANEXO 1 – Cálculo da ANOVA para a metodologia ASTM D4530-FP.</b>                                       | <b>68</b> |
| <b>9. Currículo</b>                                                                                          | <b>69</b> |
| <b>Pedro Ivo Brandão e Melo Franco</b>                                                                       | <b>69</b> |
| Resumo informado pelo autor                                                                                  | 69        |
| Dados pessoais                                                                                               | 69        |
| Formação acadêmica/titulação                                                                                 | 69        |
| Formação complementar                                                                                        | 70        |
| Produção bibliográfica                                                                                       | 71        |
| Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)                                                            | 71        |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Figura 3.1.1 - Ácido Ricinoléico</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 9  |
| <i>Figura 5.1.1 - Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono em frasco pequeno. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas da medida.</i>                                                                                                                                                                                              | 26 |
| <i>Figura 5.1.2 - Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono em frasco grande. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas da medida.</i>                                                                                                                                                                                               | 30 |
| <i>Figura 5.1.3 - Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono utilizando os 10 % residuais da destilação do biodiesel. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas da medida.</i>                                                                                                                                                        | 34 |
| <i>Figura 5.2.1 - Curva TG de conversão, com as seguintes razões de aquecimento, respectivamente <math>10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}</math>; <math>20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}</math>; <math>30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}</math>; <math>50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}</math>; <math>100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}</math>.</i> | 36 |
| <i>Figura 5.2.2 - Curva TG com razão de aquecimento de <math>100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}</math>.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 38 |
| <i>Figura 5.2.3 - Gráfico normal dos efeitos, excluindo a média, do planejamento <math>2^3</math> para a amostra R1.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 41 |
| <i>Figura 5.2.4 - Curva TG de conversão da amostra R1 com razão de aquecimento de <math>30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}</math> com massas iniciais respectivamente de <math>20\text{ mg}</math>; <math>40\text{ mg}</math> e <math>75\text{ mg}</math>.</i>                                                                                                                                             | 42 |
| <i>Figura 5.2.5 - Curva TG em branco utilizando cilindro de gás comprimido.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 43 |
| <i>Figura 5.2.6 - Curva TG em branco utilizando gerador de gás.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 44 |
| <i>Figura 5.2.7 - Curva TG em branco utilizando gerador de gás, após otimização de parâmetros de pressão e fluxo de gás.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 46 |
| <i>Figura 5.2.8 - Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono utilizando TG com gerador de gás. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas da medida.</i>                                                                                                                                                                               | 48 |
| <i>Figura 5.2.9 - Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono comparando as metodologias ASTM D4530 - FP, ASTM D4530-FG e TG com gerador de gás. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas das medidas.</i>                                                                                                                            | 49 |
| <i>Figura 5.2.10- Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono utilizando TG com cilindro de gás comprimido. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas da medida.</i>                                                                                                                                                                   | 52 |
| <i>Figura 5.2.11 - Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono comparando as metodologias TG Cilindro de gás comprimido, ASTM D4530-FG e TG com gerador de gás. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas das medidas.</i>                                                                                                             | 52 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Figura 5.2.12 - Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono comparando as metodologias TG Gerador de Gás, TG Cilindro de gás comprimido e ASTM D4530-FGD. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas das medias.</i> | 54 |
| <i>Figura 5.3.1 - Dispersão das incertezas da metodologia ASTM D4530-FP.</i>                                                                                                                                                                                                                           | 59 |
| <i>Figura 5.3.2 - Dispersão das incertezas da metodologia ASTM D4530-FG.</i>                                                                                                                                                                                                                           | 59 |
| <i>Figura 5.3.3 - Dispersão das incertezas da metodologia ASTM D4530-FGD.</i>                                                                                                                                                                                                                          | 59 |
| <i>Figura 5.3.4 - Dispersão das incertezas da metodologia TG Gerador.</i>                                                                                                                                                                                                                              | 60 |
| <i>Figura 5.3.5 - Dispersão das incertezas da metodologia TG Cilindro.</i>                                                                                                                                                                                                                             | 60 |



## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Tabela 4.1.1 - Programação do Equipamento ACR-M3 para a análise de Micro resíduo de Carbono (ASTM D4530)</i>                | 17 |
| <i>Tabela 5.1.1 - Resultado da análise de Micro Resíduo de Carbono em frasco pequeno</i>                                       | 24 |
| <i>Tabela 5.1.2 - Resultado da análise de Micro Resíduo de Carbono em frasco grande</i>                                        | 27 |
| <i>Tabela 5.1.3 - Resultado da análise de Micro Resíduo de Carbono utilizando os 10% residuais da destilação do biodiesel.</i> | 32 |
| <i>Tabela 5.2.1 - Desvio padrão a Incerteza dos resultados de micro resíduo de carbono por TG.</i>                             | 37 |
| <i>Tabela 5.2.2- Vazão de gás para as diferentes massas de amostra utilizadas.</i>                                             | 39 |
| <i>Tabela 5.2.3 - Planejamento fatorial <math>2^3</math> com três pontos centrais, para a amostra R1.</i>                      | 40 |
| <i>Tabela 5.2.4- Resultado da análise TG utilizando gerador de gás.</i>                                                        | 46 |
| <i>Tabela 5.2.5 - Resultado da análise TG utilizando cilindro de gás comprimido.</i>                                           | 50 |
| <i>Tabela 5.2.6 - Tabela com os parâmetros ótimos para a TG.</i>                                                               | 53 |
| <i>Tabela 5.3.1 - ANOVA mono-caudal método ASTM D4530-FP.</i>                                                                  | 57 |
| <i>Tabela 5.3.2 - ANOVA mono-caudal método ASTM D4530-FG.</i>                                                                  | 57 |
| <i>Tabela 5.3.3 - ANOVA mono-caudal método ASTM D4530-FGD.</i>                                                                 | 57 |
| <i>Tabela 5.3.4 - ANOVA mono-caudal método TG-Gerador.</i>                                                                     | 57 |
| <i>Tabela 5.3.5 - ANOVA mono-caudal método TG-Cilindro.</i>                                                                    | 57 |
| <i>Tabela 5.3.6 - ANOVA mono-caudal método TG-Gerador vs. TG-Cilindro.</i>                                                     | 61 |

## LISTA DE EQUAÇÕES

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Equação 1 – Cálculo do resíduo de carbono.</i>                                                                        | 17 |
| <i>Equação 2 - Cálculo dos Graus de Liberdade.</i>                                                                       | 55 |
| <i>Equação 3 - Valor do <math>F_{\text{crítico}}</math> para <math>GL=59</math> e <math>p=0,025</math> (mono-caudal)</i> | 55 |
| <i>Equação 4 - Condição pra <math>H_0</math> ser verdadeira via Teste F.</i>                                             | 56 |
| <i>Equação 5 - Condição pra <math>H_0</math> ser falsa via Teste F.</i>                                                  | 56 |
| <i>Equação 6 - Condição pra <math>H_0</math> ser verdadeira via probabilidade.</i>                                       | 56 |
| <i>Equação 7 - Condição pra <math>H_0</math> ser falsa via probabilidade.</i>                                            | 56 |
| <i>Equação 8 - Cálculo da incerteza (i).</i>                                                                             | 60 |

## LISTA DE ABREVEATURAS

|                      |                                                                                                                                                               |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ANOVA                | Análise de Variância                                                                                                                                          |
| ANP                  | Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis                                                                                                   |
| ASTM                 | American Society for Testing and Materials                                                                                                                    |
| CNPE                 | Concelho Nacional de Políticas Energéticas                                                                                                                    |
| CPT                  | Centro de Pesquisa e Análises Tecnológicas                                                                                                                    |
| DMA                  | Análise Dinâmica Mecânica                                                                                                                                     |
| DPR                  | Desvio Padrão Relativo                                                                                                                                        |
| DSC                  | Calorimetria Exploratória Diferencial                                                                                                                         |
| DTA                  | Análise Térmica Diferencial                                                                                                                                   |
| DTG                  | Termogravimétrica Derivada                                                                                                                                    |
| EPI                  | Equipamento de Proteção Individual                                                                                                                            |
| F                    | Teste F                                                                                                                                                       |
| $F_{\text{crítico}}$ | Valor crítico de F para n graus de liberdade para uma dada probabilidade, onde se define a homodascidade ou heterodascidade de um dado método ou metodologia. |
| FG                   | Frasco Grande                                                                                                                                                 |
| FGD                  | Frasco Grande utilizando resíduo de Destilação                                                                                                                |
| FP                   | Frasco Pequeno                                                                                                                                                |
| FTIR                 | Infra Vermelho com Transformada de Fourier                                                                                                                    |
| GL                   | Graus de Liberdade                                                                                                                                            |
| LAMES                | Laboratório de Métodos de Extração e Separação                                                                                                                |
| $M_a$                | Massa da Amostra – amostra                                                                                                                                    |
| $M_f$                | Massa Final – frasco + resíduo                                                                                                                                |
| $M_i$                | Massa Inicial – frasco                                                                                                                                        |
| MQ                   | Média Quadrática                                                                                                                                              |
| p                    | Probabilidade                                                                                                                                                 |
| PAC                  | Programa de Aceleração do Crescimento                                                                                                                         |
| PIB                  | Produto Interno Bruto                                                                                                                                         |
| RANP                 | Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis                                                                                      |
| Res                  | Resíduo                                                                                                                                                       |
| RSD                  | Desvio Padrão Relativo                                                                                                                                        |
| SD                   | Desvio Padrão                                                                                                                                                 |
| SQ                   | Soma Quadrática                                                                                                                                               |

|     |                               |
|-----|-------------------------------|
| TG  | Termogravimetria              |
| TGA | Analizador Termogravimétrico  |
| TMA | Análise Termo Mecânica        |
| UFG | Universidade Federal de Goiás |

## RESUMO

Com a necessidade de metodologias mais rápidas, mais sensíveis e mais precisas, a termogravimetria desponta como uma forte alternativa para a análise de biodiesel. Devido à diferença entre a natureza do biodiesel e a dos produtos de petróleo é difícil à adaptação dos métodos padrões, já que em muitos casos a magnitude do resultado é bem distinta da capacidade de detecção do método do equipamento utilizado. O teste de micro resíduo de carbono pertence a esse grupo de técnicas as quais não satisfazem os requerimentos do biodiesel. Existindo divergências entre a legislação nacional e o estipulado pela norma técnica, deve-se ter em conta que apesar da norma ASTM D4530 ser aplicável a produtos de petróleo, ela considera que a análise pode ser feita para amostras que apresentem valores de resíduo abaixo de 0,10 % (m/m), devendo-se apenas, destilar previamente amostra para remover 90 % (v/v) do volume total. Com isso a Termogravimetria se apresenta como uma alternativa na execução do ensaio de micro resíduo de carbono e com base nos resultados apresentados neste trabalho ela se mostrou capaz de realizar a análise de micro resíduo de carbono em biodiesel, além de apresentar diversas vantagens perante o método atualmente utilizado.

Palavras chave: Controle de Qualidade, ANOVA, Método Padrão.

## **ABSTRACT**

The thermogravimetry has emerged to be an alternative technique for the analysis of biodiesel due to the rapidly methods, sensitivity and accuracy. Because of different characteristics between biodiesel and petroleum products, is difficult to adapt standard methods as in many cases the result dimension is quite distinct by capability of equipment detection. The micro residue of carbon test is one of the techniques which do not accomplish the biodiesel requirements. There is a deviation between national legislation and stipulated technical standard, thru ASTM D4530 for petroleum samples, the test should be applied with the residual of 0,10% (w/w) once previously distilled to remove 90% (v/v) of the total volume. Therefore thermogravimetry turn as an alternative for essay of micro carbon residue based on the results of this study which perform in biodiesel analysis and it has several advantages.

Key Words: Quality Control, ANOVA, Standard Methods.

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. Economia**

Desfrutando de um momento ímpar, o Brasil tem demonstrado sua potência perante cenários adversos. Um dos sintomas dessa boa fase é o aumento do Produto Interno Bruto (PIB), do emprego e da inclusão social. Temos que entre 2007 e 2010, a participação do investimento total do PIB passou de 16,4% em 2006 para 18,4% em 2010 e que o percentual de investimentos provenientes do Orçamento Geral da União, os quais são provenientes do PIB, e os realizados por estatais quase dobrou, passou de 1,6% para 3,3%. Tendo em perspectiva a geração de empregos, nesse intervalo, houve um acréscimo de 8,9 milhões. (1).

Um dos maiores desafios para o crescimento de uma nação é a produção de energia. A escolha de um modelo energético pode definir se a nação é fadada ao sucesso ou dificuldades severas. Por sorte, o Brasil possui um modelo energético com capacidade para uma forte expansão, o que representa em longo prazo diversas oportunidades de investimento. O Ministério de Minas e Energia estima, para o período entre 2008-2017, aportes públicos e privados da magnitude de R\$ 352 bilhões para a ampliação do parque energético nacional. (2)

A continuação do Programa de Aceleração do Crescimento (PAC), o PAC 2 prevê algo por volta de R\$ 900 bilhões somente para o eixo Energético, sendo que R\$ 711 são destinados a petróleo e gás natural. Porém um dos

enfoques principais do PAC 2 é a geração de energia limpa e renovável, para isso ele tem destinado recursos da ordem de R\$ 1 bilhão destinados à pesquisa e desenvolvimento de energias renováveis. (3)

Um dos carros chefe do desenvolvimento energético Brasileiro é o biodiesel, até o presente momento o governo através do Conselho Nacional de Petróleo e Energia, determinou através da Resolução nº 6/2009 que o diesel comercializado em território nacional deve ter um teor de 5% de biodiesel em diesel (4) fato este que tem tornando-o a cada dia mais popular nas ruas. Devido ao seu custo superior em comparação com o diesel tradicional e a uma série de dificuldades técnicas o biodiesel vem sendo muito criticado e até desacreditado por vários setores de toda sua cadeia produtiva. Para solucionar as dificuldades técnicas o meio acadêmico Brasileiro vem sendo estimulado através de um forte e contínuo incentivo governamental para tornar o nosso biodiesel em um produto de alta qualidade e competitivo com o resto mundo.

## **1.2. Biodiesel**

Continuando ao enfoque econômico temos que entre o ano de 2008 a 2017 o Ministério de Minas e Energia e a iniciativa privada irão investir cerca de R\$ 23 bilhões na produção e oferta de biocombustíveis tais como o etanol e o biodiesel. (2)

Desde 2004 o Brasil conta com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, este regulamenta a produção e a distribuição do produto. Desde então galgamos a terceira posição dentre os maiores produtores de biodiesel no mundo, os quais são liderados pela Alemanha, Estados Unidos e França. Hoje no Brasil o diesel é comercializado com 5 % de biodiesel, ou mais comumente chamado de B5, esse percentual de acordo com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel deveria ser alcançado somente em 2013, fato esse que ocorreu precocemente em 2010, com o intuito de fortalecer o programa. (2)

O Brasil conta com 43 (quarenta e três) usinas de produção de biodiesel com a capacidade de 3,6 bilhões de Litros ao ano. Essas usinas estão



distribuídas da seguinte forma, Norte =5%, Nordeste=19%, Centro-Oeste =33%, Sudeste =18% e Sul =25%. (2)

Tendo em vista o aprimoramento e o sucesso do programa brasileiro de uso e produção de biodiesel é necessário o desenvolvimento técnico e científico nas diversas áreas que são contempladas pela diversidade do programa de biodiesel. O desenvolvimento técnico nas áreas de produção, caracterização, armazenamento, controle de qualidade devem progredir juntamente, pois esse desenvolvimento deve ser sinérgico e simultâneo.

Temos como órgão legislador que regulamenta sobre os derivados de petróleo, gás natural e os biocombustíveis a ANP, e sob sua tutela têm como responsabilidade estabelecer padrões e critérios de aceitação para controle e regulamentação dos produtos de origem nacional e também para equiparação com os produtos internacionais.

Dessa forma a ANP estatua quais parâmetros os produtores devem estar conformes durante o processo de manufatura de seus produtos. Uma dessas regulamentações é a resolução nº14 de 11 de Abril de 2012 (5) a qual define os parâmetros de qualidade para a produção e venda do biodiesel no Brasil.

Porém antes de elencarmos quais são os requisitos necessários para produzir o biodiesel no Brasil; temos por definição:

“Biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. (6)

Em sua resolução de nº14 de 11 de Abril de 2012 a ANP elenca 25 (vinte e cinco) testes para assegurar a qualidade do produto nacional (5), os testes avaliam desde o aspecto até os constituintes químicos da amostra, e para cada teste é selecionado pelo menos uma norma técnica a qual deve ser utilizada para a execução do procedimento experimental.

Os 25 (vinte e cinco) testes são os seguintes: Aspecto, Massa Específica a 20 °C, Viscosidade Cinemática a 40°C, Teor de Água, Contaminação Total, Ponto de Fulgor, Teor de Éster, Resíduo de Carbono, Cinzas Sulfatadas, Enxofre Total, Sódio + Potássio, Cálcio + Magnésio, Fósforo, Corrosividade ao Cobre, Número de Cetano, Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, Índice de

Acidez, Glicerol Livre, Glicerol Total, Monoacilglicerol, Diacilglicerol, Triacilglicerol, Metal ou Etanol, Índice de Iodo, Estabilidade à Oxidação.

### **1.3. Métodos Térmicos**

Desde os primórdios da humanidade os efeitos do aquecimento sobre os materiais têm fascinando-a e beneficiando-a. O uso do fogo para o preparo de alimentos e o uso do gelo para a conservação contribuíram grandemente para a fixação e desenvolvimento do homem. Além deste uso primário, o aquecimento proporcionava à capacidade de obtenção de novos materiais, tais como pigmentos e cerâmicas, entretanto essas técnicas totalmente empíricas eram custosamente divulgadas. (7)

Com a difusão desses conhecimentos através do tempo, foi e é possível o aprimoramento dos métodos térmicos. Temos como exemplo os alquimistas, que são responsáveis por diversas descobertas e seus experimentos sobre síntese e decomposição de substâncias naturais e sintéticas, e este conhecimento é a base do que chamamos hoje de química moderna. (7)

Temos que análise térmica por definição é:

“Grupo de técnicas nas quais uma propriedade física da substância é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura” (8)

Explorando a definição acima citada, temos como objetivo principal averiguar uma determinada propriedade física da substância de acordo com uma programação de temperatura controlada. Deste modo para cada tipo de propriedade que se deseja aferir existe uma técnica própria, por exemplo, a termogravimetria (TG) mede a variação de massa de uma determinada amostra sob uma determinada programação de temperatura. Já a calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede a diferença de energia entre a amostra e uma referência. Esses dois primeiros exemplos são as técnicas térmicas mais difundidas, porém existem outras tais como análise termomecânica (TMA), que mede a deformação da amostra sob um estresse não oscilatório, a análise dinâmica mecânica (DMA) a qual mensura a deformação da amostra sob um

módulo oscilatório controlado versus uma programação de temperatura controlada.

Ainda que os métodos térmicos se limitassem somente a aferir uma única propriedade física, existem também as opções de acoplamento com outras técnicas podendo ser térmicas ou não, um exemplo disso é a análise simultânea de TG-DTA (Termogravimetria simultânea com análise térmica diferencial), ou TG-FTIR (Termogravimetria acoplada com infravermelho com transformada de Fourier), estes métodos existem para complementar os resultados, ampliando o leque de respostas para uma melhor compreensão dos eventos presentes na amostra.

#### **1.4. Termogravimetria e Resíduo de Carbono**

Existem diversos fatores que podem alterar o perfil de uma curva termogravimétrica, a granulometria da amostra (se sólida), o tipo de gás de purga, a geometria do cadinho, a razão de aquecimento, a quantidade de amostra. Essas variáveis podem alterar como a amostra absorve calor no decorrer da curva termogravimétrica, ou seja, podem ocasionar mudança do perfil da curva. Esses fatores são conhecidos e descritos em livros especializados (9), e para cada nova amostra a ser estudada é necessário avaliar como ela se comporta perante essas variações.

Após esta explanação sobre os métodos térmicos, vamos nos aprofundar a discussão sobre a termogravimetria e suas potencialidades. Como já mencionado anteriormente a termogravimetria mede a variação de massa sobre uma programação de temperatura controlada.

De uma maneira rudimentar, a técnica se limita a essa definição, porém os efeitos do aquecimento sobre a amostra aumentam as possibilidades de aplicabilidade, temos como exemplo o uso da técnica para o controle de qualidade de fármacos, assim como demonstrado por FILHO, R.O.C e *et al.*, (10; 11) onde ele avalia o comportamento da amostra com o acréscimo da temperatura em comprimidos de nifedipina, estes em diversos tempos de estocagem. Não obstante o uso da termogravimetria no controle de qualidade e

na caracterização de óleos vegetais (12), do petróleo (9; 13) e de seus derivados, de cerâmicas (9) e catalizadores (9; 14), dentre muitos outros campos. Com isso podemos vislumbrar as potencialidades da técnica.

Entretanto o foco principal deste trabalho é o uso da termogravimetria na determinação do resíduo de carbono durante o processo de volatilização e/ou pirólise do biodiesel. Esse teste visa à predição da formação de material carbonáceo durante o processo de volatilização/pirólise durante a queima do combustível dentro da câmara de combustão do motor. O método padrão preconizado pela ANP de acordo com sua resolução (5) respectiva é a norma ASTM D4530, que enuncia o seguinte:

“Este método cobre a determinação da quantidade de resíduo de carbono formado após a evaporação e/ou pirólise de materiais a base de petróleo sob certas condições, com o intuito de prover algumas indicações sobre a tendência de formação relativa de coque desse tipo de material.” (15)  
(Tradução do autor)

Temos como necessidade o desenvolvimento de técnicas mais sensíveis, econômicas tanto no ponto de vista financeiro quanto no aspecto ambiental, ou seja, utilizando menos substâncias tóxicas ou gerando-as em menor proporção, recorrendo a técnicas que não necessitam de diversas etapas de processamento dentre outros fatores significantes para a redução de custos, materiais e energia.

Com esse pensamento é necessário substituir as técnicas utilizadas para o controle de qualidade do biodiesel que são em sua maioria as mesmas normas técnicas empregadas aos produtos de petróleo, mesmo que o biodiesel possua algumas características próximas ao diesel, ele tem natureza distinta do diesel. O que inviabiliza alguns testes de qualidade para o biodiesel. Outro aspecto importante é o desenvolvimento de normas específicas para o biodiesel Brasileiro, pois, para cada oleaginosa utilizada na fabricação do biodiesel é obtido um produto com características distintas. Assumindo estas distinções podemos afirmar que o biodiesel Brasileiro terá parâmetros de qualidade diferenciados se comparado com o biodiesel alemão.

O teste de micro resíduo de carbono da forma que está sendo executado hoje no Brasil, apresenta resultados não satisfatórios. Existem diversas arestas entre a metodologia padrão e a legislação vigente no país. Devido a essas

arestas, se torna complicado aplicar uma metodologia realmente satisfatória para esse parâmetro de qualidade. Com isso a busca de metodologias alternativas que contemplem tanto os parâmetros técnicos quanto legais é uma constante, deste modo a termogravimetria se apresenta como alternativa para análise de biodiesel, devido a suas características, tais como sensibilidade e precisão.

Além destes fatores, a termogravimetria apresenta um ambiente de análise controlado, onde é possível variar com segurança diversos parâmetros tais como a razão de aquecimento e a vazão de gás de purga, podendo assim melhorar o desempenho do método.

Assim como especificado na norma técnica, ela é válida para produtos de petróleo e seus derivados, temos que o biodiesel como definido na sessão 1.2 não pertence a essa classe de produtos. Embora essa norma seja viável para avaliação do resíduo de carbono inferior a 0,10 % (m/m) é necessário realizar uma destilação de 90 % (v/v) e executar o ensaio com os 10 % (v/v) residuais. Assim sendo a norma técnica deve ser avaliada perante sua precisão e exatidão durante o processo de medida das amostras e de sua viabilidade de execução, tanto técnica como legal, ou seja, seguindo as diretrizes regulamentadas pelos organismos responsáveis, neste caso as resoluções da ANP, para este caso em específico a resolução ANP nº 14 de 11 de Abril de 2012 (5).

## **2. OBJETIVOS**

- I. Avaliar as diferentes metodologias citadas na norma (ASTM D4530), utilizando-as para a análise de resíduo de carbono em biodiesel;
- II. Desenvolver uma metodologia alternativa para a análise de resíduo de carbono em biodiesel, utilizando a termogravimetria;
- III. Avaliar os resultados de termogravimetria na análise de resíduo de carbono em biodiesel, utilizando gerador de gás (nitrogênio) e comparar esses resultados com os obtidos com cilindro de gás comprimido;
- IV. Comparar e avaliar estatisticamente os resultados obtidos tanto com as diferentes metodologias citadas na norma (ASTM D4530) com as metodologias alternativas, Termogravimetria utilizando gerador de gás e cilindro de gás comprimido.

### 3. REVISÃO

#### 3.1. Biodiesel

A priori o programa nacional de produção e uso de biodiesel, foi lançado para incentivar a agricultura familiar (16) do nordeste brasileiro tendo como foco principal o óleo da mamona, infelizmente ou por sorte o programa brasileiro de biodiesel não utiliza o óleo da mamona, porque este é rico em ácido ricinoléico (ácido 12 - hidroxí-9-cis-octadecenóico, Figura 3.1.1.1), sendo este, um ácido graxo não muito próprio para a fabricação de biodiesel devido a hidroxila (-OH) situada no carbono 12 contado a partir da carboxila, essa hidroxila aumenta em muito o valor de viscosidade do biodiesel deixando ele não conforme para a venda, entretanto o óleo da mamona, ou o ácido ricinoléico, possui um alto valor comercial, este sendo bem superior ao da soja, desta forma utiliza-se majoritariamente o óleo de soja (17), sebo bovino, óleo de palma e algodão. Contudo hoje o biodiesel brasileiro é constituído em sua maioria por soja (17) e sebo, sendo que essas duas matérias primas são oriundas de grandes produtores/pecuaristas situados em sua maioria no centro-sul do país (17).

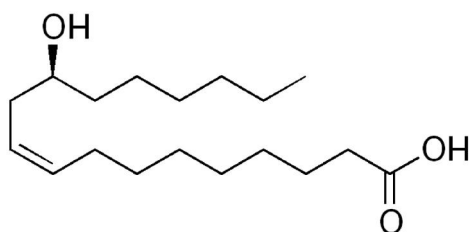


Figura 3.1.1 - Ácido Ricinoléico

Como o programa brasileiro de biodiesel tem mudado com o tempo e desde 2004 em seu lançamento até hoje, 8 anos depois podemos verificar o quanto ele se modificou e o quanto mais brasileiro ele tem se tornado. Todavia este foi apenas um artifício para demonstrar o quanto o programa do biodiesel mudou e o quanto ele ainda necessita mudar. O biodiesel tem como característica marcante ser produzido por uma oleaginosa específica da região (15), porém ainda as regras que caracterizam o biodiesel são próprias de caracterização de produtos derivados do petróleo (5), mesmo que o biodiesel tenha o intuito de ser constituído por substância com tamanho médio de cadeia carbônica de 16 a 22 constituintes para apresentar característica próximas ao diesel ele possui característica totalmente distintas, as quais não podem ser bem mensurados por técnicas específicas de produtos de petróleo.

É claro que determinadas metodologias vão ser as mesmas, pois medir a condutividade, ou pH de uma substância sempre vão ser da mesma forma de um modo geral. Porém outras metodologias as quais os resultados são muito distintos dos esperados para o diesel devem ser substituídas por metodologias específicas para o produto nacional.

Outro ponto importante é que as regras ou limites estabelecidos por meio de Lei ou resolução devem atender as necessidades brasileiras, pois definir tais limites baseados em legislações internacionais é subjugar o programa brasileiro de biodiesel, e principalmente a capacidade técnica-científica dos pesquisadores brasileiros.

### **3.2. Micro Resíduo de carbono**

A resolução ANP (RANP) nº 14 de 11 de Abril de 2012, em sua nota de número 4, explicita que a medida de resíduo de carbono deve ser realizada em 100 % da amostra (5). Dentro da hierarquia das normas legais a RANP prevalece sobre a norma técnica estabelecida pela própria ANP, sendo que a RANP determina que para os testes no Brasil de resíduo de carbono (método micro) em biodiesel devem ser realizados sem destilação, indo contra o especificado na norma técnica (ASTM D4530).



O biodiesel não possui em grande quantidade substâncias as quais demonstram tendência à formação de produtos carbonáceos, ou que possam causar erros de medida. Em contra partida já nos produtos de petróleo existem esse tipo de substâncias e essas são citadas no texto da norma como por exemplo, os alquil nitratos, amil nitratos, hexil nitratos, ou octil nitratos. (15; 18)

Devido o baixo quantitativo de materiais que indiquem essa tendência durante o processo de evaporação e/ou pirólise do combustível os biodieseis possuem valores de resíduo de carbono abaixo do valor de 0,10 % (m/m), o que pela norma (ASTM D4530) necessitaria de uma destilação para haver concentração do material que pudesse mostrar a tendência de formação de coque, isso é feito coletando os 10 % residuais da destilação, e com esses 10% residuais efetuando a medida do resíduo de carbono (15).

Deste modo o centro da questão é que a norma técnica escolhida para aferição do resíduo é restrita pela RANP. Ainda que fosse preterido o uso da norma técnica existe um complicador para que ela seja realizada, sendo necessário um aparato especial para efetuar a destilação do produto, e que para tal demanda necessitaria de sistema de destilação a pressão reduzida, isso porque se destilado normalmente pode ocorrer decomposição do produto durante a destilação. (19)

Além desta limitação técnica, a norma ASTM D4530 apresenta alguns pontos críticos. Primeiramente a técnica em si, é uma gravimetria básica, na qual ocorrem diversas pesagens, e com cada pesagem há o incremento de erros de natureza aleatória e até mesmo sistemática, o somatório de erros ao final é elevado. A preparação do método é laboriosa e demorada. E por fim, o método não reutiliza o porta amostra e utiliza um quantitativo de amostra elevado.

### **3.3. Termogravimetria**

Como ilustrado por WENDLAND, W.Wm. (1986) (9), em seu livro, a termogravimetria é uma técnica quantitativa por natureza no que se diz respeito à medida de variação da massa, porém é uma técnica qualitativa quando relacionada à temperatura na qual ocorreu a variação de massa, isso é devido

a fatores técnicos (instrumentais) e dependentes da amostra (natureza da mesma), ele também explicita os diversos campos de aplicação da técnica tais como: metalurgia, tintas, cerâmicas, polímeros, petroquímicos, mineralogia, química orgânica e inorgânica, bioquímica, geoquímica dentre outros.

O uso da termogravimetria na análise de produtos de petróleo e seus derivados já é bem conhecida, temos como exemplo o trabalho de GONÇALVES, M. L. A. et al (2005) (20) onde é avaliado o resíduo de carbono por termogravimetria contra o resíduo de carbono pelo método Ramsbottom (18) da fração residual por destilação atmosférica e com pressão reduzida de petróleo cru, do resíduo industrial de desasfaltação, frações médias da destilação do óleo decantado e a fração pesada do gás óleo. Onde é verificado um alto coeficiente de correlação linear entre a técnica de termogravimetria e a norma técnica em questão.

Um aspecto importante a salientar é que até mesmo na ASTM D4530 em sua primeira nota diz que: “[...] onde foi demonstrado que a termogravimetria é outra técnica aplicável [...]” (15) (tradução do autor) para produtos de petróleo, sendo que as condições devem ser responsabilidade do analista para que se obtenham o mesmo resultado.

Dessa forma o uso da termogravimetria para medição do resíduo de carbono em materiais derivados do petróleo, não é uma inovação técnica, haja vista que a técnica está bem estabelecida para tal. Porém o grande empecilho técnico do biodiesel, para a averiguação do resíduo de carbono reside em sua natureza, ou em outras palavras na sua composição química.

Um importante ponto é observado na RANP nº 14 de 11 de Abril de 2012, nota-se que poucas normas técnicas que são específicas para o biodiesel. Em um país como o Brasil, um dos maiores produtores de biodiesel no mundo e o país com uma das maiores variedade de oleaginosas possíveis de produzir biodiesel deveriam possuir normas técnicas específicas para esse produto. Devido a sua grande disparidade natural com o diesel é necessário promover estudos para a substituição de tais normas, que são específicas para o petróleo e seus derivados.

Mesmo não possuindo um acervo específico de normas técnicas para o biodiesel, o Brasil possui diversos artigos científicos os quais explanam diversos aspectos do biodiesel fabricado com diferentes oleaginosas, por

exemplo, *Gossypium hirsutum* L. (Algodão) (21), *Jatropha curcas* L. (Pinhão Manso) (22), *Crambe abyssina* (Crambe) (23), *Moringa oleifera* Lam. (Moringa) (24) entre diversas outras.

Em comparação com a norma padrão a termogravimetria possuiu o porta amostra (cadinho) reutilizável, o processo de análise é rápido (depende da razão de aquecimento, porém neste trabalho o tempo de análise é de seis minutos), com uma única pesagem reduzindo a quantidade de fontes de erros aleatórios ou sistemáticos, utiliza um pequeno quantitativo de amostra. Tem como desvantagem perante o método padrão, a capacidade de efetuar somente uma amostra por vez e o custo de aquisição do equipamento.

### **3.3.1. Cadinhos**

Na maior parte dos trabalhos que utilizam métodos térmicos, às vezes, esse componente passa despercebido na escolha do analista, que a faz normalmente utilizando escolhas padrões, ou metodologias bem conhecidas por ele.

A literatura nos traz algumas precauções que devemos tomar ao escolher um cadinho devido à formação de adutos de reações em estado sólido em altas temperaturas. Um exemplo clássico disso são os compostos que quando aquecidos são reduzidos a enxofre elementar. Essa combinação de enxofre com altas temperaturas é fatal para cadinhos de platina os quais são danificados irreparavelmente por esse tipo de substância (25).

Esse tipo de informação é tabelada em livros especializados (25) e todo o analista ou usuário da técnica pode se informar de que tipo de substância pode danar um tipo de cadinho. Entretanto certos detalhes de menor relevância, para alguns trabalhos, são essenciais para este trabalho.

Certos tipos de interações e efeitos, muito conhecidos até mesmos por muitos estudantes do ensino médio, são altamente relevantes na hora de se decidir qual cadinho utilizar. Por exemplo, as interações fracas, ou interações de Vander-Halls e efeitos como capilaridade, polaridade e até expansão térmica (26).

Existem diversos trabalhos os quais caracterizam o biodiesel (27), determinam cinética de degradação (28; 29), a origem do biodiesel através da

termogravimetria e na maioria destes trabalhos utilizam-se cadinhos de  $\alpha$ -alumina, que é um excelente material, é inerte, termicamente estável, resistente, durável e etc..

Porém devemos lembrar que a alumina apresenta caráter apolar, o mesmo do biodiesel, dessa forma por afinidade de polaridade e devido a interações fracas e também devido a sua tensão superficial o biodiesel acaba por interagir com as paredes do cadinho ascendendo-as, e somando a este fenômeno o aquecimento que favorece a expansão do biodiesel o que ao final leva o transbordamento do cadinho, fazendo que a análise seja inviabilizada, pois em nosso caso específico o que desejamos é que amostra fique dentro do cadinho e deixe no fim da análise somente o seu resíduo carbonáceo. Se houver esse transbordamento a concentração de resíduo de carbono ao final da análise não será representativa ao todo da amostra, isso porque parte desta seria perdida durante o processo.

### **3.3.2. Razão de Aquecimento**

Um dos aspectos determinantes da velocidade da análise é a razão de aquecimento. Porém a escolha da melhor razão de aquecimento é uma demanda complicada. Na literatura (7; 9) existem diversos exemplos nos quais o aumento ou diminuição da razão de aquecimento alteram o perfil da curva TG. Essa alteração pode ser ocasionada por diversos fatores tais como a granulometria da amostra, forma de empacotamento no cadinho ou até mesmo a própria natureza da amostra.

Um exemplo mais comum na maioria dos casos é uma translação do ponto de máximo de uma decomposição (esse ponto de máximo é normalmente obtido pela 1ª derivada da curva termogravimétrica, conhecida também DTG) para uma temperatura mais elevada. Este fenômeno ocorre devido ao efeito de transmissão de calor do meio (conjunto forno e cadinho) para a amostra, de uma maneira mais simplificada, quando se aumenta a velocidade de aquecimento, normalmente este ponto de máximo é deslocado para a direita, o que significa um aumento de temperatura desse ponto.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. Métodos**

Para a análise de resíduo de carbono utilizou-se 4 (quatro) metodologias, sendo elas: o método padrão variando o tamanho do frasco, grande (15 mL) e pequeno (2 mL) [Vide Tabela 1, ASTM D4530 (15)], a metodologia com a destilação [ASTM D4530 (15) e D1160-06 (19)] e por fim a termogravimetria.

Este trabalho foi realizado através da parceria entre o LAMES/UFG e o CTP/ANP, sendo este responsável pelo fornecimento das amostras e a realização dos ensaios realizados em frascos grandes e com destilação, os demais foram realizados no LAMES/UFG.

#### **4.1.1. Micro Resíduo de Carbono frasco pequeno**

O teste de resíduo de carbono, teste micro, utilizando FP foi desempenhado no equipamento ACR-M3 fabricado pela Tanaka Scientific Limited, este teste efetuado no Laboratório de Métodos de Extração e Separação (LAMES).

Para execução deste método, primeiramente, foram calcinados 60 (sessenta) FP, esta calcinação ocorreu na mufla f3000. Para isto todos os FP foram acondicionados em uma placa de petri de borossilicato, onde todos os frascos ficassem na posição horizontal (de pé) com seu orifício posicionado

para cima. Após o posicionamento dos frascos, estes foram inseridos na mufla, a qual obedeceu a seguinte programação.

Uma dinâmica de 25 °C a 120 °C com razão de aquecimento de 30 °C.min<sup>-1</sup>, a 120 °C houve uma isoterma de 60 min., em seguida uma dinâmica até 500 °C com razão de aquecimento de 30 °C.min<sup>-1</sup> e por fim uma isoterma a 500 °C por mais 60 min. Ao final da programação, deixou-se a mufla esfriar naturalmente com sua porta fechada, até atingir a temperatura ambiente.

Após a calcinação dos FP estes foram reservados em dessecador, previamente separado e preparado. Os FP foram removidos do dessecador com auxílio de pinça de ponta romba em blocos de 12 (doze) e acondicionados no carrossel do equipamento de micro resíduo de carbono. Estes frascos foram pesados e uma balança analítica AG285 com resolução de 0,0001 g, e sua massa ( $M_i$ ) anotada.

Com a pesagem do frasco vazio, seleciona-se a amostra, agita à amostra em movimentos semicirculares de 180° para baixo e para cima em um total de 10 (dez) repetições, para sua adequada homogeneização. Com uma pipeta de faixa de trabalho de 500-5000 µL, seleciona-se a faixa de 1750 µL, o que descontado o biodiesel que fica retido na ponteira equivale a uma massa de aproximadamente 1,5 g de amostra.

Para a remoção da amostra do frasco com a auxílio da pipeta é altamente recomendado não efetuar mais de uma única coleta com cada ponteira, mesmo para as replicatas. Devido à natureza pouco polar do biodiesel este é fortemente atraído pelas paredes das ponteiras (polipropileno) onde ele sobe por capilaridade e forças de atração fracas do tipo Wander Walls (26), com isso o biodiesel ascende até o mecanismo da pipeta danificando-a e inviabilizando a repetibilidade da massa de amostra nas réplicas.

Com a transferência da amostra efetuada de maneira correta, remove-se a ponteira do frasco contentor e com um papel macio e altamente absorvente (papel higiênico atende estas exigências) realiza-se uma única e rápida limpeza na ponteira, de maneira descendente (do topo da ponteira para a ponta), com cuidado para não remover a ponteira. Para a inserção da amostra é recomendado a inserção da mesma no centro do frasco. Com a devida transferência da amostra para o frasco, esta é pesada e sua massa total do conjunto anotada ( $M_a$ ). Este processo é repetido para as amostras

subsequentes e os frascos são colocados no carrossel. Para a identificação dos frascos o carrossel do equipamento tem suas posições demarcadas com números, as quais facilitam o processo de identificação das amostras.

Ao término da pesagem das amostras, liga-se o equipamento, verifica-se a pressão de entrada do N<sub>2</sub> que para este equipamento deve estar entre 0,1 e 0,15 MPa. Aciona-se a tecla start, esta primeira etapa há uma vazão de N<sub>2</sub> de 600 mL.min<sup>-1</sup> a qual permanece por 10 min. até o equipamento alcançar uma temperatura de 100 °C. Quando terminar estes 10 minutos iniciais deve-se remover a tampa do forno e inserir o carrossel com as amostras devidamente pesadas e posicionadas, rapidamente retornar a tampa do forno. A programação do equipamento segue de acordo com a Tabela 4.1.1.1.

**Tabela 4.1.1 - Programação do Equipamento ACR-M3 para a análise de Micro resíduo de Carbono (ASTM D4530)**

| <b>Temperatura Inicial (°C)</b> | <b>Temperatura Final (°C)</b> | <b>Razão de Aquecimento (°C.min<sup>-1</sup>)</b> | <b>Tempo do segmento (min)</b> | <b>Fluxo de N<sub>2</sub> (mL.min<sup>-1</sup>)</b> |
|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------|
| ~25                             | 100                           | 7,50                                              | 10                             | 600                                                 |
| 100                             | 375                           | 13,75                                             | 20                             | 150                                                 |
| 375                             | 460                           | 9,44                                              | 09                             | 150                                                 |
| 460                             | 490                           | 6,00                                              | 05                             | 150                                                 |
| 490                             | 500                           | 3,33                                              | 03                             | 150                                                 |
| 500                             | 500                           | 0,00                                              | 15                             | 150                                                 |
| 500                             | ~240                          | -6,45                                             | 40                             | 600                                                 |

Fonte: Micro Carbon Residuo Tester – Instruction Manual. (30)

Após o último segmento retira-se o carrossel do equipamento e coloca-o dentro do dessecador até atingir a temperatura ambiente. Atingindo em seguida essa temperatura, são conduzidas os FP para pesagem e anota-se o massa do conjunto obtida (M<sub>f</sub>). Com todos os valores de M<sub>i</sub>, M<sub>a</sub> e M<sub>f</sub>, calcula-se o resíduo de carbono de acordo com a seguinte Equação 1.

$$RC_{12}(\%) = \left( \frac{M_f - M_i}{M_a} \right) \times 100$$

**Equação 1 – Cálculo do resíduo de carbono.**

#### **4.1.2. Micro Resíduo de Carbono frasco grande**

Com o intuito de minimizar o erro devido à pequena massa final obtida no método utilizando o FP, decidiu-se utilizar então os FG para operar com uma maior massa de amostra de  $5,0 \pm 1,0$  g, e assim gerar uma quantidade de resíduo superior.

Observa-se tanto na norma padrão quanto na legislação vigente, a ausência de definição de qual método utilizar para a determinação de resíduo de carbono em biodiesel, logo o uso do FP ou FG fica a critério do analista.

Os ensaios de micro resíduo de carbono em FG foram realizados pelo CPT/ANP localizado em Brasília-DF, de acordo com a seguinte metodologia. Os FG (15 mL) foram lavados com água e detergente, sendo enxaguados com água destilada e posterior lavagem com acetona. Após o término da limpeza foram acondicionados em estufa ( $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) por uma hora. Após a secagem dos FG estes foram calcinados em mufla de acordo com o procedimento descrito no item 4.1.1.

Ao término do resfriamento dos FG, estes foram pesados, tiveram sua massa anotada ( $M_i$ ). Inseriu-se a amostra no FG e sua massa anotada ( $M_a$ ). Os FG foram acondicionados no carrossel do equipamento e o ensaio de Resíduo de Carbono se procedeu com uma programação similar a descrita na Tabela 4.1.1.1. Após a execução do ensaio pesou-se então os FG e anotou-se a massa ( $M_f$ ). O valor de resíduo de carbono é dado utilizando a Equação 1.

#### **4.1.3. Micro Resíduo de Carbono utilizando 10% residuais da destilação do biodiesel**

Para o método utilizando os 10% residuais da destilação, utilizou-se os FG, com o intuito de se obter um quantitativo de massa elevado e assim minimizar o erro de medida. Esse método foi realizado no CPT/ANP, situado em Brasília-DF.

Para a preparação dos FG a metodologia utilizada foi a mesma descrita no item 4.1.2.

A metodologia utilizada para o prepara da amostra foi a seguinte. Pesou-se cerca de 175,0 g de biodiesel, no balão de destilação de 200 mL. A



destilação do biodiesel ocorreu como se preconiza a norma ASTM D1160 (19) e sua programação foi a seguinte, temperatura inicial de 25 °C com razão de aquecimento de 9 °C.min<sup>-1</sup> até 150 °C, mudança da razão de aquecimento para 5 °C.min<sup>-1</sup> até se atingir 450 °C ou até completar 90 % da destilação, a pressão do sistema foi de 1,33 kPa. Tanto as temperaturas do condensador quanto do receptor foram de 60 ± 7,5 °C. Ao término da destilação, os 10% residuais eram transferidos para um frasco de vidro previamente limpo e seco, onde aguardaria a pesagem para os frascos de análise.

Para a análise de micro resíduo de carbono utilizou-se FG e sua programação está de acordo com a norma ASTM D4530 (15) e é similar a programação apresentada na tabela 4.1.1.1.

#### **4.1.4. Termogravimetria**

Para as análises das amostras foram estudadas 5 (cinco) razões de aquecimento, são elas de 10, 20, 30, 50 e 100 °C.min<sup>-1</sup>. Foi estudada também a utilização de cadinhos de platina e de α-alumina. Como a quantidade de massa é um dos fatores determinantes para a análise foram estudadas 6 (seis) diferentes massas para a análise de 20, 30, 40, 50, 75 e 80 mg.

Por fim estudou-se a vazão de gás de purga que passa sobre a amostra, foram testadas 5 (cinco) diferentes vazões de gás, 20, 40, 50, 60 e 100 mL.min<sup>-1</sup>. E qual o melhor tipo de alimentação se é por cilindro de gás comprimido ou se é por gerador.

Para a homogeneização destas amostras, foram efetuadas 10 (dez) inversões no sentido de cima para baixo, formando um semicírculo (180°). Consecutiva a estas inversões foram removidas alíquotas da amostra com auxílio de uma pipeta eletrônica da marca Linear e estas alíquotas foram devidamente inseridas em cadinhos devidamente limpos e tarados na balança do TGA.

## 4.2. Materiais e Equipamentos

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, por meio do seu Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT) forneceu todas as amostras, sendo elas, biodiesel (B100) contendo misturas aleatórias de biodiesel de soja e sebo bovino, tipo mais comum de biodiesel utilizado no Brasil, foram fornecidas um total de 20 (vinte) amostras, sem o conhecimento de qual valor percentual da mistura biodiesel de soja e sebo bovino.

Todas as amostras foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar, com batoque e tampa rosqueável em plástico. Para o transporte das mesmas entre o CPT-ANP, situado em Brasília-DF, até o laboratório localizado em Goiânia, as amostras foram acondicionadas em caixas de papelão com vermiculita para contenção de um possível vazamento.

As análises de micro resíduo de carbono utilizando frasco pequeno (FP) se utilizou o equipamento ACR-M3 da marca Tanaka Scientific Limited. As análises de micro resíduo de carbono utilizando frasco grande (FG) e o método com destilação (FGD) foram efetuadas pelo CPT-ANP, empregando o equipamento MCRT 160 da marca Alcor. A destilação a vácuo se procedeu no equipamento do modelo HDV 632 da marca Herzog. As análises termogravimétricas utilizaram o equipamento modelo TGA/SDTA851<sup>e</sup> da marca Mettler Toledo, sendo que sua microbalança com a resolução de 0,0001 mg ou 0,1 µg.

Para a aferição da massa dos frascos utilizou-se uma balança analítica AG285 da marca Mettler Toledo.

Todos os frascos estão de acordo com as especificações de diâmetro, altura e composição requeridos da ASTM D4530 (15). Tais frascos foram previamente calcinados em mufla modelo f3000 marca EDG Equipamentos, e reservados em um dessecador antecipadamente preparado para conserva-los. Para manuseio destes frascos foi utilizado pinça de pontas rombas manufatura em aço inoxidável e os EPIs necessários para manuseio de materiais quentes.

Para a transferência dos volumes das amostras empregou-se pipeta manual do modelo Eppendorf Research da marca Eppendorf com faixa de trabalho de 500 µL até 5000 µL e também a pipeta eletrônica do modelo 10-

200 da marca Linear com faixa de trabalho de 10  $\mu\text{L}$  a 200  $\mu\text{L}$ . Todas as ponteiros utilizadas foram manufaturadas em polipropileno.

As análises termogravimétricas utilizaram cadinhos de platina de 140  $\mu\text{L}$  e cadinhos  $\alpha$ -alumina de 140 e 900  $\mu\text{L}$ . Para a limpeza dos cadinhos utilizou-se maçarico do modelo Hobby MP99 marca Orca, que utiliza butano como gás. Para a manipulação destes cadinhos empregou uma pinça tenaz com ponta de platina.

Para a realização das análises termogravimétricas foi obedecido o tempo mínimo de estabilização do equipamento que é de 6 horas, indicado pelo fabricante (31). Esse procedimento visa o aquecimento dos componentes eletrônicos e a estabilização da balança, com a finalidade de se obter medidas precisas e sensíveis.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1. Micro resíduo de carbono**

#### **5.1.1. Micro resíduo de carbono frasco pequeno.**

A priori sobre o teste de micro resíduo de carbono é necessário salientar alguns pontos antes de discutirmos quaisquer aspectos técnicos ou estatísticos. Primeiramente o teste de micro resíduo de carbono como citado na sessão 1.4 trata de uma metodologia na qual visa a previsão de uma tendência de formação de resíduo de carbono após a etapa de volatilização e/ou pirólise de combustível ou substância em questão.

Colocando sobre o foco, é fato que este método é apropriado para os produtos de petróleo, no qual não compreende a substância denominada biodiesel descrita e definida na sessão 1.2, com isso é plausível e até compreensível entender a limitação da técnica perante tal demanda.

Em outra mão possuímos a resolução ANP de nº 14 de 11 de Abril de 2012 (5) na qual deixa estabelecida em sua nota de nº 4 (quatro) que todo e qualquer teste para aferição do resíduo de carbono em biodiesel deve ser efetuada utilizando 100 % da amostra, ou seja, a amostra não pode ser fracionada, concentrada (destilação) ou diluída.

Com isso a ANP restringe a utilização do método e também vai de confronto com o estabelecido na norma ASTM D4530, a qual explicita nos itens 1.3, 1.4.1.1 e 9 (15), que amostras que podem ou apresentam resíduo de carbono  $<0,1$  % (m/m) deve ser realizada a destilação desta amostra até o

ponto de 90 % recuperado , e realizar o ensaio com os 10 % residuais da destilação.

Como o Brasil é um país soberano, e seguindo a hierarquia legal a qual favorece e designa a RANP como responsável e com autonomia legal para legislar sobre o que compreende o petróleo, gás natural e biocombustíveis. Fica a critério de seu corpo técnico acatar ou não determinadas sugestões da norma a qual passa ter carácter secundário no plano legal.

Outro ponto que merece nossa atenção que é o uso ou do frasco pequeno ou do frasco grande. A resolução de nº 14 de 11 de Abril de 2012 (5) não explicita qual frasco deve ser utilizado, deixando a interpretação da norma a critério do analista, o qual deve recorrer ao item 6.2 (15), mais detalhes nos itens 5.1.2 e 5.3 deste trabalho, e escolher qual frasco irá utilizar.

Além das limitações legais as quais restringem a técnica, existe também a limitação de aparelhagem. A técnica em si não é muito diferente de um gravimetria clássica ensinada em qualquer curso de graduação de química. E devido a esta simplicidade técnica, essencial para a implementação da mesma em testes rotineiros.

Como na gravimetria, o resíduo de carbono tem sua incerteza originada na incerteza da balança, assim sendo, quão menos precisa for a balança maior o erro da medida.

Para a análise de resíduo de carbono, se utiliza uma balança semi-analítica com resolução de 0,0001 g. E como a qualidade da balança é um fator determinante para o resultado da análise, este deve ser submetida a calibrações e ajustes periódicos com finalidade de se manter a qualidade dos resultados.

Toda via, as boas práticas de laboratório podem melhorar a qualidade dos resultados, assim, o uso de materiais que auxiliem a execução do ensaio como, por exemplo, o uso de tenazes e luvas, podem minimizar os erros da análise. Porém a análise de resíduo de carbono como também a gravimetria clássica podem ser afetadas por incertezas oriundas de fontes externas, com isso é mandatório as boas práticas laboratoriais durante a análise.

Abaixo segue a Tabela 5.1.1.1 na qual é contemplada todas estas pesagens além do valor médio para cada amostra, como descrito no item 4.1.1 as análises foram realizadas em triplicata, o desvio padrão e a incerteza da

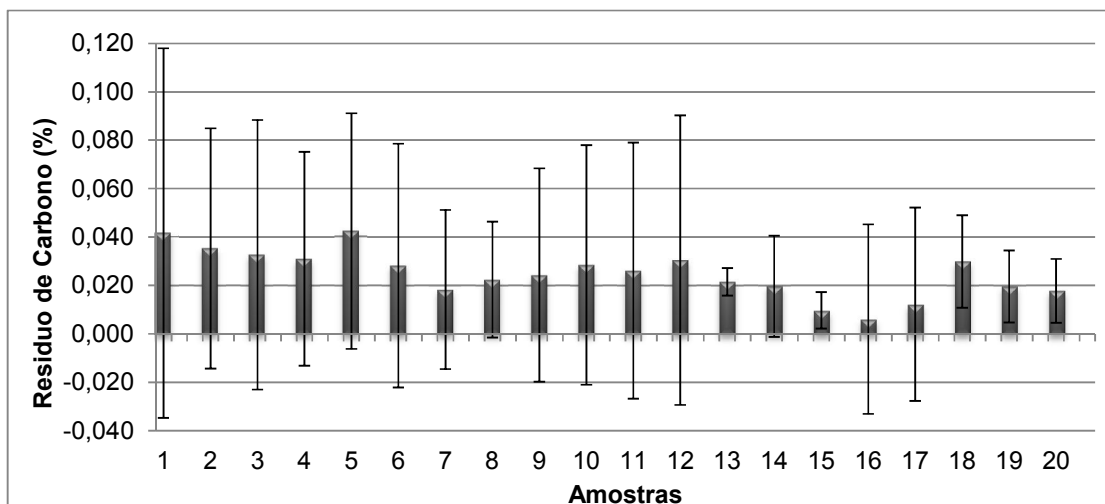
medida de acordo com o método de t-student com uma confiança de 95%, que serão detalhados no item 5.3.

**Tabela 5.1.1 - Resultado da análise de Micro Resíduo de Carbono em frasco pequeno**

| Amostras | ASTM D4530 – FP |        |        |         |           |        |           |
|----------|-----------------|--------|--------|---------|-----------|--------|-----------|
|          | Mi (g)          | Ma (g) | Mf (g) | Res (%) | Média (%) | SD     | Incerteza |
| 1.1      | 2,9652          | 1,1976 | 2,9654 | 0,017   | 0,042     | 0,0307 | 0,076     |
| 1.2      | 2,9736          | 1,8633 | 2,9742 | 0,032   |           |        |           |
| 1.3      | 2,9168          | 1,4484 | 2,9179 | 0,076   |           |        |           |
| 2.1      | 2,9600          | 1,8886 | 2,9604 | 0,021   | 0,035     | 0,0200 | 0,050     |
| 2.2      | 2,9351          | 1,8781 | 2,9356 | 0,027   |           |        |           |
| 2.3      | 2,9366          | 1,5468 | 2,9375 | 0,058   |           |        |           |
| 3.1      | 2,9196          | 1,7697 | 2,9200 | 0,023   | 0,033     | 0,0224 | 0,056     |
| 3.2      | 2,9613          | 1,7567 | 2,9616 | 0,017   |           |        |           |
| 3.3      | 2,9805          | 1,5410 | 2,9814 | 0,058   |           |        |           |
| 4.1      | 2,9386          | 1,5976 | 2,9389 | 0,019   | 0,031     | 0,0178 | 0,044     |
| 4.2      | 2,9590          | 1,7549 | 2,9594 | 0,023   |           |        |           |
| 4.3      | 2,9299          | 1,5550 | 2,9307 | 0,051   |           |        |           |
| 5.1      | 2,9260          | 1,7654 | 2,9265 | 0,028   | 0,042     | 0,0196 | 0,049     |
| 5.2      | 2,9706          | 1,7603 | 2,9712 | 0,034   |           |        |           |
| 5.3      | 2,9327          | 1,5437 | 2,9337 | 0,065   |           |        |           |
| 6.1      | 2,9956          | 1,7681 | 2,9958 | 0,011   | 0,028     | 0,0202 | 0,050     |
| 6.2      | 2,9449          | 1,7658 | 2,9453 | 0,023   |           |        |           |
| 6.3      | 2,9486          | 1,5794 | 2,9494 | 0,051   |           |        |           |
| 7.1      | 2,9327          | 1,7494 | 2,9328 | 0,006   | 0,018     | 0,0132 | 0,033     |
| 7.2      | 2,9652          | 1,7591 | 2,9655 | 0,017   |           |        |           |
| 7.3      | 2,9848          | 1,5572 | 2,9853 | 0,032   |           |        |           |
| 8.1      | 2,9367          | 1,7438 | 2,9371 | 0,023   | 0,022     | 0,0096 | 0,024     |
| 8.2      | 2,9906          | 1,5939 | 2,9908 | 0,013   |           |        |           |
| 8.3      | 2,9505          | 1,5731 | 2,951  | 0,032   |           |        |           |
| 9.1      | 2,9921          | 1,7636 | 2,9923 | 0,011   | 0,024     | 0,0178 | 0,044     |
| 9.2      | 2,9476          | 1,7619 | 2,9479 | 0,017   |           |        |           |
| 9.3      | 2,9891          | 1,5719 | 2,9898 | 0,045   |           |        |           |
| 10.1     | 2,9232          | 1,7612 | 2,9235 | 0,017   | 0,028     | 0,0199 | 0,050     |
| 10.2     | 2,9375          | 1,7724 | 2,9378 | 0,017   |           |        |           |
| 10.3     | 2,9456          | 1,5536 | 2,9464 | 0,051   |           |        |           |
| 11.1     | 2,9750          | 1,7897 | 2,9753 | 0,017   | 0,026     | 0,0213 | 0,053     |
| 11.2     | 2,9611          | 1,7898 | 2,9613 | 0,011   |           |        |           |
| 11.3     | 2,9337          | 1,5823 | 2,9345 | 0,051   |           |        |           |
| 12.1     | 2,9344          | 1,7660 | 2,9348 | 0,023   | 0,030     | 0,0241 | 0,060     |
| 12.2     | 2,9898          | 1,7738 | 2,9900 | 0,011   |           |        |           |
| 12.3     | 2,9669          | 1,5654 | 2,9678 | 0,057   |           |        |           |

|             |        |        |        |        |       |        |       |
|-------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|
| <b>13.1</b> | 2,9862 | 1,7513 | 2,9866 | 0,023  | 0,022 | 0,0023 | 0,006 |
| <b>13.2</b> | 2,9379 | 1,7509 | 2,9383 | 0,023  |       |        |       |
| <b>13.3</b> | 2,9410 | 1,5933 | 2,9413 | 0,019  |       |        |       |
| <b>14.1</b> | 2,9232 | 1,7465 | 2,9235 | 0,017  | 0,020 | 0,0084 | 0,021 |
| <b>14.2</b> | 2,9464 | 1,7251 | 2,9469 | 0,029  |       |        |       |
| <b>14.3</b> | 2,9259 | 1,5779 | 2,9261 | 0,013  |       |        |       |
| <b>15.1</b> | 2,9427 | 1,7520 | 2,9429 | 0,011  | 0,010 | 0,0030 | 0,007 |
| <b>15.2</b> | 2,9739 | 1,7287 | 2,9741 | 0,012  |       |        |       |
| <b>15.3</b> | 2,9568 | 1,5926 | 2,9569 | 0,006  |       |        |       |
| <b>16.1</b> | 2,9540 | 1,7062 | 2,9543 | 0,018  | 0,006 | 0,0158 | 0,039 |
| <b>16.2</b> | 2,9681 | 1,6879 | 2,9679 | -0,012 |       |        |       |
| <b>16.3</b> | 2,9516 | 1,5793 | 2,9518 | 0,013  |       |        |       |
| <b>17.1</b> | 2,9585 | 1,7500 | 2,9588 | 0,017  | 0,012 | 0,0161 | 0,040 |
| <b>17.2</b> | 2,9545 | 1,7533 | 2,9544 | -0,006 |       |        |       |
| <b>17.3</b> | 2,9446 | 1,5778 | 2,945  | 0,025  |       |        |       |
| <b>18.1</b> | 2,9070 | 1,7476 | 2,9074 | 0,023  | 0,030 | 0,0077 | 0,019 |
| <b>18.2</b> | 2,9399 | 1,7392 | 2,9404 | 0,029  |       |        |       |
| <b>18.3</b> | 2,9603 | 1,5751 | 2,9609 | 0,038  |       |        |       |
| <b>19.1</b> | 2,9489 | 1,7420 | 2,9493 | 0,023  | 0,020 | 0,0060 | 0,015 |
| <b>19.2</b> | 3,0020 | 1,7322 | 3,0024 | 0,023  |       |        |       |
| <b>19.3</b> | 2,9781 | 1,5771 | 2,9783 | 0,013  |       |        |       |
| <b>20.1</b> | 2,9732 | 1,7171 | 2,9735 | 0,017  | 0,018 | 0,0053 | 0,013 |
| <b>20.2</b> | 2,9423 | 1,7187 | 2,9427 | 0,023  |       |        |       |
| <b>20.3</b> | 2,9085 | 1,5774 | 2,9087 | 0,013  |       |        |       |

Em sequência a Figura 5.1.1.1 que é a representação gráfica dos resultados expressos na Tabela 5.1.1.1 em forma de gráfico de colunas verticais.



**Figura 5.1.1 - Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono em frasco pequeno. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas da medida.**

Como verificamos na Figura 5.1.1.1 a incerteza da medida é significativa e afeta drasticamente a interpretação do resultado da análise do micro resíduo de carbono em biodiesel, aceitando que este erro é de origem única e exclusivamente de erros do tipo sistemático e aleatório devido as pesagens fica claro que existe um problema sério com a metodologia aplicada. Isso será discutido com mais rigor no item 5.3.

A única conclusão possível com estes dados em mãos é dizer que o teste de micro resíduo de carbono utilizando frasco pequeno é inconclusivo, e como demonstrado na Figura 5.1.1.1 é possível aprovar biodieseis com teor de resíduo de carbono de mais de 2X (duas vezes) maior que o permitido por lei.

### **5.1.2. Micro resíduo de carbono frasco grande.**

Continuando a problemática legal levantada na sessão 5.1.1, a ANP não determina em qual tipo de frasco deve ser efetuada a análise de micro resíduo de carbono. Contudo a norma deixa a sugestão em seu item 6.2 (15) que é recomendado o uso de frascos grandes (15 mL), pois assim uma diferença de massa mais apreciável pode ser obtida.



Continuando a discussão do item 6.2 (15) da norma ASTM, nele fica explícito que os limites de precisão foram estabelecidos para frascos pequenos (2 mL) e com resíduos entre 0,3 e 26 % (m/m) e que não foi realizado este estudo para frascos grandes. Com isso é esperado uma melhora no desempenho do método. Desta forma abaixo segue a Tabela 5.1.2.1 que expressa os resultados da análise de micro resíduo de carbono em frasco grande.

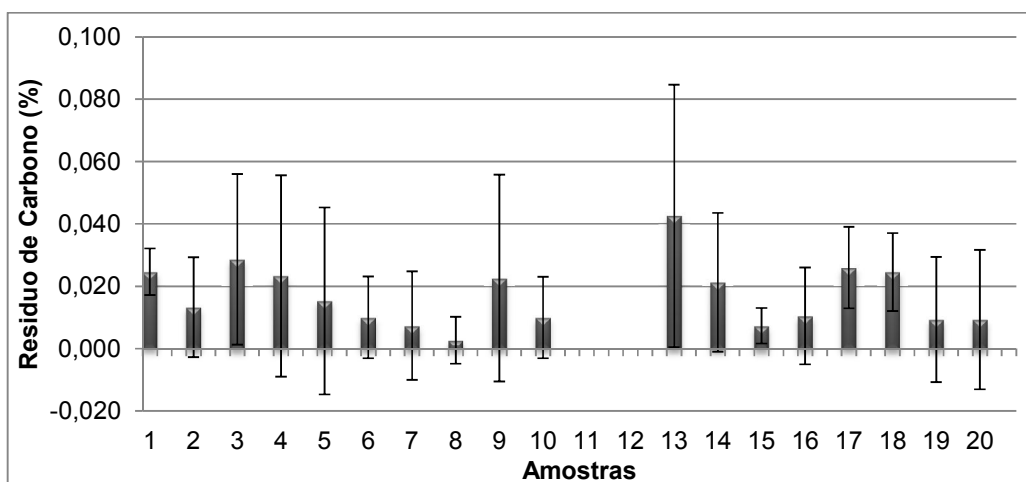
**Tabela 5.1.2 - Resultado da análise de Micro Resíduo de Carbono em frasco grande**

| Amostras | ASTM D4530 – FG |           |        |           |
|----------|-----------------|-----------|--------|-----------|
|          | Res %           | Média (%) | SD     | Incerteza |
| 1.1      | 0,0220          | 0,025     | 0,0030 | 0,008     |
| 1.2      | 0,0240          |           |        |           |
| 1.3      | 0,0279          |           |        |           |
| 2.1      | 0,0180          | 0,013     | 0,0064 | 0,016     |
| 2.2      | 0,0160          |           |        |           |
| 2.3      | 0,0060          |           |        |           |
| 3.1      | 0,0180          | 0,029     | 0,0110 | 0,027     |
| 3.2      | 0,0279          |           |        |           |
| 3.3      | 0,0400          |           |        |           |
| 4.1      | 0,0239          | 0,023     | 0,0130 | 0,032     |
| 4.2      | 0,0360          |           |        |           |
| 4.3      | 0,0100          |           |        |           |
| 5.1      | 0,0140          | 0,015     | 0,0121 | 0,030     |
| 5.2      | 0,0039          |           |        |           |
| 5.3      | 0,0280          |           |        |           |
| 6.1      | 0,0079          | 0,010     | 0,0053 | 0,013     |
| 6.2      | 0,0160          |           |        |           |
| 6.3      | 0,0060          |           |        |           |

|             |        |       |        |       |
|-------------|--------|-------|--------|-------|
| <b>7.1</b>  | 0,0140 | 0,007 | 0,0070 | 0,017 |
| <b>7.2</b>  | 0,0000 |       |        |       |
| <b>7.3</b>  | 0,0080 |       |        |       |
| <b>8.1</b>  | 0,0000 | 0,003 | 0,0031 | 0,008 |
| <b>8.2</b>  | 0,0060 |       |        |       |
| <b>8.3</b>  | 0,0020 |       |        |       |
| <b>9.1</b>  | 0,0379 | 0,023 | 0,0133 | 0,033 |
| <b>9.2</b>  | 0,0160 |       |        |       |
| <b>9.3</b>  | 0,0138 |       |        |       |
| <b>10.1</b> | 0,0080 | 0,010 | 0,0053 | 0,013 |
| <b>10.2</b> | 0,0160 |       |        |       |
| <b>10.3</b> | 0,0060 |       |        |       |
| <b>11.1</b> | 0,0000 | 0,000 | 0,0000 | 0,000 |
| <b>11.2</b> | 0,0000 |       |        |       |
| <b>11.3</b> | 0,0000 |       |        |       |
| <b>12.1</b> | 0,0000 | 0,000 | 0,0000 | 0,000 |
| <b>12.2</b> | 0,0000 |       |        |       |
| <b>12.3</b> | 0,0000 |       |        |       |
| <b>13.1</b> | 0,0300 | 0,043 | 0,0170 | 0,042 |
| <b>13.2</b> | 0,0359 |       |        |       |
| <b>13.3</b> | 0,0618 |       |        |       |
| <b>14.1</b> | 0,0299 | 0,021 | 0,0090 | 0,022 |
| <b>14.2</b> | 0,0219 |       |        |       |
| <b>14.3</b> | 0,0120 |       |        |       |
| <b>15.1</b> | 0,0060 | 0,007 | 0,0023 | 0,006 |
| <b>15.2</b> | 0,0100 |       |        |       |
| <b>15.3</b> | 0,0060 |       |        |       |

|             |        |       |        |       |
|-------------|--------|-------|--------|-------|
| <b>16.1</b> | 0,0080 | 0,010 | 0,0063 | 0,016 |
| <b>16.2</b> | 0,0059 |       |        |       |
| <b>16.3</b> | 0,0176 |       |        |       |
| <b>17.1</b> | 0,0240 | 0,026 | 0,0053 | 0,013 |
| <b>17.2</b> | 0,0220 |       |        |       |
| <b>17.3</b> | 0,0319 |       |        |       |
| <b>18.1</b> | 0,0299 | 0,025 | 0,0050 | 0,013 |
| <b>18.2</b> | 0,0199 |       |        |       |
| <b>18.3</b> | 0,0239 |       |        |       |
| <b>19.1</b> | 0,0080 | 0,009 | 0,0081 | 0,020 |
| <b>19.2</b> | 0,0020 |       |        |       |
| <b>19.3</b> | 0,0180 |       |        |       |
| <b>20.1</b> | 0,0180 | 0,009 | 0,0090 | 0,022 |
| <b>20.2</b> | 0,0100 |       |        |       |
| <b>20.3</b> | 0,0000 |       |        |       |

A Figura 5.1.2.1 representa a representação em forma de gráfico de colunas verticais da Tabela 5.1.2.1, em conjunto com as incertezas de medição respectivas.



**Figura 5.1.2 - Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono em frasco grande. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas da medida.**

Mesmo aumentando o volume do frasco a Figura 5.1.2.1 apresenta alguns dados com pouco significado físico, um exemplo disso são as amostras 11 e 12, as quais não apresentaram nenhum resíduo de carbono. Embora estatisticamente possa haver essa possibilidade até mesmo apresentada na Figura 5.1.2.1, não é plausível que estas amostras não tenham nenhuma formação de depósito carbonáceo ao final da análise isso demonstra a baixa sensibilidade do método perante resíduos muito pequenos.

Observamos que o método utilizando frasco grande, também permite a qualificação de amostras com o resíduo de carbono superior ao legislado por lei chegando até o caso extremo de permitir até um desvio de quase 200 % do máximo permitido em lei.

As análises estatísticas serão discutidas com mais detalhamento na sessão 5.3.

### **5.1.3. Micro resíduo de carbono utilizando 10% residuais da destilação do biodiesel.**

Devido às diversas etapas durante o processo de preparação, análise e coleta de resultados o método de Micro Resíduo de Carbono, pode apresentar um erro experimental elevado. Devido a erros de natureza tanto aleatória, quanto sistemática.

Com isso temos que para cada etapa de medição, inserção de massa, limpeza e etc. estão incrementando o valor final do erro. Além disso, temos que o valor esperado de micro resíduo de carbono seja inferior 0,05 % (m/m), como exemplificado na resolução ANP nº 14 de 11 de Abril de 2012. (5)

Neste ponto vale lembrar a norma ASTM D4530 (15), que enuncia que amostras que possuem resíduo de carbono inferior a 0,1 % (m/m), devem primeiramente realizar uma destilação e coletar os 10 % residuais desta destilação para que se mensure adequadamente o resíduo de carbono.

Essa destilação ocorre exatamente para concentrar a parte residual da amostra e assim aumentar a massa do resíduo final com o intuito de minimizar erro da medida. Porém para a destilação do biodiesel é um fator que aumenta a complexidade e o custo do método. Para destilar o biodiesel é necessário um sistema de destilação a pressão reduzida, diferentemente do diesel que um sistema de destilação a pressão atmosférica é suficiente para tal.

Como discutido na sessão 5.1.1 a ANP possui poder legislador sobre a temática dos combustíveis e com sua resolução de nº 14 de 11 de Abril de 2012 (5) ela sobrepuja as indicações da norma adotada como padrão para a determinação de resíduo de carbono em biodiesel.

Entretanto, diferentemente dos produtos de petróleo os quais são facilmente destilados em sua maioria com uma destilação a pressão atmosférica, o biodiesel devido a suas características físico-químicas não é destilado desta maneira. Para realizar a destilação do biodiesel o qual em sua apresentação mais usual até o presente momento é composto de uma mistura de biodiesel de soja e sebo bovino, e devido a essa mistura de ésteres o biodiesel possui ponto inicial de ebulição a pressão atmosférica acima de 250 °C, o que pode ser evidenciado através das Figuras 5.2.2.1, 5.2.2.2 e 5.2.3.2.

Para garantir que não haja outros fenômenos físicos e/ou químicos presentes durante a destilação utiliza-se o procedimento de destilação com pressão reduzida o que é descrito na norma padrão ASTM D1160 (19). Fato este que aumenta ainda mais o tempo de análise, por necessitar de um destilador a pressão reduzida para execução do método.

Embora a introdução de mais um equipamento para a determinação do micro resíduo de carbono aumente o preço da análise além de demandar da

atenção e treinamento do analista para o teste, fora os materiais de consumo requeridos para execução da metodologia.

Abaixo é apresentada a Tabela 5.1.3.1, a qual contém os resultados de micro resíduo de carbono utilizando os 10 % residuais da destilação.

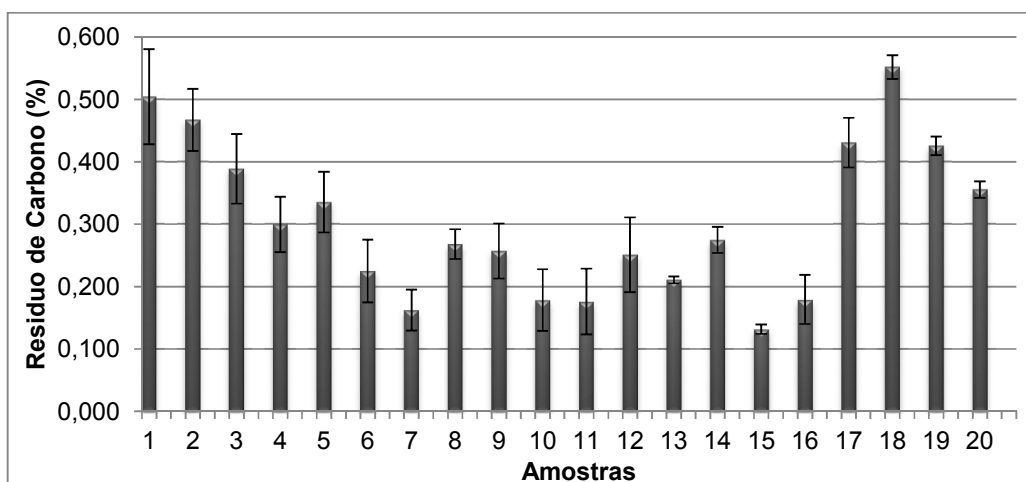
**Tabela 5.1.3 - Resultado da análise de Micro Resíduo de Carbono utilizando os 10% residuais da destilação do biodiesel.**

| Amostra | ASTM D4530 – FGD |           |        |           |
|---------|------------------|-----------|--------|-----------|
|         | Res (%)          | Média (%) | SD     | Incerteza |
| 1.1     | 0,5203           | 0,504     | 0,0160 | 0,039820  |
| 1.2     | 0,4883           |           |        |           |
| 1.3     | 0,5038           |           |        |           |
| 2.1     | 0,4838           | 0,467     | 0,0157 | 0,038974  |
| 2.2     | 0,4650           |           |        |           |
| 2.3     | 0,4526           |           |        |           |
| 3.1     | 0,4292           | 0,389     | 0,0355 | 0,088150  |
| 3.2     | 0,3748           |           |        |           |
| 3.3     | 0,3626           |           |        |           |
| 4.1     | 0,3191           | 0,300     | 0,0218 | 0,054142  |
| 4.2     | 0,2761           |           |        |           |
| 4.3     | 0,3039           |           |        |           |
| 5.1     | 0,3368           | 0,335     | 0,0034 | 0,008537  |
| 5.2     | 0,3314           |           |        |           |
| 5.3     | 0,3379           |           |        |           |
| 6.1     | 0,2268           | 0,225     | 0,0016 | 0,003880  |
| 6.2     | 0,2245           |           |        |           |
| 6.3     | 0,2238           |           |        |           |
| 7.1     | 0,1648           | 0,162     | 0,0025 | 0,006214  |
| 7.2     | 0,1598           |           |        |           |
| 7.3     | 0,1621           |           |        |           |
| 8.1     | 0,2697           | 0,268     | 0,0029 | 0,007288  |
| 8.2     | 0,2699           |           |        |           |
| 8.3     | 0,2647           |           |        |           |
| 9.1     | 0,2563           | 0,257     | 0,0039 | 0,009808  |
| 9.2     | 0,2537           |           |        |           |
| 9.3     | 0,2615           |           |        |           |
| 10.1    | 0,1728           | 0,178     | 0,0062 | 0,015359  |
| 10.2    | 0,1850           |           |        |           |
| 10.3    | 0,1773           |           |        |           |
| 11.1    | 0,1801           | 0,176     | 0,0051 | 0,012600  |
| 11.2    | 0,1703           |           |        |           |
| 11.3    | 0,1774           |           |        |           |

|             |        |       |        |          |
|-------------|--------|-------|--------|----------|
| <b>12.1</b> | 0,2485 | 0,251 | 0,0043 | 0,010710 |
| <b>12.2</b> | 0,2482 |       |        |          |
| <b>12.3</b> | 0,2558 |       |        |          |
| <b>13.1</b> | 0,2163 | 0,211 | 0,0050 | 0,012317 |
| <b>13.2</b> | 0,2087 |       |        |          |
| <b>13.3</b> | 0,2070 |       |        |          |
| <b>14.1</b> | 0,2741 | 0,275 | 0,0012 | 0,002947 |
| <b>14.2</b> | 0,2740 |       |        |          |
| <b>14.3</b> | 0,2761 |       |        |          |
| <b>15.1</b> | 0,1340 | 0,132 | 0,0046 | 0,011426 |
| <b>15.2</b> | 0,1265 |       |        |          |
| <b>15.3</b> | 0,1349 |       |        |          |
| <b>16.1</b> | 0,1819 | 0,179 | 0,0028 | 0,007001 |
| <b>16.2</b> | 0,1797 |       |        |          |
| <b>16.3</b> | 0,1763 |       |        |          |
| <b>17.1</b> | 0,4304 | 0,431 | 0,0076 | 0,018766 |
| <b>17.2</b> | 0,4232 |       |        |          |
| <b>17.3</b> | 0,4383 |       |        |          |
| <b>18.1</b> | 0,5504 | 0,552 | 0,0018 | 0,004591 |
| <b>18.2</b> | 0,5539 |       |        |          |
| <b>18.3</b> | 0,5513 |       |        |          |
| <b>19.1</b> | 0,4252 | 0,426 | 0,0005 | 0,001184 |
| <b>19.2</b> | 0,4261 |       |        |          |
| <b>19.3</b> | 0,4259 |       |        |          |
| <b>20.1</b> | 0,3515 | 0,355 | 0,0051 | 0,012551 |
| <b>20.2</b> | 0,3537 |       |        |          |
| <b>20.3</b> | 0,3611 |       |        |          |

A Tabela 5.1.3.1 apresenta os maiores valores de resíduo de carbono de todos os métodos apresentados neste trabalho e valores estes bem superiores aos estipulados como limite pela ANP. Além do valor médio acima do delimitado com máximo permitido, o método foi o que apresentou o menor erro proporcional ao valor médio das triplicatas.

A Figura 5.1.3.1 é a representação gráfica de colunas verticais da Tabela 4.1.3.1, a incerteza da medição é apresentada na forma de colunas verticais finas, sobre as colunas grossas.



**Figura 5.1.3 - Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono utilizando os 10 % residuais da destilação do biodiesel. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas da medida.**

Todavia, resultados similares a estes eram esperados, isso porque ao realizar a destilação das amostras aumenta-se a concentração de substâncias com ponto de ebulição maior, que apresentam uma maior tendência em formar resíduo carbonáceo após a combustão e/ou pirólise. Desta forma, obter resultados com um valor médio maior, entre 2X a 10X maiores aos valores descritos na RANP nº 14 (5), e com menor desvio padrão e por consequência uma menor incerteza na medida, era o esperado para o teste de resíduo de carbono com os 10% residuais da destilação do biodiesel.

## 5.2. Termogravimetria

O cerne deste trabalho é a avaliação e a comparação da termogravimetria com a técnica padrão de análise de micro resíduo de carbono definida pela norma ASTM D4530 (15), em amostras de biodiesel. Como citado anteriormente à legislação brasileira possui um ponto divergente com a norma, no que se diz respeito a quantidade de amostra e a forma que ela deve ser analisada.

Deste modo a otimização dos parâmetros de análise para a quantificação do micro resíduo de carbono é um fator determinante para o sucesso do procedimento. Primeiramente foram selecionados quais parâmetros seriam significativos, que são os seguintes, massa da amostra, razão de



aquecimento, fluxo de atmosfera, fonte de alimentação de gás e a composição do cadinho.

Antes de discutirmos os resultados obtidos pela termogravimetria, é necessário avaliarmos quais foram os caminhos que percorremos para alcançar as condições desejadas. Desde a escolha do cadinho até a determinação da vazão de gás de purga. Embora muitos desses temas que serão abordados a seguir passem despercebidos durante uma análise eles são de vital importância para o conjunto da obra, ou de uma maneira mais analítica, são fatores que podem agregar erros, incertezas e imprecisões no método de análise.

#### **5.2.1. Cadinhos e transferência de amostra**

A partir da constatação teórica e prática, nos leva a desacreditar em muitos resultados expressos em diversos artigos científicos (22; 29) os quais analisam o biodiesel em cadinhos de alumina. O ideal para esse tipo de amostra é a utilização de cadinhos de platina os quais não interagem com o biodiesel, permitindo que o biodiesel fique dentro do cadinho durante a análise.

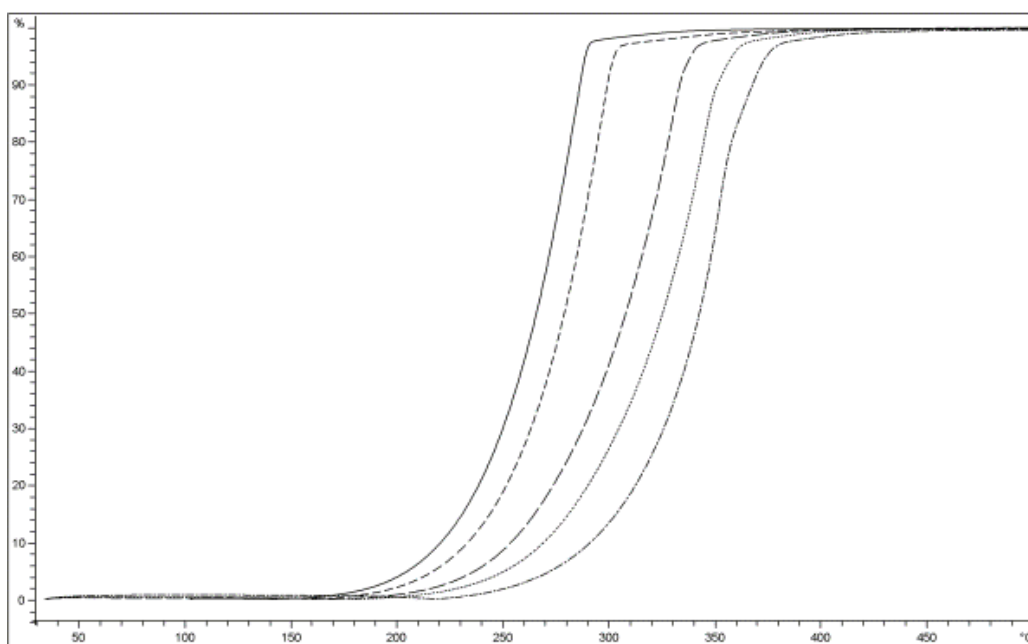
O uso de cadinho de platina não é só recomendado para a análise de biodiesel, os produtos de petróleo devem ter suas análises efetuadas também em cadinhos de platina (20) devido a estes mesmos efeitos citados na sessão 3.3.1. Outro ponto que deve ser abordado é uso de pipetas automáticas, essas pipetas utilizam de ponteiros para poder efetuar a coleta da amostra, entretanto essas ponteiros são em sua maioria construídas em polipropileno, ou outro tipo de polímero. E assim como os cadinhos essas ponteiros são apolares e possuem afinidade com o biodiesel.

Neste caso, o único problema dessa afinidade de polaridade é que caso se utilize a mesma ponteira para efetuar transferências consecutivas, vai ser notado um acréscimo gradativo da massa de biodiesel transferida para o cadinho ou porta amostra. Isso porque com as transferências consecutivas o biodiesel sobe pelas paredes da ponteira, e dependendo da quantidade sucções realizadas ou pela quantidade de amostra removido a amostra (biodiesel) pode acabar por entrar no mecanismo da ponteira danificando-a

com o tempo. Além de prejudicar a repetição da massa coletada da amostra. Portanto para eliminar esses efeitos cada replicata teve de ser coletada com um ponteira distinta, melhorando a repetibilidade da massa coletada e não danando a pipeta.

### 5.2.2. Razão de aquecimento

A razão de aquecimento é a componente determinante na velocidade da análise, isso porque, o tempo de resfriamento entre uma análise e outra são constantes, em outras palavras, o tempo necessário que leva para colocar a próxima amostra é constante. E como já mencionado na sessão 3.3.2, existe uma translação do ponto máximo de decomposição/volatilização/pirólise sendo que esse fenômeno fica mais evidente na Figura 5.2.2.1.



**Figura 5.2.1 - Curva TG de conversão, com as seguintes razões de aquecimento, respectivamente  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .**

A Figura 5.2.2.1 é um pouco diferente do que é normalmente apresentado na literatura e em artigos científicos, pois ela é uma curva de conversão, ou seja, ela marca o percentual de amostra que é decomposto/pirolisado/volatilizado (eixo Y) contra a temperatura (eixo X),

podendo também exibir o tempo em conjunto com a temperatura. Contudo é facilmente observado que com o acréscimo gradual da velocidade de aquecimento as curvas TG têm sua temperatura de início de evaporação/pirolise (temperatura “on set”) maior, como explicado anteriormente isso ocorre devido a transferência e calor que é realizada de uma maneira menos efetiva.

Também apresenta uma informação importante, que é a permanência do perfil da curva TG em quase todos os casos, somente na razão de aquecimento de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  que ocorre a formação de um pequeno “ombro” no final da análise que indica que a cinética da reação mudou, significando que houve uma alteração na forma que amostra se decompõe, o que de uma maneira mais simples pode ser associado a mudança de uma decomposição de uma única etapa para uma decomposição de duas etapas.

Assim sendo, as curvas com razões de aquecimento de até  $50\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  mantiveram o mesmo perfil de curva e também a mesma ordem de reação.

Porém como o interesse deste trabalho é somente com o produto final da evaporação/pirolise do biodiesel em atmosfera de nitrogênio, a alteração da cinética da reação não é algo significativo, logo utilizar uma razão de aquecimento de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  significa uma análise que demoraria pouco menos de 6 (seis) minutos. A Tabela 5.2.2.1 mostra a comparação do desvio padrão e do erro da medição de uma amostra com a massa de 75 mg em duas razões de aquecimento as de 50 e  $100\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

**Tabela 5.2.1 - Desvio padrão a Incerteza dos resultados de micro resíduo de carbono por TG.**

| <b>Massa</b><br><b>Razão de</b><br><b>Aquecimento</b><br><b>SD</b> | <b>75 mg</b><br>$50\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ | <b>75 mg</b><br>$100\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
|                                                                    | 0,011                                                        | 0,008                                                         |
| <b>Incerteza, <math>p=0,05\%</math></b>                            | $\pm 0,008$                                                  | $\pm 0,010$                                                   |

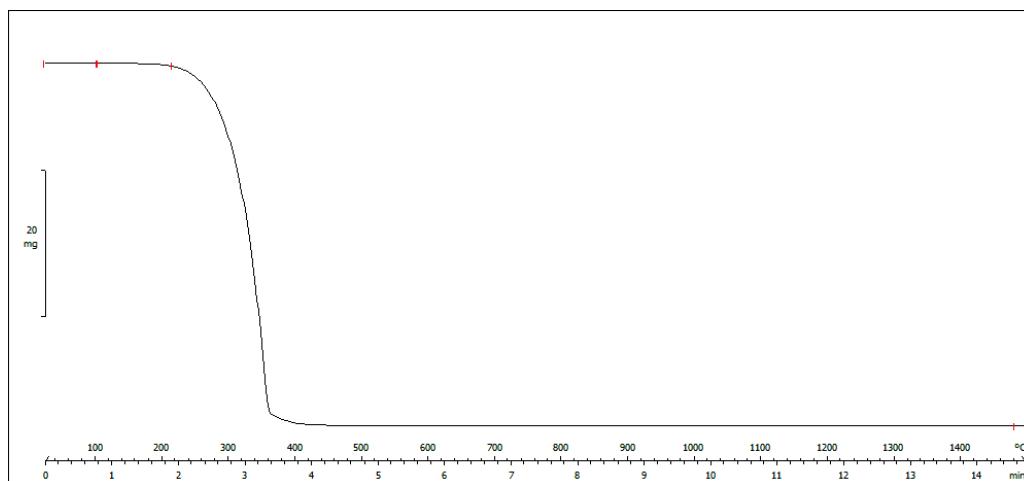
1- Para uma confiança de 95%, utilizando o método de t-sudent.

Embora a incerteza de medição e o desvio padrão utilizando 50 e  $100\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  sejam próximos foi preferido utilizar a razão de aquecimento menor, no caso de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ . Isso foi devido a limitações do equipamento utilizado, pois uma alta razão de aquecimento cria zonas de não confiança, neste caso

específico o *software* do equipamento avisa que a temperatura programada estava diferente a temperatura do forno, isso é demonstrado na forma de *brackets* vermelhos.

Ao se utilizar a razão de aquecimento de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  o equipamento criava duas zonas de não confiança no início da análise e no final da análise, isso fica evidenciado na Figura 5.2.2.2. A zona de não confiança implica que os dados obtidos nestas áreas não estão de acordo com a programação efetuada, ou seja, com uma razão de aquecimento maior ou menor do que havia sido programado (32).

Embora fosse possível obter o valor da massa, o resultado em si seria duvidoso devido a falta de concordância da temperatura final com a inicial dificultado assim uma padronização do método. O que retira a confiabilidade da medida e por causa disso não se utilizou a maior razão de aquecimento.



**Figura 5.2.2 - Curva TG com razão de aquecimento de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .**

### **5.2.3. Razão massa-vazão, vazão de gás, massa das amostras e forma de alimentação de gás.**

Esse tópico é o mais importante na análise de micro resíduo de carbono, e foi o que mais apresentou desafios tanto técnicos quanto instrumentais para conseguir uma otimização dos resultados. Contraditoriamente este tópico é pouco explorado na literatura especializada e nos artigos científicos que utilizam a técnica.

O primeiro desafio da adequação da metodologia padrão para a termogravimetria foi contornar a grande diferença de massa de uma técnica para outra, que no caso do método padrão é de  $1,5 \pm 0,5$  g (frasco pequeno) ou  $5 \pm 1$  g (frasco grande) para cerca de 80 mg, uma massa quase 19X menor no caso do frasco pequeno ou de quase 63X menor que a utilizada com frasco grande. Devido a essa grande diferença de massa é importante definir qual será a vazão de gás que passará sobre a amostra, caso a vazão seja pequena os voláteis podem não ser retirados ou se a vazão for alta demais pode haver oscilações indesejadas na balança. A Tabela 5.2.3.1 mostra a razão massa-fluxo e qual deveria ser a quantidade de gás deveria passar sobre a amostra proporcionalmente com a norma padrão.

**Tabela 5.2.2- Vazão de gás para as diferentes massas de amostra utilizadas.**

| <b>Massa</b>  | <b>Vazão de gás</b>        | <b>Razão</b>               |
|---------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>1,5 g*</b> | 150 mL.min <sup>-1</sup> * | 10 mg.min.mL <sup>-1</sup> |
| <b>20 mg</b>  | 2 mL.min <sup>-1</sup>     |                            |
| <b>50 mg</b>  | 5 mL.min <sup>-1</sup>     |                            |
| <b>80 mg</b>  | 8 mL.min <sup>-1</sup>     |                            |

\* Valor baseado na ASTM D4530.

A Tabela 5.2.3.1 mostra qual seria a vazão de gás para a massa utilizada na TG com base no valor estabelecido na norma padrão, entretanto o equipamento de micro resíduo de carbono (ACR-M3) pode trabalhar com até 12 frascos pequenos ou 6 grandes, ou seja a vazão real para cada frasco é bem menor que a estipulada na Tabela 5.2.3.1, contudo devido a razão de aquecimento superior ao método padrão preferiu-se utilizar uma vazão maior do que os valores da Tabela 5.2.3.1.

Para determinar qual a melhor combinação de variáveis tentou-se empregar métodos estatísticos mais elaborados, tal como o planejamento fatorial, abaixo apresentaremos a Tabela 5.2.3.2 que traz a primeira tentativa de planejamento fatorial para as amostra de biodiesel, esse planejamento se tratava de um planejamento  $2^3$  com ponto central, tendo como variáveis a massa de amostra (V1), a razão de aquecimento (V2) e a vazão de gás (V3), com uma amostra de valores conhecidos de resíduo de carbono neste caso a amostra R1 cujo valor de resíduo de carbono é de  $0,010 \pm 0,006$  % (m/m).

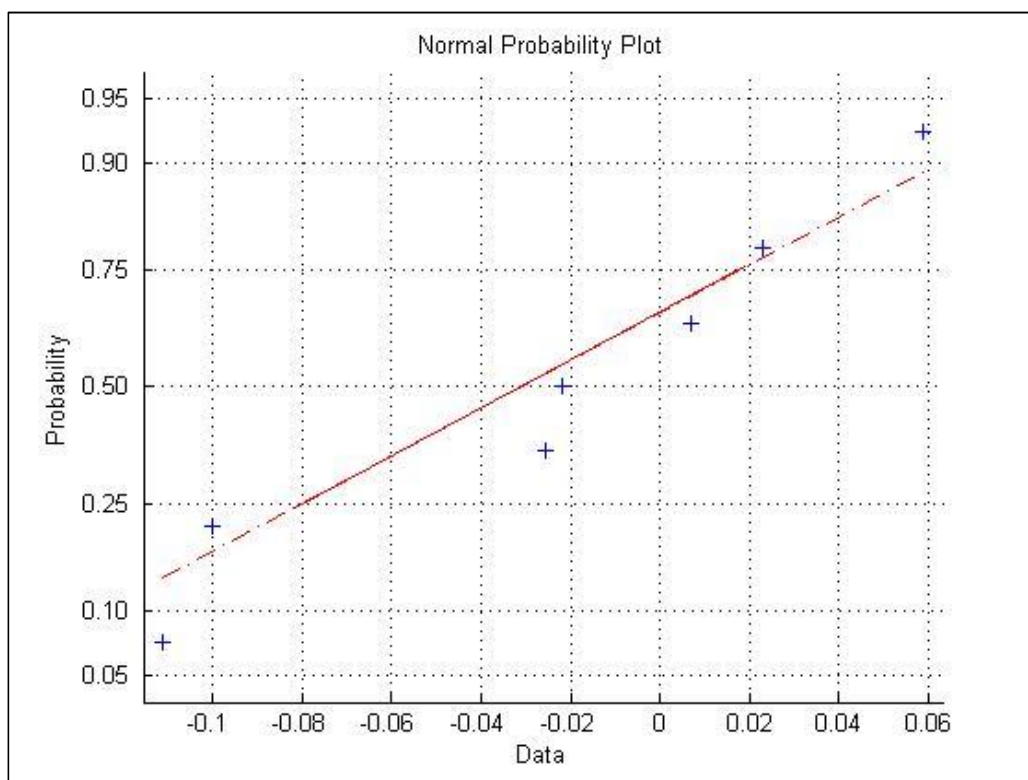
**Tabela 5.2.3 - Planejamento fatorial  $2^3$  com três pontos centrais, para a amostra R1.**

|   | V1 | V2 | V3 | Resposta (%) |
|---|----|----|----|--------------|
| 1 | -  | -  | -  | 0,44000      |
| 2 | +  | -  | -  | 0,02467      |
| 3 | -  | +  | -  | 0,09219      |
| 4 | +  | +  | -  | 0,01534      |
| 5 | -  | -  | +  | 0,40000      |
| 6 | +  | -  | +  | 0,18000      |
| 7 | -  | +  | +  | 0,06701      |
| 8 | +  | +  | +  | -0,02014     |
| 0 | ±  | ±  | ±  | 0,05296      |
| 0 | ±  | ±  | ±  | 0,07402      |
| 0 | ±  | ±  | ±  | 0,05150      |

Para esse planejamento utilizou-se 3 variáveis sendo elas a massa, com níveis de 20 e 40 mg, a razão de aquecimento, variando de 10 e 30 °C.min<sup>-1</sup>, e a vazão de gás, variando de 20 e 100 mL.min<sup>-1</sup>. Os pontos centrais foram feitos com o ponto médio de cada variável, 30 mg, 20 °C.min<sup>-1</sup> e 60 mL.min<sup>-1</sup>. Com esses resultados calcularam-se os efeitos das variáveis e fez-se o gráfico normal dos efeitos, este gráfico está disposto na Figura 5.2.3.1.

Observa-se no gráfico normal nenhum efeito relevante. Afirmando que nenhuma variável mostrou-se significativa. Com essa informação o gráfico normal demonstra que nenhuma das variáveis é relevante, fato este não corroborado com as literaturas clássicas de análise térmica. Mesmo havendo vários métodos estatísticos com os quais podemos olhar para várias variáveis ao mesmo tempo, neste caso em especial se faz necessário olhá-las uma-a-uma, e assim extrair todas as informações das análises.

Com estes resultados pouco conclusivos, foi realizado outro planejamento, contudo obteve-se o mesmo resultado que o anterior. Não se deve porém dizer que o uso do planejamento foi um total fracasso, durante os experimentos foi notado que o uso de vazões menores favoreciam a obtenção de resultados com significado físico, isso porque, experimentos realizados com altas vazões, com por exemplo 100 mL.min<sup>-1</sup> apresentavam uma grande deflexão na balança durante a análise o que gerava resultados negativos com muita frequência, e esse tipo de resultado não possui nenhum significado físico.



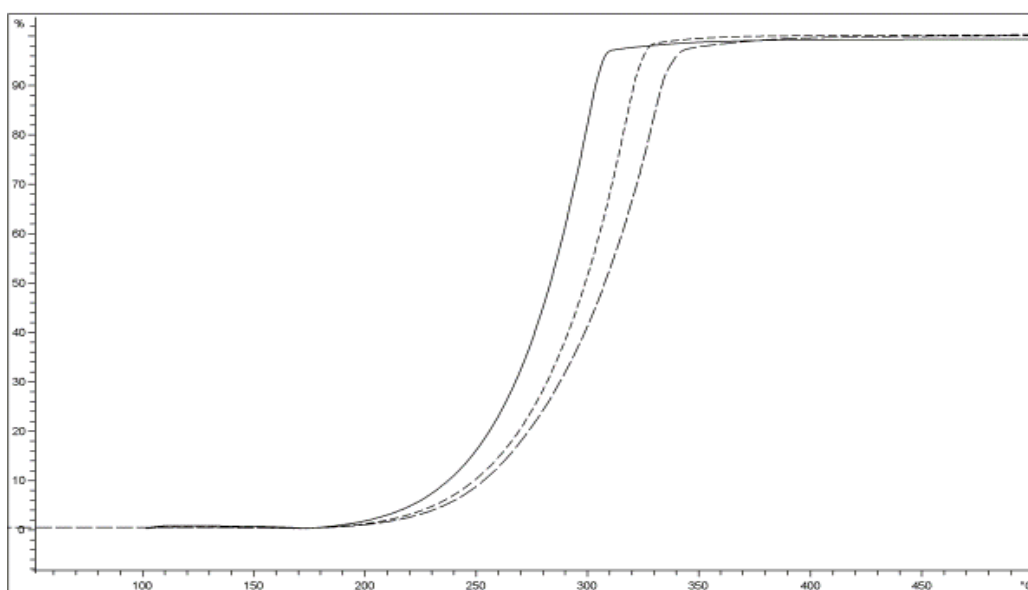
**Figura 5.2.3 - Gráfico normal dos efeitos, excluindo a média, do planejamento  $2^3$  para a amostra R1.**

Também foi observado que quando se utilizava baixas vazões de gás, embora existisse uma maior repetição de resultados com significado físico, houve um aumento de sujidades dentro do forno do equipamento, levando ao questionamento dos resultados subsequentes devido ao depósito de material carbonáceo na haste da balança e na plataforma onde o cadinho era mantido durante a análise. Com isso preferiu-se uma vazão média onde não houvesse tanta perturbação na balança devido à passagem de gás sobre a mesma, e não tão baixa que não fosse capaz de carrear os voláteis oriundos da evaporação/pirólise do biodiesel. Com isso escolheu-se uma vazão de  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de gás, o que é em comparação com a Tabela 5.2.3.1 pouco mais de 6X maior que a maior massa testada neste trabalho para TG.

Estabelecida à vazão de gás, passou-se então para o próximo parâmetro, a massa da amostra, que está intimamente ligado ao resultado final. A Figura 5.2.3.2 mostra a curva TG de conversão da amostra R1, com 3 diferentes massas, com a razão de aquecimento de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e vazão de gás de  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Observa-se na Figura 5.2.3.2, que não há uma mudança no perfil da curva TG, o que ocorre é somente uma translação do ponto de máximo devido aumento de massa, com uma maior massa é necessário um tempo maior para fornecer o calor necessário para que ocorram os eventos térmicos. Assim como a Figura 5.2.2.1 a Figura 5.2.3.2 é uma curva TG de conversão o que significa que é medindo a conversão/evaporação/pirolise da amostra (perda de massa, ou massa convertida, em %; eixo Y) versus o aquecimento (temperatura °C; eixo X) podendo ou não apresentar a escala de tempo também no eixo X.

Como não foi observada nenhuma mudança significativa no perfil da curva TG em relação a massa da amostra, foi preferido utilizar a maior massa possível no maior cadinho disponível no laboratório para a realização das análises. No caso de cadinhos de platina, os mais adequados para esse tipo de amostra, como discutimos na sessão 5.2.1, o maior volume disponível eram cadinhos de 150 µL. E assim como na norma padrão decidimos utilizar 2/3 do volume do cadinho com amostra (100 µL) o que representa cerca de 80 mg de biodiesel.



**Figura 5.2.4 - Curva TG de conversão da amostra R1 com razão de aquecimento de 30 °C.min<sup>-1</sup> com massas iniciais respectivamente de \_\_\_ 20 mg; - - - 40 mg e \_ \_ \_ 75 mg.**

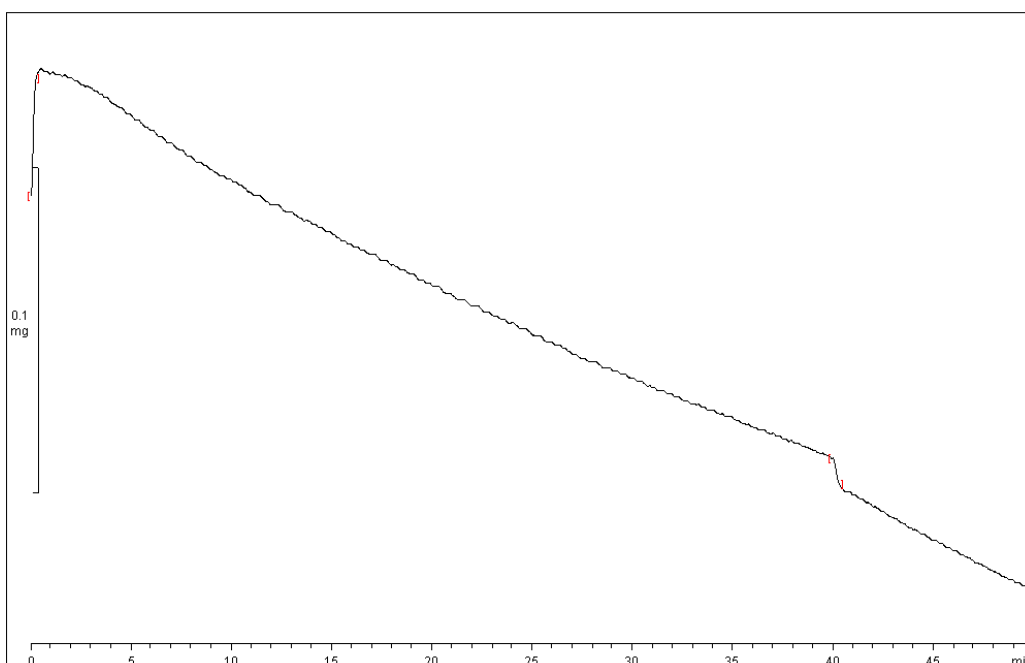
Utilizando o maior volume de amostra é possível recuperar uma maior quantidade de resíduo de carbono e com isso diminuir o erro experimental e com isso a incerteza da medida.



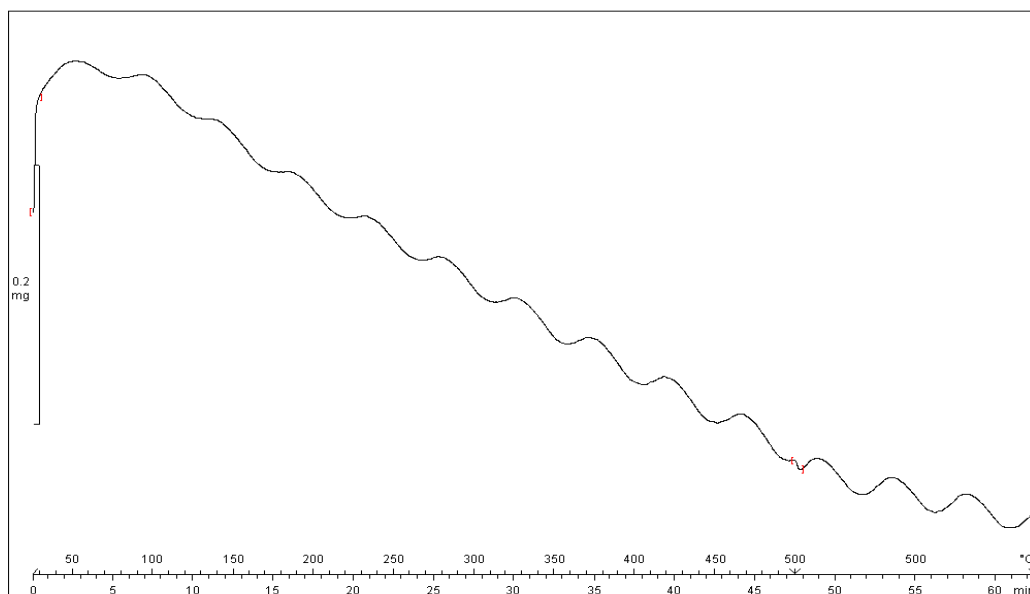
O estudo do suprimento de gás para o equipamento utilizou o cilindro de gás comprimido e o gerador de gás com o intuito de verificar as diferenças de resultados.

A Figura 5.2.3.3 mostra a curva TG em branco (realizada somente com o cadinho) utilizando o cilindro de gás comprimido, embora essa curva tenha sido obtida através de uma das primeiras metodologias testadas para o teste de micro resíduo de carbono ela é bem representativa do efeito da alimentação de gás sobre o equipamento.

Já a Figura 5.2.3.4 mostra a curva TG em branco utilizando o gerador de gás comprimido, assim como a Figura 5.2.3.3 ela foi obtida no início deste trabalho, porém ela elucida alguns problemas que notaremos na sessão 5.3, além disso, ela instigou alguns questionamentos sobre a técnica de TG.



**Figura 5.2.5 - Curva TG em branco utilizando cilindro de gás comprimido.**



**Figura 5.2.6 - Curva TG em branco utilizando gerador de gás.**

A metodologia empregada para obter essas curvas foi a seguinte, análise dinâmica com temperatura inicial de 25 °C e final de 500 °C com razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, isoterma de 500 °C por 15 minutos, vazão de gás de 40 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. Essa metodologia nada mais é que a réplica da norma padrão para o TGA.

Nas figuras acima foi observado a linearidade ou a falta dela durante a análise termogravimétrica. A Figura 5.2.3.4 demonstra nitidamente o ciclo de bombeamento de gás pelo gerador para a linha. Com isso a gás que passa pela balança adiciona mais uma variável de erro que é a oscilação da balança devido ao bombeamento de gás pelo sistema do TGA.

A Figura 5.2.3.4 mostra uma deficiência dos equipamentos de análise térmica, principalmente quando se realiza análise com o intuito de se aferir a massa residual. Isso implica na utilização do equipamento em condições limite. Nestes casos devido a ausência de dispositivos linearizadores de fluxo é observado uma perda na sensibilidade e acurácia da medida e com isso a incerteza da media fica maior.

Para situações extremas como essa poderiam ser adaptadas válvulas agulhas, que são muito conhecidas em equipamentos de cromatografia a gás que têm conjuntos de válvulas agulhas que estão lá justamente para linearizar o fluxo de gás dentro da coluna capilar. É evidente que acrescentar esse tipo

de dispositivo oneraria o preço final do equipamento, mas de uma forma geral a instalação desse tipo de dispositivo traria um ganho de sensibilidade para todas as análises produzidas por este equipamento.

A instrumentação padrão para TG é constituída de um controlador de fluxo e de válvulas que controlam a pressão do gás no manômetro no posto de gás. Mesmo utilizando o suprimento de gás de um cilindro de gás comprimido que é uma situação bastante confortável para o equipamento assim como explicito pela Figura 5.2.3.3 na qual mostra o quão linear é o fornecimento de gás pelo cilindro de gás comprimido, ele possui alguns ruídos, porém eles dificilmente afetariam a qualidade de uma curva TG.

Observando a alimentação de gás, a escolha adequada é o cilindro de gás comprimido, porém para a redução do custo da análise de TG pode-se optar por fazer uso do gerador de N<sub>2</sub>. E Com o uso do gerador de gás surge o problema de linearização do fluxo de gás, e para situações extremas vem o aumento da incerteza da medida. Entretanto no desenvolvimento do trabalho foram avaliados métodos com os quais fosse possível contornar o problema da baixa linearidade da alimentação de gás através do gerador, mais detalhes serão abordados na sessão 5.2.5.

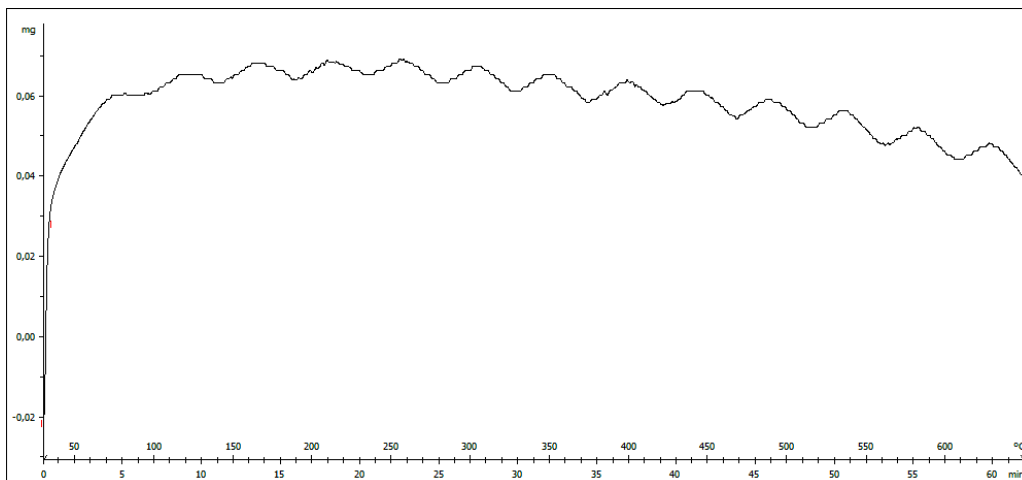
#### **5.2.4. Termogravimetria utilizando gerador de gás, para aferição do micro resíduo de carbono.**

Como já foi discutido exaustivamente sobre as demandas da RANP de nº 14 de 11 de Abril de 2012 (5), e suas exigências sobre como o teste de micro resíduo de carbono deve ser efetuado em biodiesel, não discutiremos com tanto ênfase agora os méritos destas questões de conformidade com a norma e/ou Lei.

Para a análise de micro resíduo de carbono utilizando o gerador de gás foi necessário ajustar alguns parâmetros antes da análise para conseguir contornar o problema da baixa linearidade do gás. Para resolver essas questões foi consultado o manual do equipamento TGA/SDTA 851<sup>e</sup> (31) para saber quais mínimos requerimentos de operação do equipamento.

Utilizando as configurações mínimas de pressão e fluxo de gás dentro do compartimento da balança foi possível minimizar a oscilação do

equipamento e com isso realizar boas medições, a Figura 5.2.4.1 mostra o efeito dessa otimização.



**Figura 5.2.7 - Curva TG em branco utilizando gerador de gás, após otimização de parâmetros de pressão e fluxo de gás.**

Após a otimização dos parâmetros de fluxo de gás e pressão a análise de TG utilizou os seguintes parâmetros: pressão de saída do gás do posto 10 kPa, fluxo de gás dentro do compartimento da balança 20 mL.min<sup>-1</sup>.

Foi efetuada uma curva dinâmica com temperatura inicial de 25 °C e final de 600 °C, razão de aquecimento de 50 °C.min<sup>-1</sup>, vazão de gás de purga de 50 mL.min<sup>-1</sup>, as análises foram realizadas em cadinho de platina de 150 µL e com uma massa de aproximadamente 80 mg (equivalente a 100 µL de biodiesel). Dentro destes ajustes a Tabela 5.2.4.1 foi construída, onde ela apresenta as análises de todas as vinte amostras e suas replicatas.

**Tabela 5.2.4- Resultado da análise TG utilizando gerador de gás.**

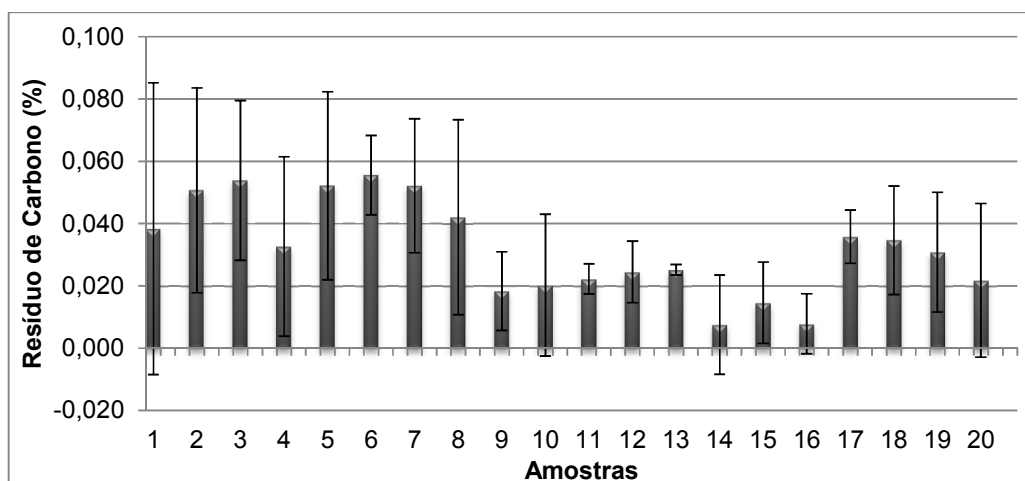
| Amostra | TG – Gerador |           |        |           |
|---------|--------------|-----------|--------|-----------|
|         | Res (%)      | Média (%) | SD     | Incerteza |
| 1.1     | 0,0585       | 0,038     | 0,0189 | 0,047     |
| 1.2     | 0,0211       |           |        |           |
| 1.3     | 0,0355       |           |        |           |
| 2.1     | 0,0659       | 0,051     | 0,0132 | 0,033     |
| 2.2     | 0,0445       |           |        |           |
| 2.3     | 0,0417       |           |        |           |
| 3.1     | 0,0629       | 0,054     | 0,0103 | 0,026     |
| 3.2     | 0,0426       |           |        |           |
| 3.3     | 0,0561       |           |        |           |
| 4.1     | 0,0455       | 0,033     | 0,0116 | 0,029     |

|      |        |       |        |       |
|------|--------|-------|--------|-------|
| 4.2  | 0,0297 |       |        |       |
| 4.3  | 0,0229 |       |        |       |
| 5.1  | 0,0399 | 0,052 | 0,0122 | 0,030 |
| 5.2  | 0,0642 |       |        |       |
| 5.3  | 0,0524 |       |        |       |
| 6.1  | 0,0573 | 0,056 | 0,0051 | 0,013 |
| 6.2  | 0,0498 |       |        |       |
| 6.3  | 0,0596 |       |        |       |
| 7.1  | 0,0485 | 0,052 | 0,0086 | 0,021 |
| 7.2  | 0,0459 |       |        |       |
| 7.3  | 0,0620 |       |        |       |
| 8.1  | 0,0422 | 0,042 | 0,0126 | 0,031 |
| 8.2  | 0,0293 |       |        |       |
| 8.3  | 0,0545 |       |        |       |
| 9.1  | 0,0168 | 0,018 | 0,0051 | 0,013 |
| 9.2  | 0,0142 |       |        |       |
| 9.3  | 0,0240 |       |        |       |
| 10.1 | 0,0227 | 0,020 | 0,0092 | 0,023 |
| 10.2 | 0,0279 |       |        |       |
| 10.3 | 0,0101 |       |        |       |
| 11.1 | 0,0224 | 0,022 | 0,0020 | 0,005 |
| 11.2 | 0,0241 |       |        |       |
| 11.3 | 0,0202 |       |        |       |
| 12.1 | 0,0279 | 0,024 | 0,0040 | 0,010 |
| 12.2 | 0,0201 |       |        |       |
| 12.3 | 0,0255 |       |        |       |
| 13.1 | 0,0259 | 0,025 | 0,0007 | 0,002 |
| 13.2 | 0,0246 |       |        |       |
| 13.3 | 0,0250 |       |        |       |
| 14.1 | 0,0015 | 0,008 | 0,0064 | 0,016 |
| 14.2 | 0,0143 |       |        |       |
| 14.3 | 0,0069 |       |        |       |
| 15.1 | 0,0115 | 0,015 | 0,0053 | 0,013 |
| 15.2 | 0,0207 |       |        |       |
| 15.3 | 0,0117 |       |        |       |
| 16.1 | 0,0045 | 0,008 | 0,0039 | 0,010 |
| 16.2 | 0,0121 |       |        |       |
| 16.3 | 0,0069 |       |        |       |
| 17.1 | 0,0396 | 0,036 | 0,0034 | 0,009 |
| 17.2 | 0,0329 |       |        |       |
| 17.3 | 0,0349 |       |        |       |
| 18.1 | 0,0362 | 0,035 | 0,0070 | 0,017 |
| 18.2 | 0,0408 |       |        |       |

|             |        |       |        |       |
|-------------|--------|-------|--------|-------|
| <b>18.3</b> | 0,0270 |       |        |       |
| <b>19.1</b> | 0,0231 | 0,031 | 0,0078 | 0,019 |
| <b>19.2</b> | 0,0386 |       |        |       |
| <b>19.3</b> | 0,0308 |       |        |       |
| <b>20.1</b> | 0,0198 | 0,022 | 0,0100 | 0,025 |
| <b>20.2</b> | 0,0130 |       |        |       |
| <b>20.3</b> | 0,0326 |       |        |       |

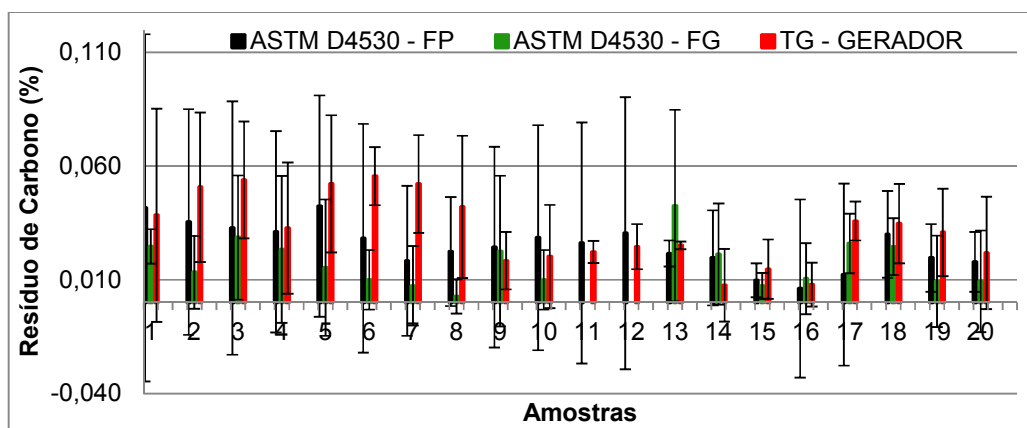
Comparando os resultados obtidos pela metodologia padrão (FP, FG, 10% residuais) e a metodologia por TG utilizando gerador de gás, os valores médios equivalentes, entretanto a grande vantagem da TG perante o método padrão e de acordo com a RANP é a diminuição da incerteza da medida. A seguir a Figura 5.2.4.1 e a Figura 5.2.4.2, que são respectivamente a representação em gráfico de colunas da Tabela 5.2.4.1 e a comparação dos resultados das Tabelas 5.1.1.1(FP), 5.1.2.1(FG) e 5.2.4.1(TG com Gerador de Gás).

Analisando a Figura 5.2.4.1 é possível perceber o efeito da otimização das variáveis com base na diminuição na barra de incerteza das medidas. É observado que a incerteza da medição, na maior parte dos resultados, não excede o valor mensurado, ou seja, não são aceitos valores de resíduo negativos. Comparando os dados expressos até o momento (FP e FG) somente a TG conseguiu obter resultados tão satisfatórios obedecendo simultaneamente à norma padrão e a RANP.



**Figura 5.2.8 - Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono utilizando TG com gerador de gás. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas da medida.**

A Figura 5.2.4.3 mostra que os valores médios das análises são próximos, entretanto as incertezas de medição obtidas com a TG são próximas às obtidas pelo método padrão utilizando FG. Deve-se observar que resultados da metodologia ASTM D4530-FG foram obtidos com uma massa de amostra cerca de 62X maior que as utilizadas na TG, de uma forma simplificada a TG é cerca de 62X mais sensível que o método padrão.



**Figura 5.2.9 - Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono comparando as metodologias ASTM D4530 - FP, ASTM D4530-FG e TG com gerador de gás. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas das medidas.**

#### **5.2.5. Termogravimetria utilizando cilindro de gás comprimido, para aferição do micro resíduo de carbono.**

A aplicação da termogravimetria no teste de micro resíduo de carbono tem como intuito o refinamento do resultado e com isso a diminuição da incerteza de medição da análise, a qual pode ser notada comparando os resultados das sessões 5.1.1 (ASTM D4530-FP) e 5.1.2 (ASTM D4530-FG) às quais obtiveram resultados semelhantes aos obtidos na sessão 5.2.4 (TG com gerador de gás). Entretanto a sessão 5.1.3 (ASTM D4530 10% residuais da destilação do biodiesel) apresentou os melhores resultados e com menor incerteza. Contudo a metodologia empregada na sessão 5.1.3 (ASTM D4530 10% residuais da destilação do biodiesel) não está de acordo com a RANP n° 14 de 11 de Abril de 2012. A Tabela 5.2.5.1 apresentará os resultados da análise de micro resíduo de carbono utilizando o cilindro de gás comprimido,

utilizando os mesmo ajustes mencionados na sessão 5.2.4 (TG com gerador de gás).

**Tabela 5.2.5 - Resultado da análise TG utilizando cilindro de gás comprimido.**

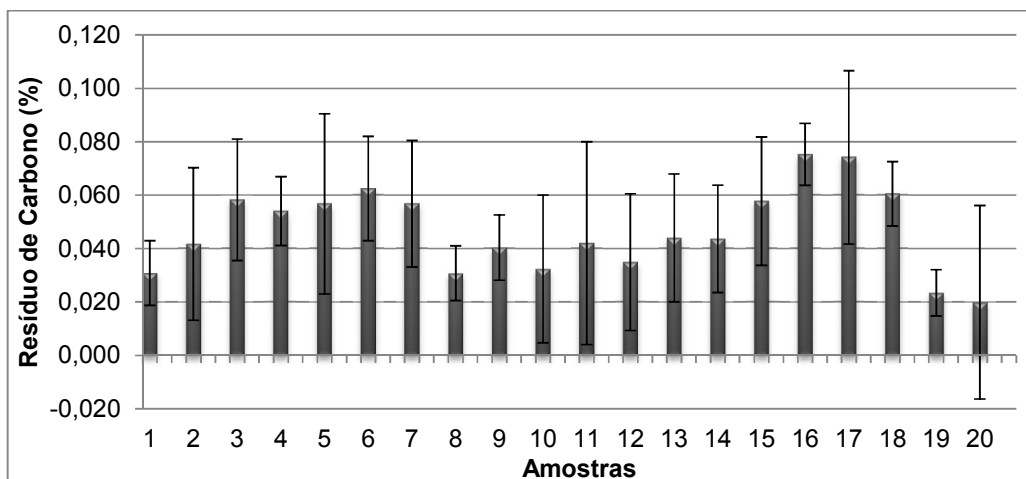
| Amostra | TG - Cilindro |           |        |           |
|---------|---------------|-----------|--------|-----------|
|         | Res (%)       | Média (%) | SD     | Incerteza |
| 1.1     | 0,0274        | 0,031     | 0,0049 | 0,012     |
| 1.2     | 0,0364        |           |        |           |
| 1.3     | 0,0286        |           |        |           |
| 2.1     | 0,0424        | 0,042     | 0,0115 | 0,029     |
| 2.2     | 0,0299        |           |        |           |
| 2.3     | 0,0529        |           |        |           |
| 3.1     | 0,0642        | 0,058     | 0,0092 | 0,023     |
| 3.2     | 0,0477        |           |        |           |
| 3.3     | 0,0629        |           |        |           |
| 4.1     | 0,0584        | 0,054     | 0,0052 | 0,013     |
| 4.2     | 0,0554        |           |        |           |
| 4.3     | 0,0483        |           |        |           |
| 5.1     | 0,0528        | 0,057     | 0,0136 | 0,034     |
| 5.2     | 0,0719        |           |        |           |
| 5.3     | 0,0456        |           |        |           |
| 6.1     | 0,0648        | 0,062     | 0,0079 | 0,019     |
| 6.2     | 0,0689        |           |        |           |
| 6.3     | 0,0537        |           |        |           |
| 7.1     | 0,0458        | 0,057     | 0,0095 | 0,024     |
| 7.2     | 0,0616        |           |        |           |
| 7.3     | 0,0629        |           |        |           |
| 8.1     | 0,0277        | 0,031     | 0,0041 | 0,010     |
| 8.2     | 0,0290        |           |        |           |
| 8.3     | 0,0354        |           |        |           |
| 9.1     | 0,0350        | 0,040     | 0,0049 | 0,012     |
| 9.2     | 0,0447        |           |        |           |
| 9.3     | 0,0413        |           |        |           |
| 10.1    | 0,0443        | 0,032     | 0,0112 | 0,028     |
| 10.2    | 0,0306        |           |        |           |
| 10.3    | 0,0222        |           |        |           |
| 11.1    | 0,0526        | 0,042     | 0,0153 | 0,038     |
| 11.2    | 0,0245        |           |        |           |
| 11.3    | 0,0490        |           |        |           |
| 12.1    | 0,0240        | 0,035     | 0,0103 | 0,026     |
| 12.2    | 0,0362        |           |        |           |
| 12.3    | 0,0445        |           |        |           |



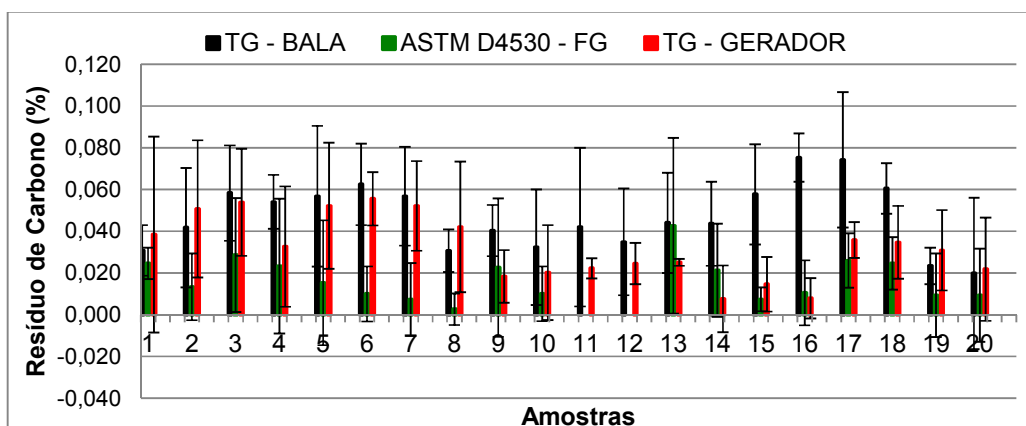
|             |        |       |        |       |
|-------------|--------|-------|--------|-------|
| <b>13.1</b> | 0,0355 | 0,044 | 0,0097 | 0,024 |
| <b>13.2</b> | 0,0545 |       |        |       |
| <b>13.3</b> | 0,0420 |       |        |       |
| <b>14.1</b> | 0,0463 | 0,044 | 0,0081 | 0,020 |
| <b>14.2</b> | 0,0345 |       |        |       |
| <b>14.3</b> | 0,0500 |       |        |       |
| <b>15.1</b> | 0,0610 | 0,058 | 0,0097 | 0,024 |
| <b>15.2</b> | 0,0653 |       |        |       |
| <b>15.3</b> | 0,0468 |       |        |       |
| <b>16.1</b> | 0,0746 | 0,075 | 0,0047 | 0,012 |
| <b>16.2</b> | 0,0709 |       |        |       |
| <b>16.3</b> | 0,0802 |       |        |       |
| <b>17.1</b> | 0,0757 | 0,074 | 0,0131 | 0,032 |
| <b>17.2</b> | 0,0864 |       |        |       |
| <b>17.3</b> | 0,0604 |       |        |       |
| <b>18.1</b> | 0,0661 | 0,060 | 0,0049 | 0,012 |
| <b>18.2</b> | 0,0572 |       |        |       |
| <b>18.3</b> | 0,0582 |       |        |       |
| <b>19.1</b> | 0,0219 | 0,023 | 0,0035 | 0,009 |
| <b>19.2</b> | 0,0274 |       |        |       |
| <b>19.3</b> | 0,0209 |       |        |       |
| <b>20.1</b> | 0,0125 | 0,020 | 0,0146 | 0,036 |
| <b>20.2</b> | 0,0366 |       |        |       |
| <b>20.3</b> | 0,0103 |       |        |       |

A Figura 5.2.5.1 é a representação em forma de gráfico de colunas dos resultados médios da Tabela 5.2.5.1 com suas respectivas incertezas. Nota-se na Figura 5.2.4.5 que somente uma amostra obteve um valor incerteza que aceitaria um valor negativo de resíduo de carbono. Dentro do grupo das metodologias que contemplam tanto a norma ASTM D4530 quanto a RANP n°14 de 11 de Abril de 2012, a metodologia que se utilizou da TG com o cilindro de gás comprimido foi a que obteve os resultados com as menores incertezas de medição.

A Figura 5.2.5.2 é a comparação dos resultados das sessões 5.1.2 (ASTM D4530-FG), 5.2.4 (TG com gerador de gás) e 5.2.5 (TG com cilindro de gás comprimido). É possível observar os valores médios são próximos, porém erros de medição são distintos, a metodologia empregando a TG com cilindro de gás comprimido apresentou melhor desempenho em comparação com as metodologias sem destilação.



**Figura 5.2.10- Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono utilizando TG com cilindro de gás comprimido. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas da medida.**



**Figura 5.2.11 - Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono comparando as metodologias TG Cilindro de gás comprimido, ASTM D4530-FG e TG com gerador de gás. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas das medidas.**

### 5.2.6. Termogravimetria e ASTM D4530-FGD.

Na sessão 5.2.1 (Cadinhos e transferência de amostra) o recipiente o qual foi acondicionada a amostra é de grande importância para não haver a perda da mesma. Para a termogravimetria esse parâmetro está diretamente ligado com a incerteza da medida, isso porque quanto maior a massa inserida no porta amostra maior será o valor do resíduo medido e menor será a incerteza.

Especialmente para este trabalho o qual trabalha em condições limite do equipamento.

É importante a correta escolha do material do porta amostra (cadinho) como demonstrado na sessão 5.2.1 a utilização de cadinhos inapropriados pode levar a conclusões errôneas.

Verifica-se na sessão 5.2.2 (Razão de Aquecimento) a razão de variação de temperatura com o tempo não é um parâmetro que influencia os resultados, como demonstrados na Figura 5.2.2.1. Evidenciando que o uso de razões de aquecimentos superiores a determinada na norma ASTM D4530 são aplicáveis, reduzindo o tempo de análise.

Foi demonstrado nas sessões 5.2.4 (TG utilizando gerador de gás) e 5.2.5 (TG utilizando cilindro de gás comprimido) a vantagem da TG frente aos métodos para a análise de resíduo de carbono utilizando FP (5.1.1) e FG (5.1.2), isso se dá majoritariamente devido ao sistema de pesagem empregados para a TG, embora a massa utilizada seja menor o sistema de pesagem do equipamento possui diversas vantagens em comparação com o método tradicional.

A sensibilidade da balança é um fator crítico para a análise de micro resíduo de carbono. O TGA utilizado como informado na sessão 4.2 (Materiais e Equipamentos) tem equipado uma balança de precisão de 0,1 µg, já uma balança analítica a precisão é de 0,01 mg ou de 10 µg. Logo a balança do TGA é 100X mais precisa que a balança analítica utilizada no estudo. A Tabela 5.2.6.1 condensa os melhores resultados obtidos para a TG.

**Tabela 5.2.6 - Tabela com os parâmetros ótimos para a TG.**

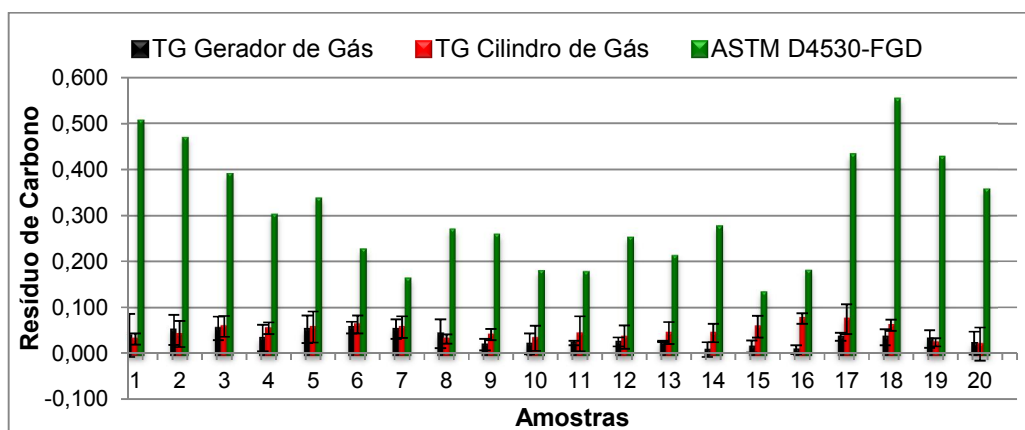
| <b>Parâmetros</b>           | <b>Condições ótimas</b>         |
|-----------------------------|---------------------------------|
| <b>Tipo de Cadinho</b>      | Platina                         |
| <b>Tamanho de Cadinho</b>   | Maior possível (140 µL)         |
| <b>Massa de Amostra</b>     | ¾ do volume do Cadinho (±80 mg) |
| <b>Vazão de Gás</b>         | 50 mL.min <sup>-1</sup>         |
| <b>Razão de Aquecimento</b> | 50 °C.min <sup>-1</sup>         |

Mesmo com o alto desempenho aplicada as análises de TG a metodologia que usa os 10% residuais da destilação do biodiesel obteve resultados mais satisfatórios na determinação do resíduo de carbono. A Figura 5.2.6.1 é um

gráfico de colunas comparando os resultados obtidos por TG com gerador de gás, TG com cilindro de gás comprimido e micro resíduo de carbono utilizando 10% residuais da destilação do biodiesel.

Embora a incerteza da medida do método ASTM D4530-FGD seja maior numericamente que a do TG, e vários casos, quando olhando somente o valor dos resultados e o quanto percentualmente representa essa incerteza de media, é notório que este método obteve os melhores resultados de todo o estudo.

Dessa forma, mesmo com as vantagens da TG o recurso da destilação da fração mais leve do biodiesel possibilita que mesmo utilizando equipamentos com menor sensibilidade e precisão obtenha-se um resultado estatisticamente melhor em comparação com métodos mais sofisticados.



**Figura 5.2.12 - Representação gráfica da análise de micro resíduo de carbono comparando as metodologias TG Gerador de Gás, TG Cilindro de gás comprimido e ASTM D4530-FGD. Sendo as colunas (grossas) os valores do resíduo (%) e as colunas negras verticais e finas as incertezas das médias.**

### 5.3. Tratamento Estatístico.

Na sessão 5.2.3 tentou-se empregar métodos multivariados de análise para tentar obter os pontos ótimos para as análises TG. Não foi possível obter uma modelagem adequada com esse artifício estatístico. Ainda que mais laborioso optou-se pelo ajuste univariado. Todavia é necessário comparar os resultados das análises e através de algum recurso estatístico para definir qual será a melhor metodologia.

Com base na tese de doutorado de SOUZA, S.V.C (33), optou-se por realizar uma análise de variância (ANOVA). Avaliaremos as metodologias separadamente, ASTM D4530-FP, ASTM D4530-FG, ASTM D4530-FGD, TG- Gerador e TG-Cilindro de Gás comprimido. Para evitar repetição de cálculos muito extensos vamos mostrar somente como foi construída uma das ANOVA somente com fins didáticos, e posteriormente colocaremos somente a Tabela ANOVA finalizada.

A ANOVA foi calculada com auxílio de um software de planilha eletrônica Microsoft EXCEL® e as tabelas apresentadas no ANEXO 1 descrevem o procedimento matemático do cálculo. O ANEXO 1 apresenta o cálculo da metodologia ASTM D4530-FP, que pode ser visualizado de maneira resumida na Tabela 5.3.1.

Para a ANOVA temos duas possibilidades de interpretação de resultados ou a hipótese nula ( $H_0$ ) é verdadeira ou é falsa. Para tal devemos definir qual é a nossa  $H_0$ . Neste caso  $H_0$  é verdadeira quando não há diferença entre as amostras, ou seja, as amostras são idênticas.

Efetuamos a análise de vinte amostras com três replicas, temos no total um espaço amostral de 60 resultados de resíduo de carbono. O que nos dá 59 graus de liberdade (GL).

$$GL = n - 1$$

**Equação 2 - Cálculo dos Graus de Liberdade.**

Define-se então o valor de confiança (1-p) ou de probabilidade (p) que a ANOVA deve cobrir da curva normal. Neste trabalho utilizou-se um  $p=0,05$  ou 5% ou um  $1-p=0,95$  ou 95%. Isso significa que em 95% dos resultados devem estar dentro de uma variação equivalente ao valor médio  $\pm 3$  SD.

Ao se definir a confiança ou probabilidade da ANOVA, definimos qual o valor crítico para o Teste F, neste caso o valor de  $F_{\text{crítico}}$ , que é obtido através da Tabela t-student (34) cruzando os valores de GL (59) e p (0,05 para distribuição bi-caudal ou 0,025 para a mono-caudal).

$$F_{\text{Crítico}}(GL=59, p=0,025) = 2,0010$$

**Equação 3 - Valor do  $F_{\text{crítico}}$  para GL=59 e p=0,025 (mono-caudal)**

Com o valor de  $F_{\text{crítico}}$  definido ao se realizar o Teste F é possível responder se a  $H_0$  é verdadeira ou falsa. Se o valor do Teste F obtido pela ANOVA for menor que o  $F_{\text{crítico}}$  logo temos que  $H_0$  é verdadeira e se  $F_{\text{crítico}}$  for maior, temos que  $H_0$  é falsa.

$$F < F_{\text{crítico}} \rightarrow H_0 \text{ é verdadeira (Homocedasticidade)}$$

**Equação 4 - Condição pra  $H_0$  ser verdadeira via Teste F.**

$$F > F_{\text{crítico}} \rightarrow H_0 \text{ é falsa (Heterocedasticidade)}$$

**Equação 5 - Condição pra  $H_0$  ser falsa via Teste F.**

Ao aplicarmos o Teste F se obtivermos um valor inferior ao  $F_{\text{crítico}}$ , temos que  $H_0$  é verdadeira, ou seja, existe homocedasticidade. Significando que os valores médios são idênticos e com isso demonstrando que o método é incapaz de distinguir uma amostra da outra.

A probabilidade (p) apresentada nas tabelas ANOVA está relacionada com a confiança do método, é outro parâmetro para solucionarmos a questão da  $H_0$ , dessa forma se  $p_{\text{experimental}}$  é menor que o  $p_{\text{confiança}}$  que foi delimitado ao se projetar o método temos que a  $H_0$  é falsa. Se  $p_{\text{experimental}}$  for maior que  $p_{\text{confiança}}$  temos que  $H_0$  é verdadeira.

$$p_{\text{experimental}} > p_{\text{confiança}} \rightarrow H_0 \text{ é verdadeira (Homocedasticidade)}$$

**Equação 6 - Condição pra  $H_0$  ser verdadeira via probabilidade.**

$$p_{\text{experimental}} < p_{\text{confiança}} \rightarrow H_0 \text{ é falsa (Heterocedasticidade)}$$

**Equação 7 - Condição pra  $H_0$  ser falsa via probabilidade.**

Em suma o p obtido via tabela ANOVA deve ser menor que p escolhido para definir o valor de confiança. Deve-se ficar atento que, os valores reportados nas Tabelas 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3, 5.3.4 e 5.3.5 são relativos a uma distribuição mono-caudal, assim sendo,  $p_{\text{experimental}}$  deve ser menor que 2,5E-02.

As Tabelas 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3, 5.3.4 e 5.3.5 são respectivas aos testes de ANOVA mono-caudal para as metodologias ASTM D4530-FP, ASTM D4530-FG, ASTM D4530-FGD, TG-Gerador e TG-Cilindro.

Tabela 5.3.1 - ANOVA mono-caudal método ASTM D4530-FP.

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | GL | Média Quadrática | Teste F  | Probabilidade (p) | RSD (%) |
|-------------------|-----------------|----|------------------|----------|-------------------|---------|
| Entre             | 5,35E-03        | 19 | 2,82E-04         | 9,90E-01 | 4,91E-01          | 67,73   |
| Dentro            | 1,14E-02        | 40 | 2,84E-04         |          |                   |         |
| Total             | 1,67E-02        | 59 |                  |          |                   |         |

Tabela 5.3.2 - ANOVA mono-caudal método ASTM D4530-FG.

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | GL | Média Quadrática | Teste F  | Probabilidade (p) | RSD (%) |
|-------------------|-----------------|----|------------------|----------|-------------------|---------|
| Entre             | 6,81E-03        | 19 | 3,58E-04         | 5,15E+00 | 6,48E-06          | 54,07   |
| Dentro            | 2,78E-03        | 40 | 6,95E-05         |          |                   |         |
| Total             | 9,59E-03        | 59 |                  |          |                   |         |

Tabela 5.3.3 - ANOVA mono-caudal método ASTM D4530-FGD.

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | GL | Média Quadrática | Teste F  | Probabilidade (p) | RSD (%) |
|-------------------|-----------------|----|------------------|----------|-------------------|---------|
| Entre             | 8,68E-01        | 19 | 4,57E-02         | 3,65E+02 | 8,07E-39          | 3,69    |
| Dentro            | 5,01E-03        | 40 | 1,25E-04         |          |                   |         |
| Total             | 8,73E-01        | 59 |                  |          |                   |         |

Tabela 5.3.4 - ANOVA mono-caudal método TG-Gerador.

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | GL | Média Quadrática | Teste F  | Probabilidade (p) | RSD (%) |
|-------------------|-----------------|----|------------------|----------|-------------------|---------|
| Entre             | 1,34E-02        | 19 | 7,06E-04         | 8,75E+00 | 5,69E-09          | 28,02   |
| Dentro            | 3,23E-03        | 40 | 8,07E-05         |          |                   |         |
| Total             | 1,66E-02        | 59 |                  |          |                   |         |

Tabela 5.3.5 - ANOVA mono-caudal método TG-Cilindro.

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | GL | Média Quadrática | Teste F  | Probabilidade (p) | RSD (%) |
|-------------------|-----------------|----|------------------|----------|-------------------|---------|
| Entre             | 1,42E-02        | 19 | 7,49E-04         | 8,30E+00 | 1,22E-08          | 20,22   |
| Dentro            | 3,61E-03        | 40 | 9,02E-05         |          |                   |         |
| Total             | 1,78E-02        | 59 |                  |          |                   |         |

Os resultados apresentados na Tabela 5.3.2 mostraram que a metodologia ASTM D4530-FG possui um valor de Teste F superior ao  $F_{\text{crítico}}$  delimitado pela confiança do ensaio, e também apresentou um valor de  $p_{\text{experimental}} < 0,025$ , significando que a metodologia possui heterodasticidade, dessa forma as Equações 7 e 5 são satisfeitas, demonstrando que a  $H_0$  é falsa,

o que significa que a metodologia é capaz de distinguir uma amostra da outra. Essa mesma conclusão pode ser tomado para as Tabelas 5.3.3, 5.3.4 e 5.3.5.

Todavia é importante perceber que quanto maior o valor de F melhor o método é, em outra palavra, quanto maior o F maior é a acurácia do método, assim sendo a metodologia ASTM D4530-FGD apresentou em sua Tabela 5.3.3 o maior F que é de 364,95, cerca de quase 42X mais precisa e exata que a melhor metodologia empregando simultaneamente os requisitos da norma padrão ASTM D4530 e da resolução da ANP de nº 14 de 11 de Abril de 2012, que foi o método TG cilindro de gás comprimido, Tabela 5.3.5.

Deve-se salientar que os métodos utilizando TG obtiveram resultados mais satisfatórios, do ponto de vista do Teste F, da Probabilidade (p) e do Desvio Padrão Relativo (RSD, *Relative Standard Deviation*) que os métodos conhecidos utilizados pela resolução ANP e a norma padrão, metodologias ASTM D4530-FP e ASTM D4530-FG.

É importante frisar que a metodologia utilizada para a TG utiliza uma massa cerca de 62X menor que o melhor método padrão de acordo com a RANP. O parâmetro massa de amostra é definido como parâmetro crítico na sessão 5.2.6 (Termogravimetria e ASTM D4530-FGD); Caso fosse utilizado o mesmo tipo de amostra (amostra concentrada) na metodologia TG Cilindro que a utilizada no método ASTM D4530-FGD é esperado que o valor do Teste F, da Probabilidade (p) e do RSD fossem inferiores aos ilustrados na Tabela 5.3.5.

Outro importante dado a ser analisado é a dispersão das incertezas em relação ao ponto médio. Essa dispersão está disposta nas Figuras 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3, 5.3.4 e 5.3.5, sendo elas respectivas as metodologias ASTM D4530-FP, ASTM D4530-FG, ASTM D4530-FGD, TG-Gerador e TG-Cilindro.



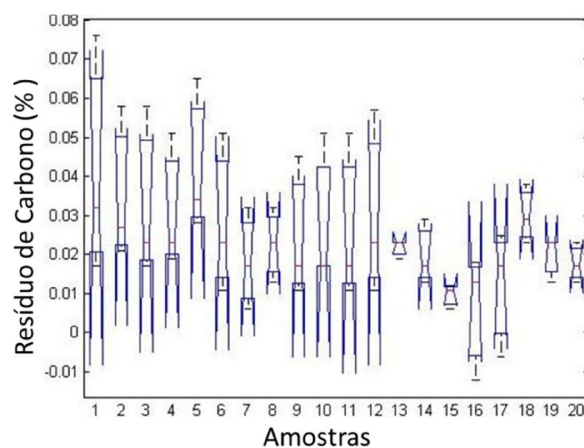


Figura 5.3.1 - Dispersão das incertezas da metodologia ASTM D4530-FP.

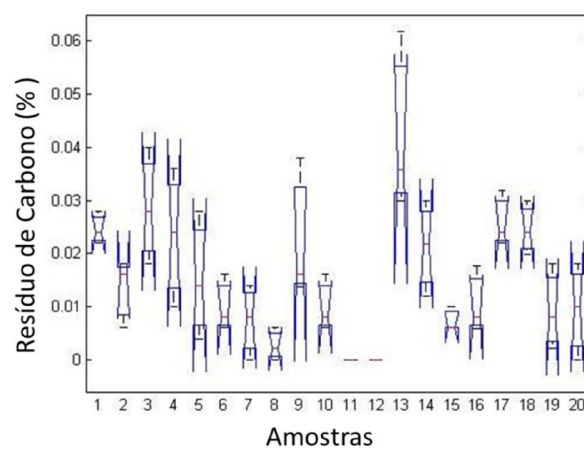


Figura 5.3.2 - Dispersão das incertezas da metodologia ASTM D4530-FG.

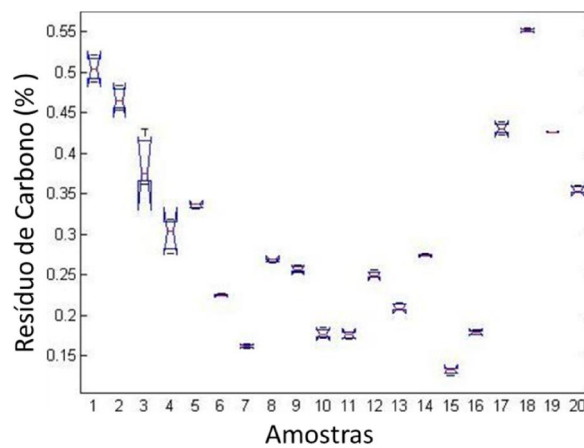
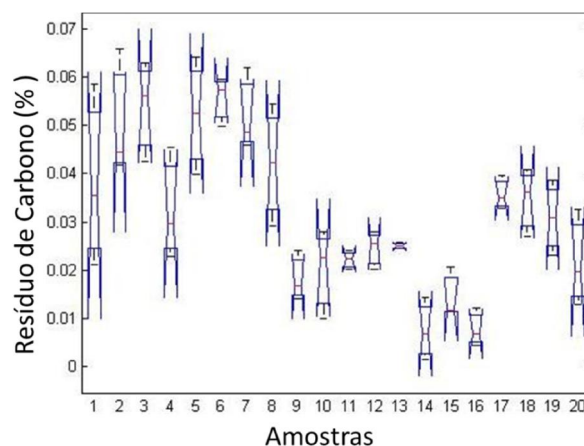
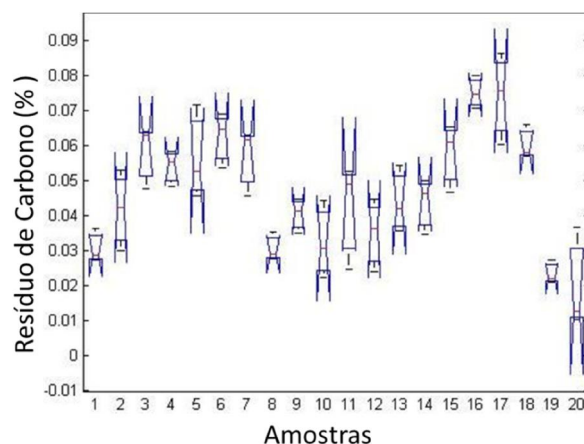


Figura 5.3.3 - Dispersão das incertezas da metodologia ASTM D4530-FGD.



**Figura 5.3.4 - Dispersão das incertezas da metodologia TG Gerador.**



**Figura 5.3.5 - Dispersão das incertezas da metodologia TG Cilindro.**

As Figuras de 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3, 5.3.4 e 5.3.5 são a representação das incertezas de medida para cada conjunto de amostras, elas demonstram a flutuação aceitável dos dados a partir de um valor determinado de confiança, ou seja, a incerteza representa a imprecisão da medida dos valores de resíduo de carbono das amostras. Estas figuras dão uma análise qualitativa do desvio padrão das amostras. Para calcular a incerteza das amostras foi utilizada a seguinte equação.

$$i = t \times \sqrt{\frac{SD}{N}}$$

**Equação 8 - Cálculo da incerteza (i).**

Temos que N é o valor do espaço amostral, ou o número de amostras. Temos que SD é o nosso desvio padrão amostral e que t é o valor do t-student para uma dada confiança (1-p) com um valor de GL igual a N-1. Para este trabalho foi utilizado GL= 2 e uma confiança de 95%, assim o valor de t= 4,303

(34). Com a incerteza calculada é possível afirmar com 95% de confiança que o valor real da medida deve pertencer a uma faixa equivalente ao valor médio + (mais) ou - (menos) o valor da incerteza.

Devido a otimização das variáveis da metodologia TG-Gerador, a Tabela 5.3.4 ficou semelhante à Tabela 5.3.5, metodologia TG-Cilindro, tanto na acurácia (valor do Teste F) quanto no erro residual.

O erro residual é apresentado na última célula preenchida da coluna Média Quadrática da tabela ANOVA, ele significa o erro aleatório da medida, esse tipo de erro não controláveis, tais como as flutuações naturais de medida. Quanto menor o valor do erro residual significa que a metodologia apresenta menor flutuação em suas medições, ou menor ruído.

A Tabela 5.3.6 compara os resultados das metodologias TG-Gerador e TG-Cilindro através de ANOVA.

**Tabela 5.3.6 - ANOVA mono-caudal método TG-Gerador vs. TG-Cilindro.**

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | GL | Média Quadrática | Teste F  | Probabilidade (p) | RSD (%) |
|-------------------|-----------------|----|------------------|----------|-------------------|---------|
| Entre             | 2,23E-03        | 1  | 2,23E-03         | 6,80E+00 | 8,43E-01          | 45,80   |
| Dentro            | 1,24E-02        | 38 | 3,28E-04         |          |                   |         |
| Total             | 1,47E-02        |    |                  |          |                   |         |

Analisando a Tabela 5.3.6 é possível concluir com 95% de confiança que a  $H_0$  é falsa, com base no valor da Probabilidade (p) que é menor que  $p_{\text{confiança}} = 0,025$  (95% mono-caudal), e que pelo Teste F que possuiu um valor superior ao  $F_{\text{crítico}} (GL=39, p=0,025) = 2,0227$  (34), assim a metodologia TG-Gerador é distinta da metodologia TG-Cilindro estatisticamente, afirmando a heterodasticidade. Avaliando o RSD observa-se uma grande variação dos resultados a cerca do valor médio global (Vide Média Global, ANEXO 1).

Embora os resultados do Teste F e do erro residual (Média Quadrática) para as metodologias que utilizaram a TG foram muito similares, a Tabela 5.3.6 nos mostra somente que as metodologias são diferentes, mas não diz nada sobre qual delas é mais exata e precisa. Já que tanto o Teste F, quanto a Probabilidade (p) e o erro residual são em sua magnitude similares devemos recorrer ao RSD para avaliarmos qual metodologia é mais exata e precisa. Com base no RSD ilustrado nas Tabelas 5.3.4 e 5.3.5 a metodologia TG

Cilindro apresentou menor dispersão de seus resultados em torno do ponto médio global.

Verificando as Figuras 5.3.4 e 5.3.5 é notório que a metodologia TG Cilindro possui uma maior acurácia na determinação do valor real do mensurado, isso fica nítido ao comparar a magnitude das barras de incerteza das figuras acima mencionadas. Podendo agora afirmar que a metodologia TG Cilindro é mais precisa e exata que a metodologia TG Gerador.

As metodologias ASTM D4530-FP e ASTM D4530-FG obtiveram valores de Teste F inferiores aos obtidos pelas metodologias as quais utilizaram TG. Também obtiveram resultados de Probabilidade (p) maiores que as metodologias que utilizaram TG, ou seja, um pior resultado, vide Equação 7. Obtiveram resultados de RSD superiores (maior dispersão) e comparando as Figuras 5.3.1, 5.3.2, 5.3.4 e 5.3.5, é notória a maior incerteza nas Figuras 5.3.1 e 5.3.2. Com essas informações é possível afirmar que as metodologias que empregam a TG são mais precisas e exatas do que as metodologias ASTM D4530-FP e ASTM D4530-FG.

Contudo a metodologia ASTM D4530-FGD apresentou os melhores resultados tanto no Teste F, Probabilidade (p), RSD, somente no quesito erro residual (Média Quadrática) as metodologias que utilizaram TG foram melhores, devido a grande precisão da balança e o ambiente altamente controlado que é fornecido dentro do TGA.

A concentração da amostra demonstra ser um fator crítico para a execução dessa análise. Os resultados estatísticos afirmam isso na Tabela 5.3.3. Com isso o método ASTM D4530-FGD demonstrou ter uma maior acurácia que os demais métodos.

## 6. CONCLUSÃO

Devido a seu carácter mais refinado a termogravimetria apresenta diversas vantagens perante os métodos ASTM D4530-FP e ASTM D4530-FG para a determinação do resíduo de carbono; Algumas dessas vantagens são: a acurácia do equipamento, a quantidade reduzida de amostra requerida para realização do ensaio, possibilidade de realização de ensaios em diferentes razões de aquecimento, atmosferas. Além de poder ser empregado em outras funções dentro do laboratório.

Já as metodologias ASTM D4530-FP, ASTM D4530-FG e ASTM D4530-FGD apresentam a possibilidade de realização de diversas análises simultaneamente, facilmente adaptadas a rotina laboratorial, o equipamento é de fácil operação e com o preço de aquisição inferior a um analisador termogravimétrico, porém seu uso é restrito a execução desse ensaio.

As Tabelas 5.3.4 e 5.3.5 em comparação com as Tabelas 5.3.1 e 5.3.2, as quais correspondem aos métodos não destilados, obtiveram uma superioridade estatística por parte da TG, isso é demonstrado pelo valor do Teste F que em ambos os casos são mais precisas que as metodologias padrões.

O erro residual o qual significa a flutuação natural dos resultados mostrou que as metodologias que utilizaram a TG obtiveram resultados inferiores aos métodos padrões, significando que os valores medidos possuem uma menor quantidade de ruídos, ou erros aleatórios.

Uma comparação pertinente é o quantitativo de amostra utilizado na TG é de cerca de 12X a 62X menor que a quantidade utilizada no método padrão,

demonstrando assim sua sensibilidade. Em relação aos métodos padrão ASTM D4530-FP e ASTM D4530-FG somente o método que utiliza a maior massa (FG) (62X maior que a massa utilizada na TG) consegue se aproximar na acurácia estatística do método que utiliza a TG, mas mesmo assim ele ainda é menos preciso que as metodologias que utilizam a TG.

A melhor condição experimental foi obtida somente quando destilou-se o biodiesel, assim o método padrão foi capaz de obter uma boa robustez, infelizmente não foram fornecidas amostras dos 10% residuais da destilação do biodiesel, mas contudo é passível de previsão que a TG obtenha resultados mais satisfatórios que os obtidos pelo método padrão, é claro se a tendência permanecer.

Sobre a TG este trabalho explorou as capacidades máximas do equipamento fazendo-o operar em suas condições limite de detecção. Por isso observou-se algumas complicações, como por exemplo, a falta de um sistema que seja capaz de linearizar a vazão de gás dentro da câmara da balança. A implantação de tal dispositivo aumentaria a sensibilidade do equipamento, porém também seu custo. Contornou-se esse problema através do estudo univariado das condições ideais de operação.

A TG mostrou-se hábil na tarefa de aferir o resíduo de carbono em amostras de biodiesel e mostrou uma poderosa ferramenta para tal demanda, preenchendo requisitos estatísticos como a heterodasticidade, ou sua capacidade em distinguir uma amostra da outra, também mostrou-se como um método preciso e com pequeno erro residual.

No quesito fonte de suprimento de gás, a estatística demonstrou que utilizando os parâmetros adequados não há problemas em se utilizar ou o gerador de gás ou o cilindro de gás comprimido, os métodos são equivalentes e igualmente úteis para medir o resíduo de carbono, embora o método utilizando cilindro de gás comprimido apresentou ligeira superioridade.

Logo a termogravimetria apresenta-se com método alternativo para a análise de micro resíduo de carbono em biodiesel. Além da capacidade de poder ser empregado em outras áreas de atuação, o que pode gerar renda, via serviços prestados pelo laboratório ou também ser utilizado para pesquisa científica.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. **BRASIL**. PAC2. [Online] Portal Brasil, 2011. [Citado em: 28 de Junho de 2012.] <http://www.brasil.gov.br/pac/o-pac/medidas-institucionais-e-economicas-e-investimentos>.
2. —. Matriz Energética. [Online] Portal Brasil, 2011. [Citado em: 28 de Junho de 2012.] <http://www.brasil.gov.br/cop/panorama/o-que-o-brasil-esta-fazendo/matriz-energetica>.
3. —. PAC 2 - Relatórios. [Online] Portal Brasil, 2011. [Citado em: 28 de Junho de 2012.] <http://www.brasil.gov.br/pac/pac-2>.
4. —. Resolução CNPE nº 6. Brasília : Diário Oficial da União, 16 de Setembro de 2006.  
[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder\\_resolucoes/resolucoes\\_cnpe/2009/rcnpe%206%20-%202009.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=4231](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnpe/2009/rcnpe%206%20-%202009.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=4231).
5. —. Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. *Resolução ANP nº 14*. Brasília : Diário Oficial da União, 11 de Abril de 2012.  
[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml).
6. —. LEI Nº 11.097. Brasília, Distrito Federal, Brasil : Diário Oficial da União, 13 de Janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.,  
[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/).
7. **HAINES, P. J.** *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*. Glasgow : Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman & Hall Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, 1995.
8. *Nomenclature for Thermal analysis - IV*. **MACKENZIE, R. C.** 11, London : IUPAC, 1985, Pure Appl. Chem., Vol. 57, pp. 1737-1740.

9. **WENDLAND, W Wm.** *Thermal Analysis*. 3<sup>a</sup>. s.l. : Wiley-Interscience, 1986. Vol. 19, Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications.
10. *Stability studies on nifedipine tables using termogravimetry and differential scanning calorimetry*. **CARVALHO FILHO, R. O., et al., et al.** 1, Budapest : SPRINGER, 2008, J. Therm. Anal. Calorim., Vol. 97. ISSN: 1388-6150.
11. *Stability studies on nifedipine tablets using thermogravimetry and differential scanning calorimetry*. **CARVALHO FILHO, R. O., et al., et al.** 2, Budapest : SPRINGER, 2008, J. Term. Anal. Calorim., Vol. 98. ISSN: 1388-6150.
12. *Thermal stability studies of some cerrado plant oils*. **GARCIA, C. C., et al., et al.** 3, Budapest : SPRINGER, 2007, J. Therm. Anal. Calorim., Vol. 87. ISSN: 1388-6150.
13. *Thermogravimetric isolation and characterization of volatile fractions of petroleum*. **MEDEIRO, R. I., et al., et al.** 1, Budapest : SPRINGER, 2008, J. Therm. Anal. Calorim., Vol. 91. ISSN: 1388-6150.
14. *Estudo da ativação ácida e do tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas de Minas Gerais, Brasil*. **PRADO, C. M. R. e al, et.** São Paulo : SciELO, 2012, Ceramicas [online], Vol. 53, pp. 111-117. n 345. DOI: 10.1007/s10973-007-7597-7..
15. *Standard test method for determination of carbon residue (Micro Method)*. **ASTM STANDARD D4530**. West Conshohocken : ASTM International, 2011. DOI: 10.1520/D4530 -11.
16. **BRASIL**. Biodiesel o novo combustível do Brasil, Programa Nacional de Produção e Uso do biodiesel. [Online] 2011. [Citado em: 29 de Junho de 2012.] [http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/galerias/arquivos/biodiesel/cartilha\\_biodiesel\\_portugues.pdf](http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/galerias/arquivos/biodiesel/cartilha_biodiesel_portugues.pdf).
17. —. Programa nacional de produção e uso de biodiesel, inclusão social e desenvolvimento territorial. [Online] 2011. [Citado em: 29 de Junho de 2012.] <http://www.mda.gov.br/portal/saf/arquivos/view/nsmail.pdf>.
18. *Standard test method for Ramsbottom carbon residue of petroleum products*. **ASTM Standard D524**. West Conshohocken : ASTM International, 2010. [www.astm.org](http://www.astm.org). DOI: 10.1520/D0524-10.
19. *Standard test method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure*. **ASTM Standard D1160**. West Conshohocken : ASTM International, 2006. DOI: 10.1520/D1160-06.
20. **GONÇALVES, M. L. A. e al., et.** THERMOGRAVIMETRIC INVESTIGATION ON PREDICTION OF THERMAL BEHAVIOR OF PETROLEUM DISTILLATION RESIDUES. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005, Vol. 80, pp. 81-86.
21. **SOUZA, A. G., et al.** Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel. *J Therm Anal Calorim.* 2007, Vol. 90, pp. 945-949.



22. **FREIRE, L. M. S., et al.** Thermal investigation of oil and biodiesel from *Jatropha curcas* L. *J Therm Anal Calorim.* 2009, Vol. 96, pp. 1029-1033.
23. **FRANCO, P. I. B. M. e al, et.** Óleo de *Moringa Oleifera* Lam. Como potencial matéria-prima para produção de biodiesel. *3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel.* Brasília, DF, Brasil : s.n., 2009. Vol. 5, pp. 227-228. Livro de Resumos.
24. **PRADOS, C. P. e al, et.** Produção de biodiesel etílico a partir do óleo de *Crambe Abyssina*. *3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel.* Brasília, DF, Brasil : s.n., 2009. Vol. 3, pp. 237-238. Livro de Resumos.
25. **MARTI, B. F. e al, et.** *Química analítica cualitativa.* 14ª. Madrid : Paraninfo, 1992.
26. **ATIKINS, P. W., JONES, L.** *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.* [trad.] Ricardo Bicca de Alencastro. 3ª. Porto Alegre : Bookman, 2006.
27. **CHIEN, Y., LU, M., CHAI, M., BOREO, F. J.** Characterization of biodiesel and biodiesel particulate matter by TG, TG-MS, and FTIR. *Energy and Fuels.* 2009, Vol. 23, pp. 202-206.
28. **RODRIGUES, R. P., SIERENS, R., VERHELST, S.** Thermal and kinetic evaluation of biodiesel derived from soybean and higuera oil. *J Term Anal Calorim.* 2009, Vol. 96, pp. 887-891.
29. **SOUZA, A. G., et al.** Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel. *J Therm Anal Calorim.* 2007, Vol. 90, 3, pp. 945-949.
30. **TANAKA SCIENTIFIC LTDA.** Micro carbon residue tester – Model ACR-M3. *Instruction manual.* Tokyo, Japan : s.n., 199? Rev.2.10 100421.
31. **Mettler Toledo.** *Operation Instruction, TGA/SDTA 851e Module.* Switzerland : Mettler Toledo, 2001.
32. **Mettler Toledo.** *Operating Instructions, STARe Software.* Switzerland : Mettler Toledo, 2001.
33. **Souza, S.V.C.** Procedimento para validação intralaboratorial de métodos de ensaio: delineamento e aplicabilidade em análises de alimentos. *Tese de Doutorado.* Belo Horizonte : Faculdade de Farmácia UFMG, 2007.
34. easycalculation.com. [Online] easycalculation.com. [Citado em: 29 de Julho de 2013.] <http://easycalculation.com/statistics/t-distribution-critical-value-table.php>.

## 8. ANEXO 1 – Cálculo da ANOVA para a metodologia ASTM D4530-FP.

| Amostras | Replicatas |           |          | Média    | N*(M-MG)^2 | (X-M)^2  |          |          |
|----------|------------|-----------|----------|----------|------------|----------|----------|----------|
|          | 1          | 2         | 3        |          |            | 1        | 2        | 3        |
| 1        | 1,67E-02   | 3,22E-02  | 7,59E-02 | 4,16E-02 | 8,38E-04   | 6,21E-04 | 8,86E-05 | 1,18E-03 |
| 2        | 2,12E-02   | 2,66E-02  | 5,82E-02 | 3,53E-02 | 3,26E-04   | 2,00E-04 | 7,58E-05 | 5,22E-04 |
| 3        | 2,26E-02   | 1,71E-02  | 5,84E-02 | 3,27E-02 | 1,82E-04   | 1,02E-04 | 2,44E-04 | 6,61E-04 |
| 4        | 1,88E-02   | 2,28E-02  | 5,14E-02 | 3,10E-02 | 1,12E-04   | 1,50E-04 | 6,75E-05 | 4,18E-04 |
| 5        | 2,83E-02   | 3,41E-02  | 6,48E-02 | 4,24E-02 | 9,19E-04   | 1,98E-04 | 6,91E-05 | 5,01E-04 |
| 6        | 1,13E-02   | 2,27E-02  | 5,07E-02 | 2,82E-02 | 3,28E-05   | 2,85E-04 | 3,08E-05 | 5,04E-04 |
| 7        | 5,72E-03   | 1,71E-02  | 3,21E-02 | 1,83E-02 | 1,31E-04   | 1,58E-04 | 1,53E-06 | 1,91E-04 |
| 8        | 2,29E-02   | 1,25E-02  | 3,18E-02 | 2,24E-02 | 1,84E-05   | 2,65E-07 | 9,75E-05 | 8,76E-05 |
| 9        | 1,13E-02   | 1,70E-02  | 4,45E-02 | 2,43E-02 | 1,07E-06   | 1,68E-04 | 5,29E-05 | 4,09E-04 |
| 10       | 1,70E-02   | 1,69E-02  | 5,15E-02 | 2,85E-02 | 3,86E-05   | 1,31E-04 | 1,34E-04 | 5,29E-04 |
| 11       | 1,68E-02   | 1,12E-02  | 5,06E-02 | 2,62E-02 | 4,82E-06   | 8,84E-05 | 2,25E-04 | 5,95E-04 |
| 12       | 2,27E-02   | 1,13E-02  | 5,75E-02 | 3,05E-02 | 9,33E-05   | 6,12E-05 | 3,69E-04 | 7,30E-04 |
| 13       | 2,28E-02   | 2,28E-02  | 1,88E-02 | 2,15E-02 | 3,45E-05   | 1,78E-06 | 1,80E-06 | 7,16E-06 |
| 14       | 1,72E-02   | 2,90E-02  | 1,27E-02 | 1,96E-02 | 8,38E-05   | 5,93E-06 | 8,78E-05 | 4,81E-05 |
| 15       | 1,14E-02   | 1,16E-02  | 6,28E-03 | 9,75E-03 | 6,88E-04   | 2,76E-06 | 3,29E-06 | 1,21E-05 |
| 16       | 1,76E-02   | -1,18E-02 | 1,27E-02 | 6,13E-03 | 1,06E-03   | 1,31E-04 | 3,23E-04 | 4,27E-05 |
| 17       | 1,71E-02   | -5,70E-03 | 2,54E-02 | 1,23E-02 | 4,79E-04   | 2,38E-05 | 3,23E-04 | 1,71E-04 |
| 18       | 2,29E-02   | 2,87E-02  | 3,81E-02 | 2,99E-02 | 7,54E-05   | 4,93E-05 | 1,35E-06 | 6,70E-05 |
| 19       | 2,30E-02   | 2,31E-02  | 1,27E-02 | 1,96E-02 | 8,49E-05   | 1,14E-05 | 1,23E-05 | 4,76E-05 |
| 20       | 1,75E-02   | 2,33E-02  | 1,27E-02 | 1,78E-02 | 1,51E-04   | 1,13E-07 | 2,99E-05 | 2,63E-05 |

|                   |          |   |    |
|-------------------|----------|---|----|
| Média Global (MG) | 2,49E-02 | N | 20 |
|-------------------|----------|---|----|

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | GL | Média Quadrática | Teste F  | Probabilidade (p) | RSD (%) |
|-------------------|-----------------|----|------------------|----------|-------------------|---------|
| Entre             | 5,35E-03        | 19 | 2,82E-04         | 9,90E-01 | 4,91E-01          | 67,73   |
| Dentro            | 1,14E-02        | 40 | 2,84E-04         |          |                   |         |
| Total             | 1,67E-02        | 59 |                  |          |                   |         |

## 9. Currículo

### Pedro Ivo Brandão e Melo Franco

- Endereço para acessar este CV: <http://lattes.cnpq.br/7843072448470277>
- Última atualização: **Última atualização do currículo em 06/08/2012**
- 

#### Resumo informado pelo autor

Possui graduação em Química Bacharelado pela Universidade Federal de Goiás (2009). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Analítica, atuando principalmente nos seguintes temas: análise térmica, tg, dsc, fitoterápicos e differential scanning calorimetry (dsc).  
**(Texto informado pelo autor)**

#### Dados pessoais

Nome Pedro Ivo Brandão e Melo Franco

Nascimento 28/01/1987 - Goiânia/GO - Brasil

CPF 016.445.021-19

#### Formação acadêmica/titulação

|             |                                                                                                                                                                                                                                   |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2009 - 2012 | Mestrado em Química.<br>Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiania, Brasil<br>Título: Estudo comparativo das técnicas de Micro Resíduo de Carbono (ASTM D4530) e Termogravimetria na análise de biodiesel, Ano de obtenção: 2012 |
|             | Orientador: Maria Inês Gonçalves Leles                                                                                                         |
|             | Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior                                                                                                                                                       |
| 2005 - 2009 | Graduação em Química Bacharelado.<br>Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiania, Brasil                                                                                                                                          |
|             | Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico                                                                                                                                                     |

### **Formação complementar**

|             |                                                                                                                                     |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2012 - 2012 | Treinamento em Destilador Automático - Optist.<br>Pensalab Equipamentos Industriais S.A., Pensalab, Sao Paulo, Brasil               |
| 2012 - 2012 | Treinamento em iCAP 6300 Duo - Thermo Scientific.<br>Nova Analítica Importação e Exportação Ltda, Analítica, Sao Paulo, Brasil      |
| 2012 - 2012 | Treinamento em Densímetro - DA 645 Kem Kyoto.<br>ICR3 Científica Comércio e Representações Ltda, ICR3, Rio De Janeiro, Brasil       |
| 2011 - 2011 | Treinamento - Micro Resíduo de Carbono -ACR-M3.<br>ICR3 Científica Comércio e Representações Ltda, ICR3, Rio De Janeiro, Brasil     |
| 2011 - 2011 | Treinamento - Colorímetro Automático.<br>Pensalab Equipamentos Industriais S.A., Pensalab, Sao Paulo, Brasil                        |
| 2011 - 2011 | Treinamento - Analisador de Enxofre Total.<br>Pensalab Equipamentos Industriais S.A., Pensalab, Sao Paulo, Brasil                   |
| 2010 - 2010 | Incerteza de Medição no Projeto CELAB.<br>Fundação CERTI, CERTI, Florianopolis, Brasil                                              |
| 2010 - 2010 | Treinamento - Rancimat Biodiesel 873.<br>Metrohm Pensalab Instrumentação Analítica , METROHM, Sao Paulo, Brasil                     |
| 2010 - 2010 | Treinamento - Banho de Corrosão ao Cobre - DP 20.<br>ICR3 Científica Comércio e Representações Ltda, ICR3, Rio De Janeiro, Brasil   |
| 2010 - 2010 | Treinamento - AD6 (Tanaka).<br>ICR3 Científica Comércio e Representações Ltda, ICR3, Rio De Janeiro, Brasil                         |
| 2010 - 2010 | Treinamento-Ponto de Fugor-Pensky Martens-PMA 4.<br>ICR3 Científica Comércio e Representações Ltda, ICR3, Rio De Janeiro, Brasil    |
| 2009 - 2009 | Implantação da ABNT NBR ISO/IEC 17025: 2005.<br>Fundação CERTI, CERTI, Florianopolis, Brasil                                        |
| 2009 - 2009 | Treinamento - Titulador Potenciométrico -AT 500N 2.<br>ICR3 Científica Comércio e Representações Ltda, ICR3, Rio De Janeiro, Brasil |
| 2009 - 2009 | Treinamento - Karl Fischer Coulométrico-MKC 610 DT.<br>ICR3 Científica Comércio e Representações Ltda, ICR3, Rio De Janeiro, Brasil |
| 2009 - 2009 | Confiabilidade Metrológica no Projeto CELAB.<br>Fundação CERTI, CERTI, Florianopolis, Brasil                                        |
| 2009 - 2009 | Treinamento - Ponto de Entupimento - AFP 102.<br>ICR3 Científica Comércio e Representações Ltda, ICR3, Rio De Janeiro, Brasil       |

|             |                                                                                                                                 |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2009 - 2009 | Treinamento - Irox Diesel.<br>ICR3 Científica Comércio e Representações Ltda, ICR3, Rio De Janeiro, Brasil                      |
| 2009 - 2009 | Treiamento - Viscosímetro Automático - AKV 202.<br>ICR3 Científica Comércio e Representações Ltda, ICR3, Rio De Janeiro, Brasil |

*Produção em C, T & A*

## Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1.  PRADO, Cinara M. R., [Leles, M. I. G.](#), MEDEIROS, R. I., C. R. N. Otto, F. C. Damasceno, BRAIT, C. H. H., Franco, P. I. B. M., [Antoniosi Filho](#)  
1. Estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em Minas Gerais, Brasil. Cerâmica (São Paulo. Impresso). , v.58, p.111 - 117, 2012.  
[doi> Filho, R. O. C.](#), FRANCO, P. I. B. M., Conceição, E. C., [Leles, M. I. G.](#)  
2. Stability studies on nifedipine tablets using thermogravimetry and differential scanning calorimetry. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. [JCR](#), v.97, p.343 - 347, 2009.  
[doi> Filho, R. O. C.](#), Franco, P. I. B. M., Conceição, E. C., [Leles, M. I. G.](#)  
3. Stability studies on nifedipine tablets using thermogravimetry and differential scanning calorimetry. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. [JCR](#), v.93, p.381 - 385, 2008.  
[doi> GARCIA, C. C.](#), Franco, P. I. B. M., Zuppa, T. O., Antoniosi Filho, N. R., [Leles, M. I. G.](#)  
4. Thermal stability studies of some cerrado plant oils. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. [JCR](#), v.87, p.645 - 648, 2007.

## Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. [Filho, R.O.C.](#), FRANCO, P. I. B. M., [Conceição, E. C.](#), [Leles, M. I. G.](#)  
ESTABILIDADE E INTERAÇÃO FÁRMACO-EXCIPIENTES EM COMPRIMIDOS DE LIBERAÇÃO PROLONGADA DE NIFEDIPINA POR TG E DSCP In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2006, Poços de Caldas - MG.  
**V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Livro de Resumos.** , 2006. p.353 – 353
2. [GARCIA, C. C.](#), FRANCO, P. I. B. M., [Antoniosi Filho](#), Zuppa, [Leles, M. I. G.](#)  
ESTUDA DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS ÓLEOS DE AMBURANA, BARU E DA POLPA DO PEQUI In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2006, Poços de Caldas - MG.  
**V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Livro de Resumos.** , 2006. p.321 - 321

Página gerada pelo sistema Currículo Lattes em 06/08/2012 às 15:56:04.