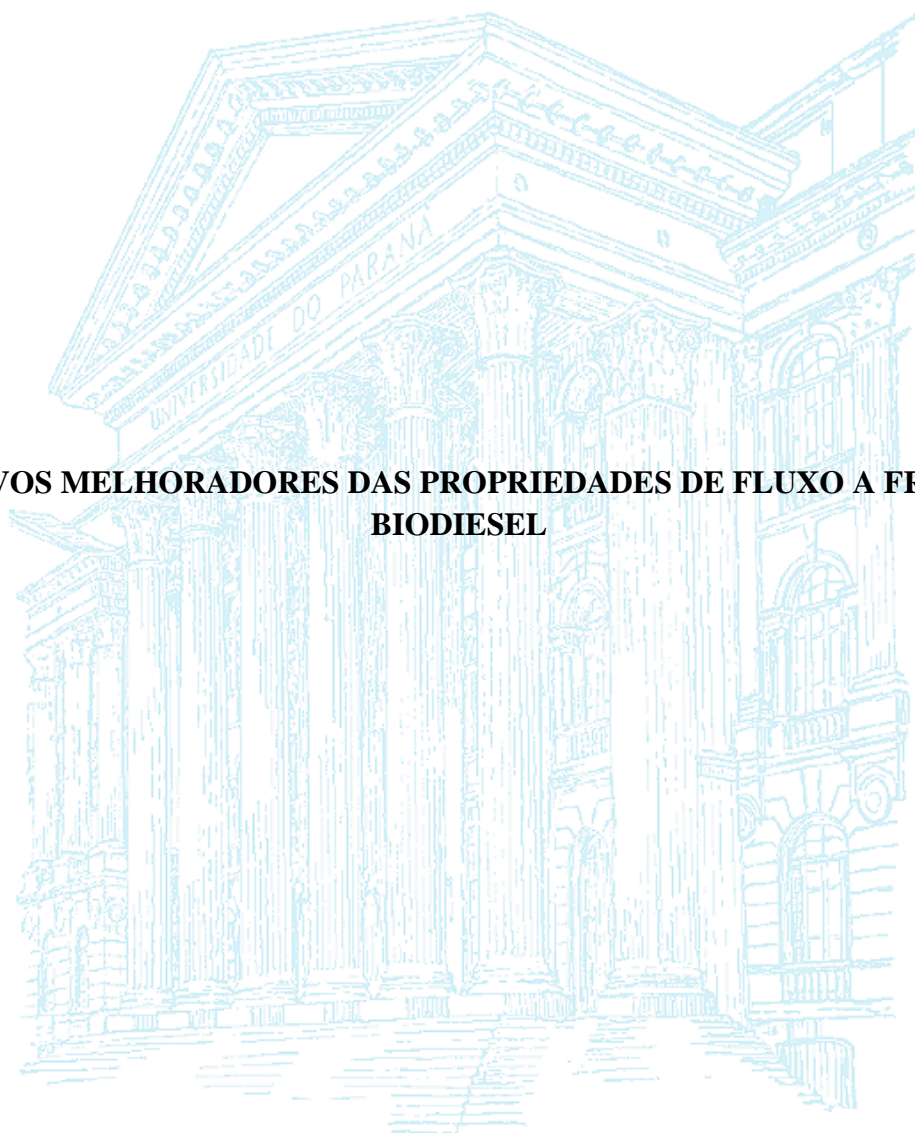


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MANUELA BALEN

**ADITIVOS MELHORADORES DAS PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO EM  
BIODIESEL**



CURITIBA

2012

MANUELA BALEN

**ADITIVOS MELHORADORES DAS PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO EM  
BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Desenvolvimento de Processos Químicos Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

CURITIBA

2012

Balen, Manuela

Aditivos melhoradores das propriedades de fluxo a frio em biodiesel / Manuela Balen. – Curitiba, 2012.

87 f. : il.; graf.; tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto

1. Biodiesel. 2. Aditivos. 3. Ácidos Graxos. 4. Cristalização. I. Yamamoto, Carlos Itsuo. II. Título.

CDD 665.538

## TERMO DE APROVAÇÃO

MANUELA BALEN

ADITIVOS PARA A MELHORIA DAS PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO EM  
BODIESEL

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

Departamento de Engenharia Química, UFPR

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida e por sempre me colocar entre as pessoas certas e na hora certa.

A minha família, em especial aos meus pais, Irineu e Élide, e ao meu irmão Mateus que com muito amor, carinho e dedicação, sempre me incentivaram a trilhar este caminho. Obrigado pelo aconchego das palavras e por se manterem sempre presentes.

Ao meu orientador Carlos Yamamoto, por todo o suporte, apoio e confiança repassada ao longo de todo o trabalho.

A Valcineide Tanobe pela dedicação, incentivo e colaboração na realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Combustíveis Automotivos – LACAUTets, por toda a estrutura e apoio disponibilizado durante o trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação de Engenharia de Química da UFPR, pela oportunidade e pelo precioso conhecimento repassado.

Aos meus colegas e amigos de mestrado, que fizeram destes últimos anos, tempos de verdadeiro companheirismo e alegrias em especial Odilon Araújo e Alexandre Marques de Almeida.

A Daniela de Araújo Sampaio amiga e colega de apartamento a tua parceria foi determinante para esta conquista.

Aos meus colegas de laboratório Karine Scroccaro, Fulvy Antonella Pereira e Vivian Valente que de forma distinta contribuíram para minha formação.

À Jéssica Daniele de Oliveira amiga querida nos momentos difíceis e alegres, a sua amizade generosa foi de grande importância neste último ano.

Aos distantes, mas não esquecidas amigas Patricia Gressana, Roberta Letícia Krüger e Roberta Treméa, pessoas de bom coração, foram fonte de força.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

*O que for a profundidade do teu ser, assim será teu desejo.*

*O que for o teu desejo, assim será tua vontade.*

*O que for a tua vontade, assim serão teus atos.*

*O que forem teus atos, assim será teu destino.*


*Brihadaranyaka Upanishad*




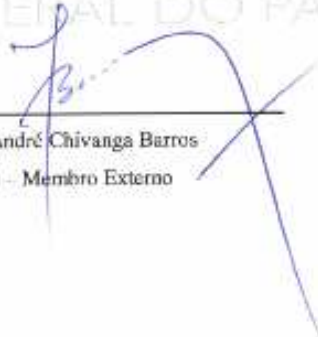
## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos trinta dias do mês de março de 2012, no Auditório Superior do Prédio de Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a trigésima quinta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Carlos Itsuo Yamamoto (PPGEQ/UFPR), Fernanda de Castilhos (PPGEQ/UFPR) e Antônio André Chivanga Barros (PPGEQ/FURB). Às 09h00min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Manuela Balen** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada *“Aditivos para Melhoria das Propriedades de Fluxo a Frio em Biodiesel”*. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 30 de março de 2012.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto  
(PPGEQ/UFPR) – Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Fernanda de Castilhos  
(PPGEQ/UFPR) – Membro Interno

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Antônio André Chivanga Barros  
(PPGEQ/FURB) – Membro Externo

## RESUMO

A utilização de biodiesel como combustível apresenta um potencial promissor no mundo inteiro. Um dos problemas enfrentados é a solidificação parcial ou a perda de sua fluidez, levando à interrupção do fluxo do combustível e ao entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor quando o veículo fica parado em local de baixa temperatura. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo a avaliação do potencial de compostos químicos como aditivos melhoradores de propriedades de fluxo à frio em biodiesel metílico de soja. Os compostos utilizados foram: etilenoglicol, d-limoneno, tween 80, álcool isoamílico, álcool butílico em diversos teores variando de 2000 a 20000 ppm. Os ensaios para a análise do ponto de fluidez e névoa foram realizados segundo a norma ASTM D-97 e D-2500, e os ensaios de ponto de entupimento seguindo a norma ABNT NBR 14747. A utilização das substâncias pesquisadas reduziu o ponto de fluidez e a aglomeração dos cristais de parafinas que alteram o equilíbrio de fases entre as frações de alcanos, e observou-se redução de 3 °C do ponto de névoa e -5 °C do ponto de entupimento de filtro de combustível, a um baixo custo.

Palavras-chave: Biodiesel. Aditivo, Ponto de Entupimento, Ponto de Fluidez, Ponto de Névoa.



## **ABSTRACT**

The use of biodiesel as a fuel has shown a promising potential in the world. One of the problems is the solidification or partial loss of its fluidity, leading to the interruption of fuel flow and clogging of the filtering system, causing problems when starting the engine when the vehicle is stopped in a low temperature. Thus, this study aims to evaluate chemicals as additives enhancers to the cold flow properties of biodiesel methyl soy and a test with diesel using compounds such as ethylene glycol, d-limonene, tween 80 and many alcohols at levels below 20000 ppm. Assays were performed in the equipment for analyzing the pour point and cloud (MPC-101L), according to ASTM D 97 and D 2500, and the plugging point test (AFP-101) according to ABNT NBR 14747. The use of these compounds reduced the pour point and the agglomeration of crystals of paraffins, allowing it to a 3 °C cloud point and -5 °C point clogged fuel filter, at a low cost.

**Key words:** Biodiesel. Additive. Cold flow, Plugging Point, Pour Point, Cloud Point.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEO .....	20
FIGURA 2 – MOLÉCULA QUÍMICA DE ÁCIDO GRAXO .....	24
FIGURA 3 – ESTRUTURA MOLECULAR DE ALGUNS ÁCIDOS GRAXOS C18 (A) ÁCIDO ESTERÁRICO, (B) ÁCIDO OLÉICO, (C) ÁCIDO LINOLÊNICO E (D) ÁCIDO $\alpha$ -LINOLÊNICO.....	25
FIGURA 4 – ESQUEMA GERAL DAS FORMAS POLIMÓRFICAS PRESENTES NOS COMPOSTOS GRAXOS (EX: TRIGLICERÍDEO PURO). (A) ESQUEMA DO EMPACOTAMENTO DAS CADEIAS CARBÔNICAS; (B) ESQUEMA COMPARANDO AS FORMAS POLIMÓRFICAS $\alpha$ , $\beta'$ E $\beta$ .....	26
FIGURA 5 – ESTRUTURA QUÍMICA DE (A) MONOGLICERÓIS, (B) DIGLICERÓIS E (C) TRIGLICERÓIS .....	27
FIGURA 6 – CRISTAL DO ÁCIDO GRAXO COM E SEM O ADITIVO DEPRESSOR DO PONTO DE FLUIDEZ.....	31
FIGURA 7 – FORMAÇÕES CRISTALINAS, RELAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS COM A TEMPERATURA E TRANSIÇÕES DE FASE CONSIDERADAS.....	34
FIGURA 8 – VISÃO CONFORMACIONAL DE SISTEMAS GRAXOS (ÓLEOS E GORDURAS) EM VÁRIAS ESCALAS DE TAMANHO .....	35
FIGURA 9- ILUSTRAÇÃO DO FORMATO DOS CRISTAIS DA INSERÇÃO DO ADITIVO. ....	38
FIGURA 10– CROMATÓGRAFO CG-FID .....	50
FIGURA 11 – VISTA GERAL DO APARATO EXPERIMENTAL DE PONTO DE ENTUPIAMENTO, NÉVOA E FLUIDEZ.....	51
FIGURA 12- MINI POUR/CLOUD POINT TESTER (MPC- 101 L).....	52
FIGURA 13– COLD FILTER PLUGGING POINT TESTER (AFP–101).....	53
FIGURA 14 - AMOSTRA ANTES DO ENSAIO (a), AMOSTRA NO PN (b), AMOSTRA APÓS ENSAIOS DE PN E PF (c). ....	68
FIGURA 15 –AMOSTRA DO ENSAIO ANTES REALIZAR O TESTE DE ENTUPIAMENTO (a), AMOSTRA APÓS REALIZAÇÃO DO ENSAIO DE PE (b).....	68

## LISTA TABELAS

TABELA 1 – MATÉRIA-PRIMAS PARA BIODIESEL E AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS. ....	22
TABELA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA ÁCIDOS GRAXOS.....	24
TABELA 3 – PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DO BIODIESEL DERIVADO DE ÓLEO VEGETAL E DE GORDURA. ....	28
TABELA 4 – ESPECIFICAÇÕES DE ALGUNS ÓLEOS VEGETAIS <i>IN NATURA</i> E DO ÓLEO DIESEL.....	30
TABELA 5 - ADITIVOS PONTO DE FLUIDEZ, PONTO DE NÉVOA E PONTO DE ENTUPIAMENTO ENCONTRADOS NA LITERATURA ATUAL.....	40
TABELA 6 – PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO ALQUIL MONOÉSTER.....	41
TABELA 7 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS BMS 2.....	44
TABELA 8 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS BMS 3.....	45
TABELA 9 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO DIESEL.....	45
TABELA 10 – ADITIVOS SELECIONADOS. ....	47
TABELA 11 – CONDIÇÕES DAS SOLUÇÕES MÃE DE BIODIESEL TIPO 1.....	54
TABELA 12 - CONDIÇÕES DAS SOLUÇÕES MÃE DE DIESEL .....	54
TABELA 13 – CONDIÇÕES DAS SOLUÇÕES MÃE DE BIODIESEL TIPO 2.....	55
TABELA 14 – CONDIÇÕES DAS SOLUÇÕES MÃE DE BIODIESEL TIPO 3.....	56
TABELA 15 - QUANTIDADE EM VOLUME DE ADITIVO ADICIONADO NA SOLUÇÃO MÃE. ....	57
TABELA 16 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL.....	60
TABELA 17 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE BMS 1. ....	63
TABELA 18 - PROPRIEDADES DE FLUXO DO DIESEL.....	64
TABELA 19 – PROPRIEDADES DE FLUXO DO BMS 2.....	65
TABELA 20 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE BMS 3.....	67

## LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

NBR – Norma Brasileira

FAME – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (do inglês “*Fatty Acid Methyl Ester*”)

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

EN – Norma Européia

HLB - Balanços Hidrofílicos Lipofílicos

RPM – Rotação Por Minuto

TG – Triglicerídeo

DG – Diglicerídeo

MG - Monoglicerídeo

PE – Ponto de Entupimento

PF – Ponto de Fluidez

PN – Ponto de Névoa

PPD – Depressores do Ponto de Fluidez

DIC - Detector de Ionização de Chama

CG – Cromatógrafo Gasoso

S – Enxofre

R- Radical

## LISTA DE SÍMBOLOS

$x$  - Fração molar de óleo cristalizado

$R_g$  - Constante de gás

$T_g$  - Transição vítrea

$T_c$  - Temperatura de cristalização ( $^{\circ}\text{C}$ )

$P_f$  - Ponto de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )

$d$  - densidade

$m$  - massa (Kg)

$V$  - volume ( $\text{m}^3$  e/ou  $\text{L}^3$ )

ppm - Parte por milhão

$\alpha$  - Alfa (instável)

$\beta'$  - Beta linha (metaestável)

$\beta$  - Beta (estável)

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 OBJETIVO GERAL.....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
2.1 BIODIESEL .....	19
<b>2.1.1 Ácidos Graxos .....</b>	<b>23</b>
<b>2.1.2 Monoglicerol, Diglicerol e Triglicerol.....</b>	<b>26</b>
2.2 PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO EM COMBUSTÍVEIS E BIOCUMBUSTÍVEIS.....	27
<b>2.2.1 Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (CG-DIC)</b>	<b>29</b>
2.3 PONTO DE NÉVOA E PONTO DE FLUIDEZ.....	29
2.4 PONTO DE ENTUPIMENTO .....	32
2.5 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE CRISTAIS PARAFINICOS EM COMBUSTÍVEIS.....	32
<b>2.5.1 Forças moleculares .....</b>	<b>33</b>
2.6 TERMODINÂMICA DA CRISTALIZAÇÃO .....	35
2.7 ADITIVO .....	37
<b>2.7.1 Tipos de Aditivos .....</b>	<b>39</b>
2.8 ANTICONGELANTE.....	39
<b>2.8.1 Aditivos Comerciais.....</b>	<b>40</b>
<b>2.8.2 Classe de Aditivos Anticongelantes.....</b>	<b>42</b>
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	44
3.1 MATERIAIS .....	44
3.2 MÉTODOS.....	46
<b>3.2.1 Critérios de Escolha e Triagem dos Aditivos .....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.2 Caracterização do Biodiesel.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.2.1 Teor de éster .....</b>	<b>49</b>
<b>3.2.2.2 Determinação de mono-, di- e triglicerol.....</b>	<b>50</b>
3.3 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE FLUXO.....	50
<b>3.3.1 Preparo das soluções Biodiesel/Aditivo .....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.2 Cálculos da quantidade de aditivo .....</b>	<b>56</b>
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	60

4.1 Caracterização das amostras de biodiesel.....	60
4.2 Propriedades de Fluxo .....	60
5. CONCLUSÕES .....	69
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
7. REFERÊNCIAS .....	71
8. ANEXOS.....	71

## 1. INTRODUÇÃO

A atual situação mundial de urgente necessidade de encontrar soluções para as grandes crises de escassez de petróleo, previstas para um futuro não distante provocaram o rápido avanço em pesquisas que visam o desenvolvimento de tecnologias limpas, assim como, a busca por combustíveis alternativos provindos de fontes renováveis como o biodiesel. O biodiesel pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais. Existem dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas para tal fim, como soja, mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, dentre outras.

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, criado em 2004, por intermédio da lei nº 11.097 de janeiro de 2005, tem como objetivo garantir a produção de biodiesel economicamente viável, ainda considerando aspectos de inclusão social e desenvolvimento regional (POUSA *et al.*, 2007). Segundo o programa nacional de biodiesel, é prevista a mistura gradual de biodiesel na proporção de 2 % v/v (B2) ao diesel de petróleo até B5 (5 % de biodiesel) de forma obrigatória a partir de 2013 assim aumentando sucessivamente até o biodiesel puro (B100) (BRASIL, 2005).

A grande motivação para a produção e uso do biodiesel é o benefício social e ambiental em razão dos diferentes níveis de desenvolvimento econômico e social do país. De acordo com o Departamento de Energia e do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, o biodiesel permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o CO<sub>2</sub> é absorvido quando a planta cresce, e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor.

A qualidade do biodiesel produzido é um fator fundamental, que define o modo de funcionamento e o tempo de duração de um motor, sendo essencial garantir um produto de qualidade. As propriedades de fluxo do biodiesel são de grande importância especialmente quando estes combustíveis são utilizados em áreas de clima frio, sendo este um dos maiores desafios para o uso deste biocombustível como uma alternativa ao diesel. Com o decréscimo da temperatura, aumenta a viscosidade o diesel e o biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006). Se o aumento for significativo esta variação pode estar associada a transições de um comportamento reológico não-newtoniano (MACHADO *et al.*, 2002), ocasionando mudanças nas propriedades reológicas de fluxo e, assim, restringindo a passagem do combustível.



O abaixamento da temperatura, aproximando-se de 0 °C causará a formação de cristais parafínicos visíveis ( $d \geq 0,5 \mu\text{m}$ ) no biocombustível, neste processo de resfriamento observa-se a formação dos primeiros cristais definidos através do ponto de névoa (PN) (HOU e SHAW, 2008; CHANDLER *et al.*, 1992). Um decréscimo da temperatura abaixo do ponto de névoa propicia a formação de cristais maiores onde estes fundem-se uns aos outros impedindo o fluxo do combustível nas tubulações, assim o combustível perde sua fluidez, ocorrendo o fenômeno conhecido como ponto de fluidez (PF) (KNOTHE *et al.*, 2006; CHANDLER *et al.*, 1992). Assim, quando o combustível não conseguir escoar mais sobre a tubulação perderá a filtrabilidade atingindo o ponto de entupimento do filtro (PE).

Estas informações são de grande importância para avaliar a aplicabilidade do combustível em regiões de clima frio. Em determinadas épocas do ano, a região Sul e Sudeste do Brasil enfrenta temperaturas baixas, em torno de -4 °C a 8 °C (<http://www.brcactaceae.org/clima>, 2012). Neste sentido, há uma grande necessidade de se estudar aditivos anticongelantes para o biodiesel de modo que os motores que utilizam este combustível não sofram com problemas de ignição.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver aditivo para minimizar o problema de fluxo a frio do biodiesel, a partir de substâncias de baixo custo e que sejam adicionadas em quantidades que caracterizem a substância como aditivo. Portanto, este trabalho visa avaliar classes de compostos químicos que possam ser utilizados como aditivos melhoradores de propriedades de fluxo a frio do biodiesel.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo desta proposta, os seguintes passos foram desenvolvidos:

- a) Caracterização do biodiesel quanto as suas propriedades de fluxo a frio;
- b) Execução dos ensaios de ponto de névoa, fluidez e entupimento;
- c) Seleção de substâncias que possam servir como aditivos;

- d) Determinação das propriedades de fluxo a frio com os aditivos selecionados para Biodiesel puro (B 100);
- e) Determinação do ponto de névoa, fluidez e entupimento de fluxo a frio com os aditivos selecionados para o Diesel comercial S 500;

O escopo deste trabalho está dividido em 6 capítulos, incluindo esta introdução.

No segundo capítulo apresenta-se uma breve revisão bibliográfica sobre os assuntos inerentes à área de interesse deste trabalho: biodiesel, propriedades de fluxo a frio em combustíveis e biocombustíveis, ponto de névoa, fluidez e entupimento, mecanismo de formação de cristais parafínicos em petróleo e no biodiesel, termodinâmica da cristalização, aditivo e anticongelantes.

No terceiro capítulo são apresentados a procedência dos dados experimentais utilizados neste trabalho, o processo de ensaio de ponto de névoa, fluidez e entupimento.

No quarto capítulo são apresentados os valores da média dos ensaios PN, PF e PE.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões inerentes ao trabalho.

No sexto capítulo são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo contemplará uma breve explanação sobre o diesel e o biodiesel, bem como suas propriedades físico-químicas. Posteriormente serão ressaltados os principais aspectos do ponto de névoa e fluidez e do ponto de entupimento de filtro a frio e aditivos melhoradores de propriedades de fluxo. Assim apresentando informações importantes para a avaliação da aplicabilidade do biodiesel em regiões de clima frio e relatos de alguns trabalhos relacionados ao emprego de anticongelantes, aos quais seguem especificações que determinam os valores limites para as propriedades do biodiesel em baixa temperatura.

### 2.1 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível alternativo ao diesel de petróleo, produzido a partir de fontes renováveis e por isso de grande interesse nos meios produtivos. Os combustíveis alternativos devem ser tecnicamente viáveis, economicamente competitivos, ambientalmente aceitáveis e de grande disponibilidade. De acordo com KNOTHE (2006), o biodiesel apresenta as seguintes vantagens como combustível alternativo:

- compatibilidade ao diesel de petróleo;
- ser derivado de matérias-primas renováveis de ocorrência natural;
- biodegradabilidade;
- redução das emissões de gases do efeito estufa;
- alto ponto de fulgor, que confere armazenamento e manuseio mais seguros;
- boa capacidade lubrificante, ganhando importância com o advento do petrodiesel de baixo teor de enxofre.

Entre as matérias primas disponíveis para produção de biodiesel, os óleos vegetais têm sido largamente investigados como candidatos a programas de energia renovável. No entanto, a escolha da oleaginosa a ser utilizada deve considerar o teor em óleo vegetal, produtividade e adaptação territorial (RAMOS *et al.*, 2003). Dentre as oleaginosas já investigadas destaca-se a

soja que não apresenta limitações técnicas e possui área de cultivo (o Brasil é o segundo maior produtor) para suportar um programa de biodiesel para a formação de misturas com diesel convencional (MA e HANNA, 1999).

Quanto aos aspectos de produção de biodiesel, existem várias rotas usando misturas binárias com petrodiesel, microemulsificações, pirólise e a transesterificação (KNOTHE *et al.*, 2006). No entanto, o método que se destaca é a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois realizada em a presença de um catalisador. A FIGURA 1 representa a forma simplificada da reação química de transesterificação, onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> são ácidos graxos conhecidos por cadeias de ácidos graxos.

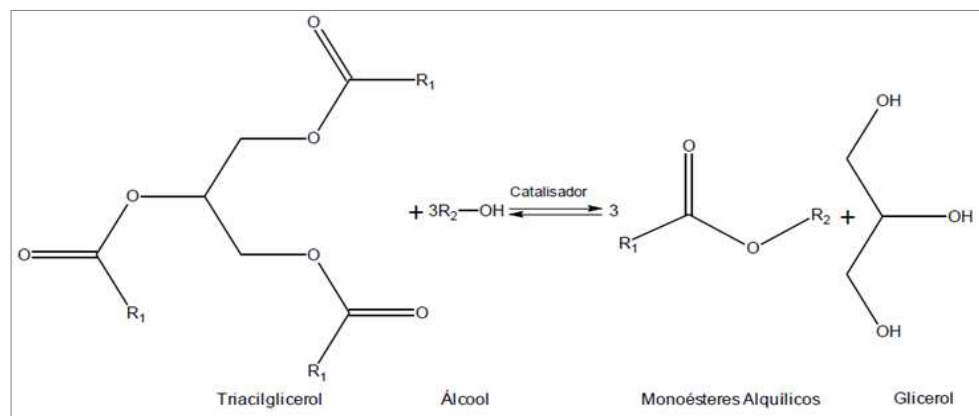


FIGURA 1 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEO  
 FONTE: SCHUCHARDT *et al.*(1998)

O processo de transesterificação de óleos vegetais pode ser realizado através de catálise homogênea ou heterogênea, entre elas alcalina com NaOH ou KOH; ácida (ácido sulfúrico, fosfórico e ácidos sulfônicos orgânicos) e/ou enzimática (lipases), e também por transesterificação supercrítica catalítica ou não catalítica.

A reação mais utilizada é a catálise homogênea alcalina, sendo que em nível industrial é realizada a uma razão molar óleo:álcool de 1:6 na presença de 0,4 % (m/m) de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, apresentando como resultado da reação a formação dos ésteres graxos e do glicerol como subproduto utilizado de diversas formas na indústria química (MA e HANNA, 1999). A utilização de álcoois como o etanol ou metanol são mais evidentes devido a diversas propriedades físicas dos álcoois tais como polaridade e conformação das cadeias carbônicas, destacando-se o metanol (álcool polar e de cadeia curta) pelo seu alto índice de conversão e viabilidade técnica (FREEDMAN *et al.*, 1986). A produção de biodiesel a base de óleo de soja e metanol gera o biodiesel metílico de soja, este

formado por vários ésteres metílicos, tais como palmitato, estearato, oleato, linoleato e linolenato (DEMIRBAS, 2002).

Os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), ou seja, o biodiesel é resultante da transesterificação dos ácidos graxos, está é uma reação reversível embora durante a produção não ocorra a reação reversa isto pelo fato que o glicerol formado na reação não é miscível ao produto, levando a um sistema de duas fases. A cinética da transesterificação do óleo de soja com metanol é definida como de segunda ordem (FREEDMAN, 1986). Conforme a resolução ANP N° 7, 2008 para ser considerado biodiesel, este tem de possuir no mínimo 96,5 % de teores de ésteres.

Na caracterização do biodiesel destacam-se: algumas características físico-químicas, tais como alta massa molecular, a presença de longas cadeias carbônicas, maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional, alto número de cetano, excelente lubricidade, não toxicidade e biodegradabilidade. O biodiesel apresenta ainda sensível redução na emissão de monóxido de carbono, óxidos sulfúricos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, o que lhe confere um caráter menos poluente em comparação ao diesel convencional (BRASIL, 2005). A TABELA 1 apresenta as matérias primas e as propriedades físico-químicas do biodiesel (LEUNG, 2009).

Apesar das inúmeras vantagens apresentadas de uso de biodiesel, o desempenho a baixas temperaturas pode afetar sua viabilidade comercial ao longo de todo o ano, particularmente em regiões climáticas de temperatura moderada. Testes de campo sobre o desempenho do biodiesel em climas frios são relativamente raros, mas há evidências de que, quando a temperatura ambiente aproxima-se da faixa entre 0 e 2 °C, o emprego de ésteres metílicos de óleo de soja (biodiesel) aumenta a ocorrência de problemas de desempenho. Geralmente, temperaturas noturnas situam-se nesta faixa, ésteres metílicos saturados presentes no biodiesel sofrem nucleação e formam cristais. Estes cristais restringem o fluxo das linhas de combustíveis e filtros durante a ignição matinal e podem levar a interrupção na alimentação do combustível e a subsequentes falhas no motor (KNOTHE *et al.*, 2006).

TABELA 1 – MATÉRIA-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL E RESPECTIVAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO COMBUSTÍVEL.

Tipo de óleo	Espécies	Composição Química (composição de ácidos graxos)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Ponto de Fulgor (°C)	Viscosidade Cinemática (cst, em 40 <sup>o</sup> C)	Acidez (mg KOH/g)	Poder Calorífico (KJ)
<b>Óleo Vegetais</b>							
Óleo comestível	Soja	C16:0,C18:1,C18:2	0,91	254	32,9	0,2	39,6
	Colza	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2	0,91	246	35,1	2,92	39,7
	Girassol	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2	0,92	274	32,6	-	39,6
	Palma	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2	0,92	267	39,6 <sup>a</sup>	0,1	-
	Amendoim	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2,C20:0,C22:0	0,90	271	22,72	3	39,8
	Milho	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2,C18:3	0,91	277	34,9 <sup>a</sup>	-	39,5
	Camelina	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2,C18:3, C20:0,C20:1,C20:3	0,91	-	-	0,76	42,2
	Canola	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2,C18:3	-	-	38,2	0,4	-
	Algodão	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2	0,91	234	18,2	-	39,5
	Semente de Abóbora	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2	0,92	>235	35,6	0,55	39
Óleo não-comestível	Pinhão manso	C16:0, C16:1,C18:0, C18:1,C18:2	0,92	225	29,4	28	38,5
	<i>Pongamia pinnata</i>	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2,C18:3	0,91	205	27,8	5,06	34
	<i>Sea mango</i>	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2	0,92	-	29,6	0,24	40,86
	<i>Palanga</i>	C16:0,C18:0, C18:1,C18:2	0,90	221	72,0	44	39,25
	Sebo	C14:0, C16:0, C16:1, C17:0, C18:0, C18:1, C18:2	0,92	-	-	-	40,05
	<i>Nile tilapia</i>	C16:0, C18:1, C20:5, C22:6, outros ácidos	0,91	-	32,1 <sup>b</sup>	2,81	-
	<i>Poultry</i>	C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3	0,90	-	-	-	39,4
Outros	Óleo de soja	Depende se o óleo de cozinha é novo	0,90	-	44,7	2,5	-

<sup>a</sup>Viscosidade cinemática em 38 °C, mm<sup>2</sup>/s.

<sup>b</sup>Viscosidade cinemática em 37 °C, mm<sup>2</sup>/s.

FONTE: Adaptado de LEUNG (2009).

De acordo com KARAOSMANOGLU *et al.*(1996), o refino dos produtos da reação de transesterificação se torna difícil e promove custos maiores. Os motores a diesel modernos têm um sistema de controle de injeção de combustível muito sensível. A alta viscosidade ocasiona uma atomização pobre do combustível, além disso, ocorre uma combustão incompleta, formando uma crosta nos injetores e acúmulo de combustível. O grau de pureza do biodiesel tem um efeito significativo nas propriedades dos combustíveis. Especialmente, a presença de triglicerídeos pode causar sérios problemas em sua aplicação. O combustível deve ser livre de água, álcool, glicerina e catalisador.

O estudo de YU *et al.* (1998) sobre o efeito de contaminantes residuais, oriundos dos processos de refino e de transesterificação, sobre as propriedades de fluxo a frio de ésteres metílicos de soja puro e/ou uma mistura com diesel comercial demonstram que, embora o ponto de fluidez não tenha sido afetado, o ponto de névoa aumenta com o aumento da concentração de monoglicerídeos e diglicerídeos. Concentrações baixas (1000 ppm) de monoglicerídeos ou diglicerídeos saturados aumentaram o ponto de névoa, enquanto a monooleína insaturada não afeta nem o ponto de fluidez nem névoa. A presença de materiais não saponificáveis aumenta a temperatura de cristalização, o PF e o PN de ésteres metílicos de soja não apresentando efeito algum sobre as propriedades de misturas. Outros processos de refino ou de transesterificação, podem influenciar as propriedades de fluxo a frio, estes incluem o álcool, ácidos graxos livre e triglicerídeos não reagidos.

Durante a operação dos motores de combustão interna, em especial motores ciclo diesel, um dos problemas tem sido a formação de compostos poluentes. Segundo Lee *et al.* (2002) e Watanabe *et al.* (1998) os motores ciclo diesel são um dos principais contribuintes para as emissões poluentes, tais como material particulado, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, estes responsáveis pela chuva ácida e contaminação fotoquímica. Contudo a grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores.

O biodiesel também possui características importantes, como maior viscosidade e maior ponto de fulgor do que o diesel convencional. É praticamente livre de enxofre e de compostos aromáticos, possui um teor médio de oxigênio em torno de 11% e produz emissões com menores níveis de CO<sub>2</sub>, de material particulado e de monóxido de carbono (MA e HANNA, 1999; KNOTHE *et al.*, 2005).

### 2.1.1 Ácidos Graxos

Os ácidos graxos são produzidos quando as gorduras são quebradas. São encontrados em óleos vegetais e gorduras animais, e variam no comprimento da cadeia de carbono e no número de duplas ligações (nível de insaturação) cuja molécula é representada na FIGURA 2. A fórmula representa o número de átomos de carbono na cadeia do ácido graxo e apresentando ligações duplas. Por exemplo, C18:3 (ácido linolênico) implica que este ácido graxo tem 18 átomos de carbono e 3 ligações duplas. Os ácidos graxos comuns existentes na molécula de triglicérideo, são listados na TABELA 2. As propriedades físicas e químicas do biodiesel dependem basicamente da distribuição dos ácidos graxos do triglicérideo utilizado na sua produção (CANAKCI, 2008).

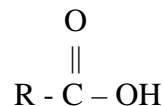


FIGURA 2 – MOLÉCULA QUÍMICA DE ÁCIDO GRAXO  
FONTE: A autora (2012)

TABELA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA DE ÁCIDOS GRAXOS.

ACÍDOS GRAXOS	ESTRUTURA QUÍMICA
Mirístico (14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmítico (16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Esteárico (18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oléico (18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleico (18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolênico (18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Araquídico (20:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Behênico (22:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Erúico (22:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

FONTE: CANAKCI (2008)



As cadeias de carbono dos ácidos graxos podem adotar muitas conformações, mas tendem a ser completamente estendidas, porque isso minimiza as repulsões estéricas entre os grupos metila vizinhos. Os ácidos graxos saturados empacotam-se de maneira eficiente em estruturas cristalinas, e uma vez que as atrações de van der Waals são grandes, eles têm ponto de fusão relativamente altos. Os pontos de fusão aumentam com o aumento da massa molecular. A configuração *cis* das ligações duplas de um ácido graxo insaturado representada nas FIGURAS 3 e 4, impõem uma curvatura rígida à cadeia de carbono que interfere no empacotamento do cristal, provocando uma redução nas atrações de van der Waals entre as moléculas. Os ácidos graxos insaturados, conseqüentemente, têm pontos de fusão mais baixos (SOLOMONS; FRYHLE, 2007).

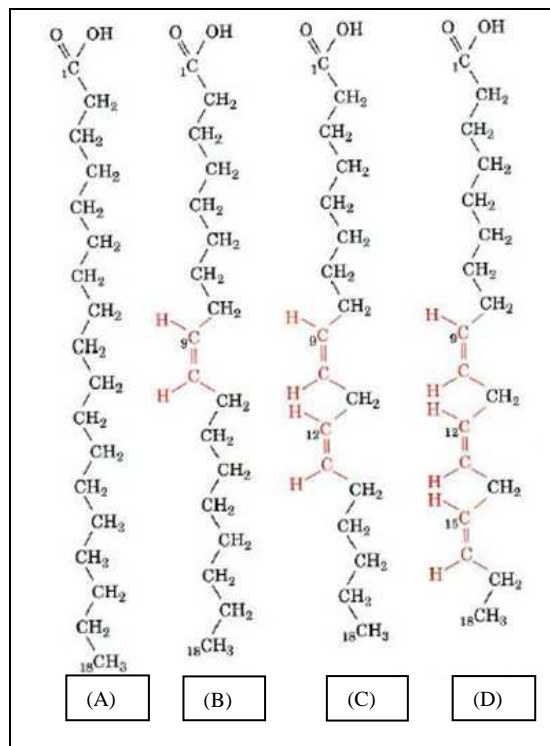


FIGURA 3 – ESTRUTURA MOLECULAR DE ALGUNS ÁCIDOS GRAXOS C18 (A) ÁCIDO ESTERÁRICO, (B) ÁCIDO OLÉICO, (C) ÁCIDO LINOLÊNICO E (D) ÁCIDO  $\alpha$ -LINOLÊNICO. FONTE: ADAPTADO DE VOET E VOET (2004)

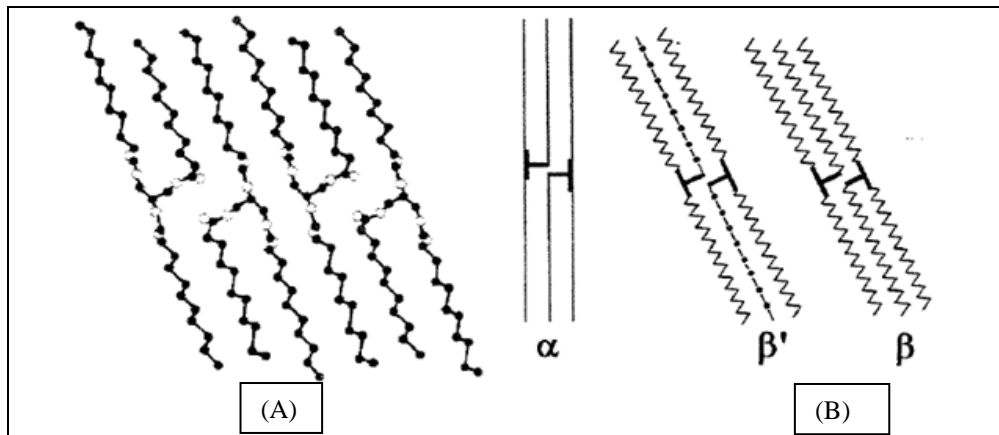


FIGURA 4 – ESQUEMA GERAL DAS FORMAS POLIMÓRFICAS PRESENTES NOS COMPOSTOS GRAXOS (EX: TRIGLICERÍDEO PURO). (A) ESQUEMA DO EMPACOTAMENTO DAS CADEIAS CARBÔNICAS; (B) ESQUEMA COMPARANDO AS FORMAS POLIMÓRFICAS  $\alpha$ ,  $\beta'$  E  $\beta$   
 FONTE: ADAPTADO DE ROLEMBEGR (2002)

A transesterificação compreende três reações reversíveis que são, cada uma com um ácido graxo ligado na esterificação do glicerol. O primeiro passo ocorre a conversão de triglicéridos (TG) e diglicerídeos (DC), seguido por conversão de diglicéridos (DC) para monoglicéridos (MG), e finalmente monoglicéridos (MG) para a glicerina, uma molécula de éster produzido por cada glicérido em cada um dos três passos. Em maior proporção são ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. Esta reação, tal como o hidrólise é reversível e requer um álcool para que ocorra o equilíbrio da produção de produtos, ésteres metílicos (FAME) ou etílicos (HOMBRIA, 2010).

### 2.1.2 Monoglicerol, Diglicerol e Triglicerol

A formação de glicerol na reação de transesterificação, ocorre a partir dos triacilgliceróis procedendo por etapas através dos diacilgliceróis e monoacilgliceróis, com uma molécula do alquil éster de ácido graxo sendo formada em cada etapa que se procede. Os diacilgliceróis atingem sua concentração máxima antes dos monoacilgliceróis correspondendo a formação de glicerol a partir de monoacilgliceróis, sendo mais rápido a formação dos monoacilgliceróis a partir de diacilgliceróis (KNOTHE, 2006).

De acordo com Knothe (2006), durante o processo de transesterificação os gliceróis intermediários como o mono- e diacilgliceróis são formados, sendo que uma quantidade destes pode permanecer retida no produto final dos ésteres metílicos ou outros alquil-ésteres. A FIGURA 5 mostra a estrutura química destes gliceróis. Além destes gliceróis parcialmente reagidos, os triacilgliceróis não reagidos bem como glicerol, ácidos graxos livres, álcool e catalisadores residuais podem contaminar o produto final. Os contaminantes podem levar a problemas operacionais quando o biodiesel é usado no motor, ocasionando a formação de depósitos, o entupimento de filtro e a deterioração do combustível.

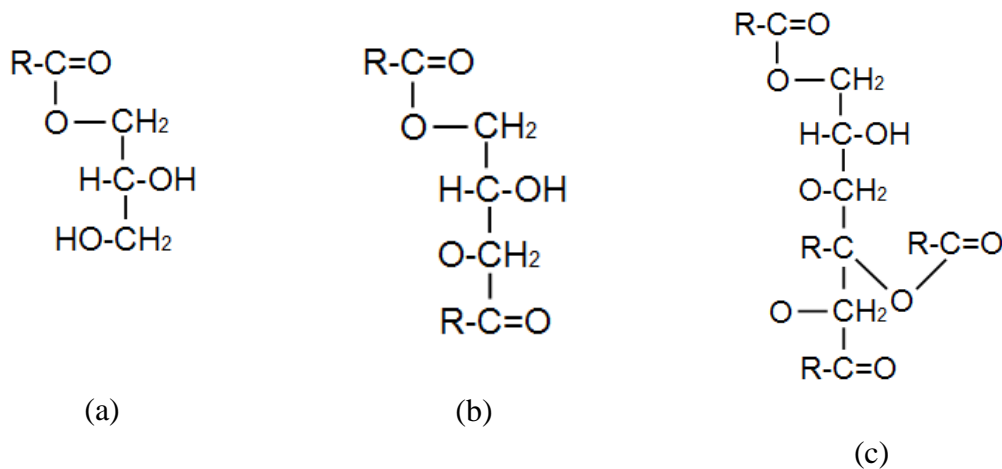


FIGURA 5 – ESTRUTURA QUÍMICA DE (A) MONOGLICERÓIS, (B) DIGLICERÓIS E (C) TRIGLICERÓIS

FONTE: A autora (2012)

## 2.2 PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO EM COMBUSTÍVEIS E BIOCMBUSTÍVEIS

O veículo que possui sistema de combustível diesel está susceptível a problemas de ignição na partida e desempenho, principalmente quando a temperatura ambiente diminui em direção a temperatura de saturação do combustível, assim parafinas com alta massa molecular apresentam tendência a nucleação e a formar cristais de cera suspensos na fase líquida, aos quais os cristais compõem-se por compostos aromáticos e *n*-alcanos de cadeia curta (CHANDLER, 1992).

Segundo Petinelli (1991), a cristalização de parafinas pode ser dividida em três etapas. A primeira etapa é a nucleação. Neste momento surgem os núcleos homogêneos de cristalização, a partir dos quais irão crescer os cristais de parafina. A segunda etapa é o crescimento, onde ocorre o transporte de massa da solução para os núcleos que foram

formados na etapa da nucleação. A terceira etapa consiste na aglomeração de cristais em crescimento que dão origem aos cristais de dimensões maiores.

Os combustíveis a diesel possuem ceras ou parafinas que se cristalizam em temperaturas contidas na faixa normal de operação dos motores, a temperaturas baixas, esses cristais de cera se aglomeram entupindo os filtros de combustível, e impedindo o funcionamento do motor, assim causando a solidificação do combustível, este fenômeno ocorre também no biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006). Portanto, para definir o comportamento do biodiesel em baixas temperaturas existem três propriedades importantes: ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento, sendo estas influenciadas pela matéria-prima, conforme pode-se observar na TABELA 3, que apresenta um resumo das propriedades de fluxo a frio de ésteres metílicos e etílicos puros de soja e de sebo puros empregados para a produção de biodiesel.

TABELA 3 – PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DO BIODIESEL DERIVADO DE ÓLEO VEGETAL E DE GORDURA

Óleo ou gordura	Grupo alquila	Ponto de Névoa (°C)	Ponto de Fluidez (°C)	Ponto de Entupimento (°C)	Referência
Soja	Metil	0	-2	-2	Dunn (1995)
Soja	Etil	1	-4	----	Fukuda (2001)
Sebo	Metil	17	15	9	Fukuda (2001)
Sebo	Etil	15	12	8	Fukuda (2001)

Entretanto, o método de transesterificação não altera a composição de ácidos graxos de soja e sebo. Devido a alta concentração de ácidos graxos saturados de cadeia longa o biodiesel de sebo bovino apresentou ponto de névoa de 17 °C, sendo isto ruim para as propriedades de fluxo a frio (KNOTHE *et al.*, 2006).

Foi relatado por SRIVASTAVA *et al.* (1993) que, a temperaturas próximas de 5 °C, a reologia dos ésteres metílicos de soja sofrem transição de um fluxo newtoniano para um fluxo do tipo pseudoplástico. Os fluidos pseudoplásticos experimentam uma diminuição na espessura da camada de cisalhamento, que corresponde as propriedades de fluidos não-newtonianos, exibindo reduções na viscosidade com o aumento da velocidade de cisalhamento (MANNING *et al.*, 2003).

### 2.1.3 Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (CG-DIC)

A composição do biodiesel, obtida por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (CG-DIC) permite identificar as estruturas químicas presentes em uma amostra de biodiesel e relacioná-las à dinâmica de cristalização da amostra. Esta não é uma relação direta, visto que ocorre cristalização simultânea de vários ésteres metílicos de ácidos graxos, e o comportamento da mistura dependerá de sua composição e até mesmo do regime de resfriamento.

Este ensaio é realizado num cromatógrafo gasoso (CG) de separação dos componentes de uma mistura, consistindo em duas fases em contato: uma fase permanece estacionária durante todo o processo, enquanto que a outra se move através dela. Na cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás. A fase estacionária é acondicionada na coluna, através do qual o gás de arraste irá fluir. A amostra é introduzida na coluna através de um injetor, onde o gás de arraste irá fluir e carregar a amostra. O componente da amostra cuja afinidade da fase estacionária for maior permanecerá mais tempo para ser eluído que aquele cuja interação é menor.

## 2.2 PONTO DE NÉVOA E PONTO DE FLUIDEZ

Os principais componentes de parafinas são os hidrocarbonetos alifáticos que são predominantes em petrolíferos. Segundo Silva (2004), sempre que a temperatura do óleo é reduzida, há uma temperatura limite em que é iniciada a nucleação das parafinas e a temperatura de cristalização conhecida como ponto de névoa. Observa-se que deste ponto em diante há uma aglomeração dos cristais formados, com conseqüente aumento na viscosidade do sistema, fluidez, e a geração de depósitos sólidos que tendem a reduzir ou mesmo tornar impossível a produção de petróleo e uso de produtos relacionados ao petróleo.

Dois importantes parâmetros podem ser citados para baixas temperaturas. Esses pontos são chamados de ponto de névoa e de ponto de fluidez. O biodiesel possui maior ponto de névoa e ponto de fluidez comparados ao diesel convencional (PRAKASH, 1998).

O ponto de névoa é a temperatura inicial de cristalização do óleo, influenciando negativamente o sistema de alimentação do motor, bem como o filtro de combustível, sobretudo quando o motor é acionado sob condições de resfriamento. Segundo Chiu *et al.* (2004) o ponto de névoa ocorre quando os hidrocarbonetos de cadeia longa do óleo diesel ou

os ácidos graxos saturados do éster iniciam a formação de pequenos cristais, e quando uma quantidade suficiente de cristais, que excedam o diâmetro de 0,5 µm, tenha-se precipitado.

De acordo com KNOTHE *et al.* (2006) o biodiesel apresenta ponto de névoa superior ao do óleo diesel (TABELA 4), para evitar os efeitos deste ponto utilizam-se aditivos apropriados para conferir maior fluidez resultando na diminuição do ponto de névoa e favorecendo o comportamento físico-químico do biodiesel. O ponto de névoa ocorre a uma temperatura mais elevada do que o ponto de fluidez, essa temperatura à qual um ácido graxo torna-se turvo devido à formação de cristais e ocorre a solidificação desses ácidos graxos saturados. Os cristais sólidos crescem rapidamente aglomerando-se, entupindo as tubulações de combustível e filtros causando problemas de operacionalidade. Compostos de ácidos graxos saturados têm pontos de fusão significativamente mais elevados do que os compostos de ácidos graxos insaturados. Assim o biodiesel que é derivado de gorduras ou óleos com quantidades significativas de compostos ácidos graxos saturados irá exibir pontos de névoa e ponto de fluidez mais elevados.

TABELA 4 – ESPECIFICAÇÕES DE ALGUNS ÓLEOS VEGETAIS *IN NATURA* E DO ÓLEO DIESEL.

Características	Tipos de óleos				
	Mamona	Babaçu	Dendê	Soja	Óleo diesel
Poder calorífico (kcal)	8913	9049	8946	9421	10950
Ponto de Névoa (°C)	10	26	31	13	0
Índice de Cetano	nd	38	38-40	36-39	40
Densidade a 25°C	0,9578	0,9153	0,9118	nd	0,8497
Viscosidade a 37,8°C (cSr)	285	30,3	36,8	36,8	2,0-4,3
Destilação a 90% (°C)	nd	349	359	370	338
Teor de cinzas (%)	nd	0,03	0,01	nd	0,014
Cor (ASTM)	1	0,5	1	nd	2
Resíduo de carbono Conradson sobre 10% do resíduo seco (%)	nd	0,28	0,54	0,54	0,35

nd- não determinado

Fonte: KNOTHE *et al.* (2006)

O ponto de fluidez corresponde à temperatura abaixo na qual o óleo apresenta dificuldades de fluir sob a ação gravitacional, e as propriedades reológicas do petróleo mudam, consideravelmente, passando a comportar-se como substância semi-sólida. Esta mudança de comportamento está associada à formação e ao crescimento dos cristais de parafina no petróleo (COSTA *et al.*, 2002). A formação dos cristais parafínicos modifica o ponto de fluidez dos óleos, podendo assim assumir características de fluido não-newtoniano,

apresentando dificuldades de escoamento devido à viscosidade elevada adquirida, provocando perda de carga no deslocamento.

Utiliza-se a norma American National Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products - ASTM D-97, 2004 para determinar o ponto de fluidez de produtos derivados de petróleo medindo-se o índice de temperatura baixa. Esse método de teste é destinado a todos os produtos petrolíferos e com procedimento adequado para óleo combustível não destilado. Atualmente, vários métodos de ensaio ASTM oferecem procedimentos alternativos para a determinação dos pontos de fluidez através de aparelhos automáticos. Para o ponto de névoa a normativa utilizada é a ASTM D-2500, esse método de ensaio somente é aplicado para os produtos que sejam transparentes em camadas de 40 mm de espessura, e com pontos de névoa abaixo de 49 °C.

A cristalização envolve o arranjo de moléculas em um padrão ordenado. Quando ramificações são introduzidos dentro das longas cadeias lineares de ésteres, as associações intramoleculares são atenuadas e reduzem a temperatura de cristalização (LEE *et al.*, 1995). A interação dos aditivos com o sistema pela introdução de ramificações e/ou interações moleculares, causa um rearranjo do cristal, neste caso, diminui o tamanho e a forma deste, conforme exemplificado no sistema representado na FIGURA 11, a qual mostra a interação entre o ácido graxo e o aditivo depressor do ponto de fluidez (PPD).

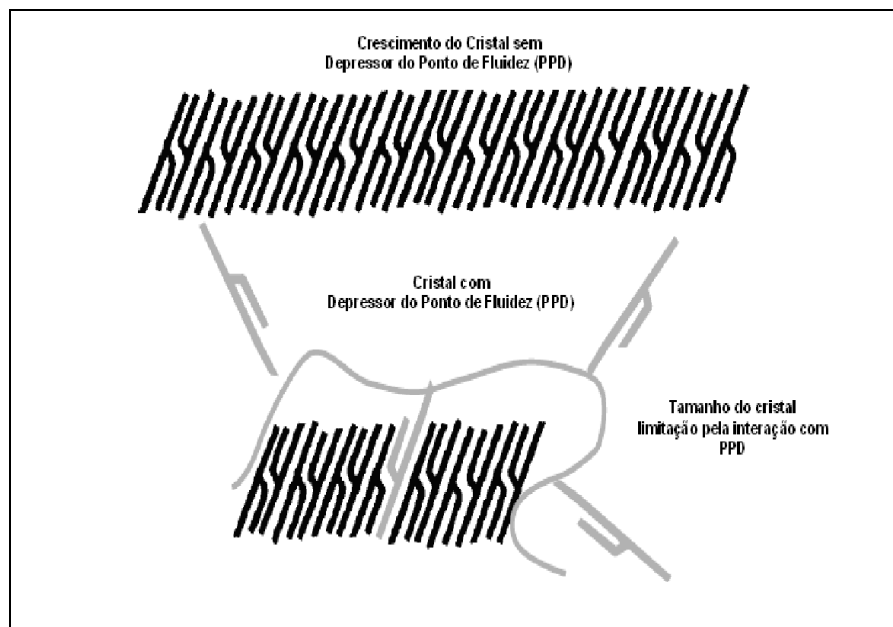


FIGURA 6 – CRISTAL DO ÀCIDO GRAXO COM E SEM O ADITIVO DEPRESSOR DO PONTO DE FLUIDEZ.

FONTE: ERHAN, 2005

### 2.3 PONTO DE ENTUPIMENTO

Na Europa Oriental, nos anos 60, foram desenvolvidos testes de laboratório úteis para prever a temperatura mínima de operação de combustíveis diesel, independentemente dos métodos de medida de ponto de névoa e de fluidez.

O ponto de entupimento de filtro a frio é definido como a maior temperatura em que o combustível, quando resfriado não flui através de um filtro padronizado (45 $\mu$ m), ou leva mais de 60 segundos para passar através desse filtro, segundo metodologia ABNT NBR 14747. O limite máximo para o ponto de entupimento do diesel, do biodiesel e de suas misturas variam conforme a região e a época do ano, mas de maneira geral, deve estar dentro do intervalo de 0 a 12 °C. É possível fazer associações entre este parâmetro e o ponto de congelamento do biodiesel.

Dunn (1999) mostrou que o ponto de entupimento de filtro a frio de biodiesel pode ser comparado à temperatura inicial determinada em uma curva DSC que é uma técnica que mede a temperatura e fluxo de calor associados às transições em materiais em função do tempo e da temperatura em uma atmosfera controlada.

De acordo com Lee (1995) o combustível diesel contém pequenas quantidades de hidrocarbonetos de cadeia longa, chamadas de parafinas, que se cristalizam em temperaturas contidas na faixa normal de operação dos motores diesel. Se as temperaturas forem bastante baixas, os cristais de parafinas se aglomerarão entupindo os filtros de combustível, o combustível poderá se solidificar se a temperatura baixar muito, o mesmo ocorre no biodiesel. Os ácidos graxos saturados produzem ésteres metílicos, fazendo com que ocorra a cristalização na temperatura próxima de 0 °C para o óleo de soja.

### 2.4 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE CRISTAIS PARAFINICOS EM COMBUSTÍVEIS

O nome de parafina (do latim *parum*=pouca e *affinis*=afinidade) é dado aos hidrocarbonetos saturados de cadeia acíclica, normal ou ramificada (ROCHA *et al.*, 1998). Na caracterização de um petróleo, o teor de parafinas está relacionado com a presença de frações mais pesadas que precipitam conforme às mudanças na temperatura.

A rede cristalina consiste de uma disposição tridimensional de partículas entrelaçadas, arrançadas como cadeias ramificadas e interligadas, formadas por cristais separados ou



agregados pré-formados (DEMAN, 1988). O fenômeno da deposição de ceras de petróleo representa problemas na produção, transporte e refino do petróleo bruto, podendo restringir o fluxo de petróleo e causar o entupimento das tubulações.

As ceras de petróleo (variando de C<sub>18</sub> a C<sub>90</sub>) têm sido caracterizadas em duas categorias principais: macrocristalina (*n*-alcanos) e microcristalina (iso-alcanos e ciclo-alcanos) (SRIVASTAVA *et al.*, 1993). A composição química da cera precipitada é diferente para os depósitos sólidos em óleos brutos, porque os depósitos contêm quantidades maiores de *n*-parafinas em comparação com o precipitado recuperado para o óleo.

Durante as etapas de produção, movimentação e tratamento ocorre a formação de depósito parafínico comum na indústria de petróleo devido a decorrência de modificações nas variáveis termodinâmicas que alteram a solubilidade das frações de *n*-alcanos presentes no petróleo, em especial os de cadeia linear e de alta massa molecular. A deposição de parafinas está associada ao equilíbrio de fases (ROCHA *et al.*, 1998). Segundo ROCHA *et al.* (1998) esse processo é função das características intrínsecas do petróleo e das variações de temperatura e de pressão durante a produção. Assim o aparecimento dos depósitos parafínicos acontece pela quebra deste equilíbrio, sendo provocado pelo resfriamento do petróleo.

As parafinas de cadeia normal com números de carbonos entre 20 e 30, geralmente cristalizam como grandes agulhas ou placas, e são chamados de precipitados macrocristalinos. Parafinas de cadeia normal com número de carbonos superior a 40, e também de cadeias ramificadas, precipitam como cristais amorfos, ou precipitados microcristalinos (AZEVEDO, 2001).

#### 2.4.1 Forças moleculares

As propriedades dos sistemas formados por triacilgliceróis são influenciadas por dois tipos de variáveis: intramoleculares e intermoleculares. As variáveis intramoleculares estão relacionadas somente à estrutura molecular e relacionam-se com a fórmula molecular do composto e sua conformação espacial. O tipo de ácido graxo e sua posição relativa em uma das três ramificações do glicerol influenciam diretamente nas propriedades termodinâmicas e de transporte, solubilidade no estado sólido, cristalização e fusão, conteúdo de gordura sólida, perfil de fusão (MU *et al.*, 2005).

A presença de ligações duplas tipo *cis* causa a quebra na conformação *zig-zag* planar nas cadeias carbônicas saturadas. Deste modo, os triacilgliceróis que apresentam em sua constituição ácidos graxos saturados apresentam mais espaços vazios entre as cadeias na fase

sólida cristalina. Em geral, quanto maior o espaço vazio entre as cadeias menor a energia de interação entre elas, causando maior facilidade de fusão dos triacilglicerídeos (GHOTRA *et al.*, 2002; SANTOS, 2010). No estudo da interação destes compostos com os aditivos é de suma importância o entendimento dessas propriedades, visto que os mecanismos de interação estão atuando de uma forma complexa.

Além destes fatores relacionados à estrutura molecular, fatores intermoleculares devem ser também considerados. Devido ao alto peso molecular, triacilglicéris tendem a solidificar-se em um arranjo cristalino que pode apresentar diferentes conformações (polimorfismo): forma  $\alpha$  (instável), com menor densidade de empacotamento cristalino, forma  $\beta'$  (metaestável) e forma  $\beta$  (estável), com maior densidade de empacotamento cristalino (SATO, 2001).

A FIGURA 9 apresenta as conformações cristalinas para os três polimorfos, as possíveis transições de fases e a relação entre a Energia Livre de Gibbs para estas transições. Conforme pode ser verificado pela FIGURA 9, cada molécula apresenta três valores de entalpia e temperatura de fusão, dependendo da mudança de fase considerada. Estas diferenças no arranjo cristalino afetam diretamente propriedades importantes relacionadas à fusão e cristalização.

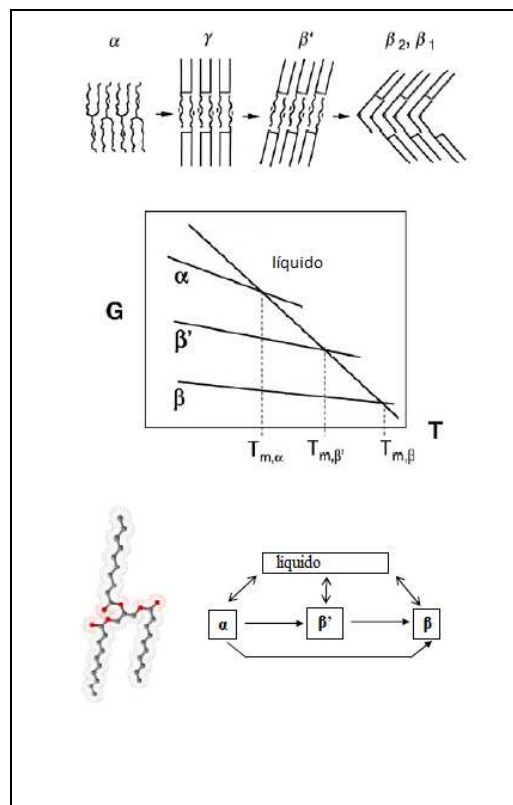


FIGURA 7 – FORMAÇÕES CRISTALINAS, RELAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS COM A TEMPERATURA E TRANSIÇÕES DE FASE CONSIDERADAS  
 FONTE: ADAPTADO DE SATO (2001)

Na FIGURA 10 pode-se observar como os cristais de óleos se formam. Muitos fatores podem influenciar na cristalização dos óleos, especialmente a maneira como estes são resfriados, a partir de seu estado líquido, pois quando um óleo líquido é resfriado, uma fase sólida se separa, cuja composição e quantidade dependem principalmente da velocidade de resfriamento e das temperaturas inicial e final (SILVA *et al.*, 2008).

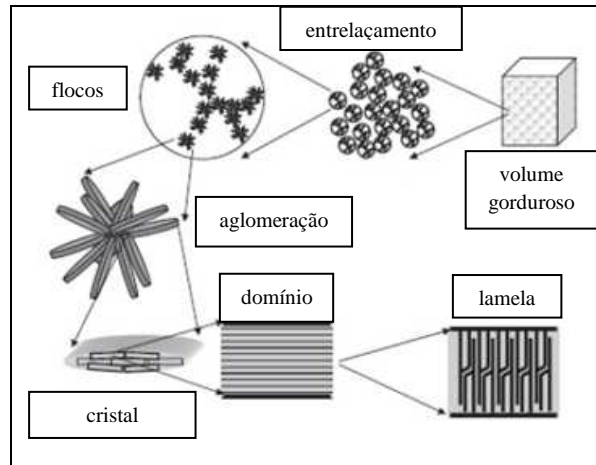


FIGURA 8 – VISÃO CONFORMACIONAL DE SISTEMAS GRAXOS (ÓLEOS E GORDURAS) EM VÁRIAS ESCALAS DE TAMANHO  
 FONTE: ADAPTADO DE TANG E MARANGONI (2007)

Durante a cristalização, o crescimento da rede sólida começa com sítios iniciais de nucleação, que crescem formando cristais maiores quando moléculas adicionais de triacilgliceróis cristalizam-se. Estes cristais maiores formam elementos microestruturais de que então se agregam em grupos maiores, chamados de microestruturas. Estes grupos se empacotam de modo regular e homogêneo, formando os blocos estruturais da rede cristalina da gordura (SILVA *et al.*, 2008).

## 2.5 TERMODINÂMICA DA CRISTALIZAÇÃO

O biodiesel é essencialmente uma mistura de ácidos graxos de éster de alquila. Existem contribuições termodinâmicas que estão relacionados com a composição do éster de alquila podendo assim ser explicado pela aplicação da teoria da cristalização do ponto de congelamento. O comportamento de fase da cristalização num modelo de misturas de lipídeos foi estudada pela aplicação da equação de Hildebrand para os resultados das análises em DSC de isotérmicas e não-isotérmicas (TORO-VAZQUEZ *et al.*, 2000). Ambos os estudos empregaram a forma da equação para misturas ideais, como:

$$\ln(x) = -\frac{\Delta H_{fus}}{R_g} \left[ \frac{1}{T_f} - \frac{1}{MP} \right] \quad (1)$$

onde a fração molar de óleo cristalizado ( $x$ ) é uma função da sua entalpia de fusão ( $\Delta H_{fus}$ ), a constante de gás ( $R_g$ ), sua temperatura inicial de cristalização ( $T_f$ ) em uma mistura e seu ponto de fusão em sua forma pura.

O comportamento de fase semelhante a depressão do ponto de congelamento foi observado em gas/óleo desparafinados com pares de cadeia longa ( $C_{20}$ - $C_{28}$ ) *n*-alcanos (DUNN, 1996). A teoria da depressão do ponto de congelamento previu com precisão o comportamento do fluxo à frio de misturas na cristalização de um sistema binário em um solvente que não congelam nas temperaturas estudadas. A teoria também explica como as pequenas frações de massa de cera podem influenciar desproporcionalmente as propriedades de fluxo a frio de misturas. Outro estudo realizado por Suppes *et al.*, 2000 examinou vários modelos teóricos e empíricos para misturas compostas de *n*-alcanos, olefinas e outros hidrocarbonetos e assim determinou que a depressão do ponto de congelamento foi a única teoria fundamentalmente correta para descrever os processos de cristalização em misturas líquidas orgânicas. Uma equação, derivada para misturas, onde a cristalização independe de espécies de soluto:

$$\ln(\gamma_i x_i) = -\frac{\Delta H_{fus}}{R_g} \left[ \frac{1}{T_f} - \frac{1}{MP} \right] - \frac{\Delta C_p}{R_g} \left[ 1 - \frac{MP}{T_f} + \ln \left( \frac{MP}{T_f} \right) \right] \quad (2)$$

onde  $\gamma_i$  e  $x_i$  são o coeficiente de atividade e a fração molar do componente “i” na fase líquida,  $\Delta H_{fus}$ , MP e  $T_f$  são parâmetros para o componente “i”, como definido na equação 1 e  $\Delta C_p$  é a capacidade diferencial de calor a pressão constante do componente “i” de espécies entre as fases líquida e sólida ( $C_p^L - C_p^S$ ). O coeficiente de atividade é responsável pelo comportamento não-ideal na fase líquida.

A Equação 1 foi aplicada para determinar  $C_p$  de biodiesel com base em estudos com misturas de cadeia longa ( $C_{16}$ - $C_{18}$ ) FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*) (IMAHARA *et al.*, 2006). Este modelo foi obtido através da definição  $\gamma_i = 1$ , baixa pressão ambiente, e assumindo  $\Delta C_p$  como apresentado na Equação 2 foi insignificante. FAME de misturas mostrou-se uma boa concordância entre  $T_f$  e os dados correspondentes de  $C_p$ . Os pontos eutéticos foram previstos para misturas com metil palmitato ( $C_{16}$ ) / estearato ( $C_{18}$ ). Algumas semelhanças foram observadas para as misturas de metil palmitato com dodecanoato ( $C_{12}$ ) e miristato ( $C_{14}$ ). Desvios de dados medidos entre  $T_f$  e  $C_p$  foram inferiores a 5 °C em misturas

com até cinco FAME. Os resultados também demonstraram que a  $T_f$  foi independente das espécies de FAME insaturados na fase de solvente (DUNN *et al.*, 1996).

Um estudo recente de Dunn, 2008 comparou os resultados da aplicação das Equações 1 e 2 para o modelo de cristalização do palmitato de metila e estearato em soluções com oleato de metila ( $C_{18:1}$ ). Valores de MP e  $\Delta H_{fus}$  de componentes puros foram medidos através do método de DSC. Resultando para misturas binárias indicadas um comportamento não ideal em relação a alta MP de solutos em contraste com os resultados de IMAHARA *et al.* (2006). Dados do coeficiente osmótico indicam que o oleato de metila teve um comportamento de forma independente do tipo do soluto na fase líquida (DUNN, 2008). O termo  $\Delta C_p$  na Equação 2 não teve valores significativos de  $T_f$ . Os resultados para misturas ternárias indicaram um ponto eutético em  $C_{16}/C_{18}$  com razão molar de 3,1:1. Apesar dos desvios obtidos entre os valores calculados e medidos de  $T_f$ , este obteve uma média inferior a 2,3 °C, o maior desvio ocorreu em  $C_{16}/C_{18}$  com razões molares perto do ponto eutético, sugerindo que o metil palmitato e o estearato não foram submetidos a cristalização independente.

## 2.6 ADITIVO

Os aditivos são substâncias ou misturas destas que são adicionados a produtos industriais, em pequenas proporções, com o objetivo de conferir funcionalidade, desempenho e requisitos de qualidade. De forma geral, tais substâncias podem melhorar as propriedades já existentes no produto, suprimir as indesejáveis e/ou introduzir novas (CARRETEIRO, 1998). A tecnologia dos aditivos aplica-se a todos os setores industriais (alimentos, fármacos, combustíveis, lubrificantes, produtos petroquímicos), atuando diretamente nas fases de processamento, armazenamento e distribuição no mercado.

Aditivos melhoradores de fluxo não influenciam na temperatura de saturação a baixa temperatura em que a nucleação do respectivo componente ocorre em combustíveis fósseis e nos ésteres metílicos de ácidos graxos, mas eles influenciam no tamanho, na morfologia dos cristais e na taxa de crescimento (KLEINOVA *et al.*, 2007).

Para Agaev e Khalin (1997) os aditivos anticongelantes para o ponto de fluidez geralmente são usados para diminuir os pontos sólidos dos produtos petrolíferos, e também para o uso em desparafinação do petróleo bruto. Estes aditivos tem função de criar uma

barreira de energia na superfície das partículas dos cristais de hidrocarbonetos sólidos impedindo a atração e a aglomeração dessas partículas.

Uma quantidade de aditivo pode efetivamente dispersar a cera de combustíveis destilados (SEMWAL; VARSHNEY, 1995). Este tipo de aditivo é adicionado para ajudar no fluxo à frio e é frequentemente usado em combinação aos aditivos convencionais como beneficiadores de baixas temperaturas modificando assim, o tamanho e a forma dos cristais de cera.

Muitos aditivos atuam na inibição do crescimento dos cristais pela redução de seu tamanho e também promovem a formação de uma barreira contra a sua aglomeração de modo a melhorar a operacionalidade do combustível, permitindo seu uso a temperaturas mais baixas. Geralmente não afetam o ponto de névoa, pois não alteram o início da formação dos cristais. Alguns aditivos, além de reduzir o tamanho de cristais formados, atuam na distorção do seu perfil, fazendo-os evoluir do tipo placa para um tipo irregular, como ilustrado na FIGURA 12. Estes aditivos são efetivos na melhoria do escoamento do fluido reduzindo o limite do seu ponto de fluidez, porém não atuam na prevenção do entupimento dos filtros (CHIU *et al.*, 2004).

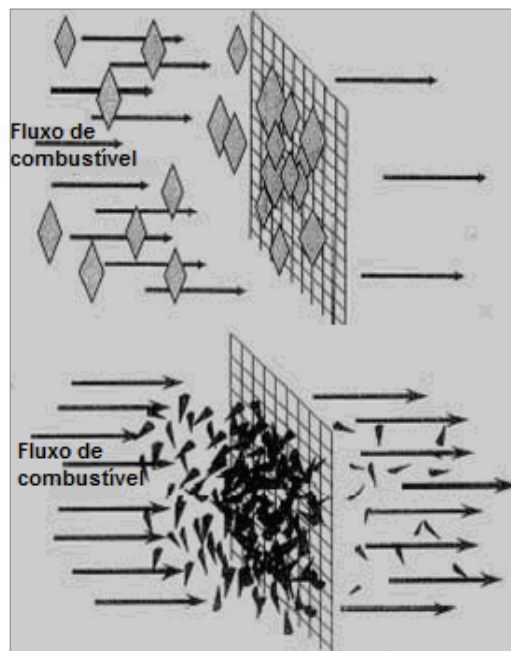


FIGURA 9- ILUSTRAÇÃO DO FORMATO DOS CRISTAIS DA INSERÇÃO DO ADITIVO.  
FONTE: ADAPTADO DE MADDOX (2003).

Ribeiro *et al.* (2007) realizaram um estudo consultando bancos de patentes relacionados a combustíveis e biocombustíveis e relatam que no período de um ano consultam nestes bancos

mostram que há mais patentes em aditivos que promovam a lubricidade, estabilidade e número de cetano do que para propriedades de fluxo. Portanto justificam-se estudos como proposto neste trabalho para seleção de compostos que promovam as propriedades de fluxo à frio.

Têm sido relatado que os inibidores de crescimento do cristal, disponíveis comercialmente como aditivos em biocombustíveis, para motores à diesel, reduzem os pontos de fluidez do biodiesel, no entanto, estes aditivos não reduzem o ponto de névoa e não melhoraram a filtrabilidade do biodiesel.

### 2.6.1 Tipos de Aditivos

Basicamente, existem dois tipos de aditivos: os que modificam as características físicas que são os antidesgastantes (lubricidade), aromatizantes, corantes e etc. E os que modificam as características químicas como anticongelantes, antioxidantes, dispersantes/detergentes, anticorrosivos e etc. Neste trabalho o foco do estudo é dado aos anticongelantes.

## 2.7 ANTICONGELANTE

Os aditivos anticongelantes podem ser compostos sintéticos ou naturais que são adicionados combustíveis em líquidos, para reduzir o seu ponto de solidificação, desta forma resultando em uma mistura que não congele em temperaturas baixas. Estes aditivos, por sua vez influenciam no tamanho, na morfologia e na taxa de crescimento dos cristais. Com isso, se não houver a sua adição leva à interrupção do fluxo do combustível e o entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor quando o veículo se encontra parado em locais com baixa temperatura.

Para o biodiesel o aditivo deverá reduzir o ponto de fluidez e a aglomeração dos cristais de ceras ou parafinas, fazendo assim com que ocorra uma redução do ponto de entupimento dos filtros (KNOTHE *et al.*, 2006).

Algumas pesquisas mostraram que, embora eficazes na diminuição do ponto de névoa, os aditivos depressores do ponto de névoa podem prejudicar seriamente o desempenho dos aditivos depressores do ponto de entupimento em combustíveis para motores a diesel. Supõem-se que este antagonismo depende de vários fatores, como os que presentes na estrutura química dos aditivos depressores de ponto de névoa, o tipo de

combustível diesel e as concentrações relativas de aditivos depressores de ponto de névoa e ponto de fluidez presentes (LÉTOFFÉ *et al.*, 1995)

Segundo a portaria da ANP N<sup>o</sup>41 artigo 5<sup>o</sup> (2008), a quantidade de aditivo a ser adicionada no biodiesel não poderá exceder a 5000 ppm.

### 2.7.1 Aditivos Comerciais

Algumas estratégias para reduzir o ponto de névoa do biodiesel foram investigadas (LEE, 2000; CARR, 2004). A TABELA 5 apresenta alternativas até então estudadas com biodiesel metílico de soja (SEM) e misturas de biodiesel metílico de soja e de sebo (SEM/EMSB) com o uso de aditivos anticongelantes comerciais.

TABELA 5- RELAÇÃO ENTRE OS ADITIVOS PONTO DE FLUIDEZ, PONTO DE NÉVOA E PONTO DE ENTUPIMENTO SEGUNDO DADOS DA LITERATURA.

Biodiesel	Razão da mistura	Aditivo <sup>a</sup>	Teor ppm	PN (°C)	PF (°C)	Referência
<b>SEM</b>	B100	<b>DFI-100</b>	<b>1000</b>	<b>-2</b>	-6	Kaufman (1984)
SEM	B100	DFI-200	1000	-1	-8	Kaufman (1984)
<b>SEM</b>	B100	<b>DFI-200</b>	<b>2000</b>	-1	<b>-16</b>	Formo (1979)
SEM	B100	Hitec 672	1000	-2	-6	Kaufman (1984)
SEM	B100	OS 110050	1000	-1	-7	Kaufman (1984)
SEM	B100	Paramins	1000	0	-5	Kaufman (1984)
SEM	B100	Winterflow	1000	0	-5	Kaufman (1984)
<b>SEM</b>	B100	<b>Winterflow</b>	<b>2000</b>	<b>-1</b>	<b>-17</b>	Formo (1979)
EMS/EMSB (4:1 v/v)	B100	DFI-100	2000	4	0 <sup>b</sup>	Avella (1992)
<b>EMS/EMSB</b> (4:1 v/v)	B100	<b>Hitec 672</b>	<b>2000</b>	2	<b>-5<sup>b</sup></b>	Avella (1992)

<sup>a</sup>Fornecedores: Du Pont (DFI-100, DFI-200); Etil Corp. (Hitec 672); Exxon Chemical (Paramins); SVO/Lubrizol (OS110050); Starreon Corp. (Winterflow)

<sup>b</sup>Resultados de Ponto de Entupimento

OBS: Destaque em negrito são os melhores resultados dos estudos realizados para Ponto de Névoa, Fluidez e Entupimento com o uso de aditivos comerciais.

Os aditivos comerciais citados acima (DFI-100, DFI-200, Hitec 672, Paramins, OS110050 e Winterflow) são empregados em refinarias, estes aditivos inibem o crescimento



cristalino e eliminam a aglomeração, reduzindo o tamanho das partículas e prevenindo a formação de grandes cristais que podem entupir linhas e filtros de combustível. Esses aditivos geralmente são compostos por copolímeros de baixa massa molar que são similares a estrutura e ponto de fusão das moléculas parafínicas de *n*-alcanos. Atualmente no mercado são dominantes os aditivos compostos por copolímeros de etileno éster vinílico (CHANDLER *et al.*, 1992 e MACHADO e LUCAS, 2002). Conforme estudo de Soldi *et al.*(2007) , outro exemplo que incluem polímeros mas de cadeia longa polialquimetacrilatos.

Além das melhorias das propriedades de fluxo a frio, a transesterificação com álcoois de cadeia longa pode melhorar a qualidade de ignição do biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006), como observa-se nos resultados citados na TABELA 6. A conversão dos óleos vegetais e gordura animal empregando metanol ainda persiste, sendo mais economicamente viável para produzir biodiesel. A conversão com uso de álcoois de cadeias alquílicas mais longas ou ramificadas é mais trabalhosa.

TABELA 6– PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DE ALQUIL MONOÉSTER.

Referência	Óleo ou gordura	Grupo Alquila	PN (°C)	PF (°C)	CFPP (°C)
Lee (1995)	Soja	Isopropil; 2-butil	-9 °C a -12 °C	-12 °C a -15 °C	-----
Fukuda (2001)	Sebo	n-propil; 2-butil; isobutil; n-butil; isopropil	8 °C a 12 °C	0 °C a 9 °C	12 °C a 19 °C

Chiu (2004) testou quatro aditivos melhoradores de fluxo a frio em B100, B80 e 90 % de biodiesel em querosene; os aditivos eram basicamente compostos por misturas de copolímeros de acetato de vinil etileno e naftalenos destilados e foram testados em diferentes concentrações. Somente a mistura de 0,2 % de aditivo em 79,8 % de biodiesel e 20 % de querosene obteve redução considerável do ponto de fluidez do B100.

Apesar do grande interesse para o melhoramento do biodiesel em baixas temperaturas, ainda não há relatos na literatura envolvendo o uso de aditivos anticongelantes de fontes renováveis, ou que não causem outros problemas no biodiesel, como por exemplo o uso de polímeros que conseguem baixar o ponto de névoa e fluidez, mas prejudicando outras propriedades do biocombustível causado a sua queima.

### 2.7.2 Classe de Aditivos Anticongelantes

Os tipos mais comuns de aditivos anticongelantes são as salmouras, que são compostas por cloreto de cálcio, cloreto de sódio, cloreto de magnésio e carbonato de cálcio.

Outro composto anticongelante muito usado são os álcoois, como o metanol, etanol, etilenoglicol, propilenoglicol e glicerol. Atualmente, os álcoois tem grande aplicação como soluto para fluidos secundários a base de água; isso devido a alguns destes compostos possuírem baixa atividade corrosiva ou nenhuma corrosividade. As salmouras perderam seu espaço devido ao seu forte poder de ionização, gerando processos eletrolíticos de corrosão. Medeiros *et al.* (2010) supôs que quanto maior a concentração de anticongelante menor será o ponto de fusão da solução.

Portanto, nesta pesquisa foram selecionados alguns álcoois, pois são polares e totalmente solúveis, com baixa ou nenhuma atividade corrosiva e quimicamente estáveis. Os álcoois possuem características físico-químicas mais adequadas quando misturados com a água e óleo, destacando como principal fator os baixos problemas com corrosão. A propriedade dos álcoois depende da estrutura dos átomos de carbono na molécula, estes podem se agrupar os álcoois podem ser primários, secundário e terciários. Como aditivos anticongelantes, os álcoois já são utilizados tanto em biodiesel, misturas de biodiesel/etanol bem como em diesel (RIBEIRO *et al.*, 2007; CARO *et al.*, 2001) em distintas concentrações.

O etilenoglicol possui propriedades físico-químicas que permite utilizá-lo amplamente como aditivo aplicado em processos de refrigeração e arrefecimento. Uma outra alternativa é o propilenoglicol: não é tóxico e está sendo largamente aplicado em processos industriais como aditivo, substituindo em alguns casos o etilenoglicol (Medeiros *et al.*, 2010).

Conforme Hoshino *et al.* (1999) os emulsificantes preferidos para a utilização de anticongelantes e/ou inibidores de corrosão são os surfactantes não-iônicos. Estes são escolhidos porque geralmente diminuem a tensão interfacial e são favoráveis em baixas temperaturas atuando como depressor do ponto de névoa. Lima e Oliveira, 2010 citam surfactante como aditivo inibidor de formação de depósito na câmara de combustão. Outros incluem a essa classe como compostos as poliaminas, sais de ácidos carboxílicos saturados, aminas alquilados e/ou alcoilados (RIBEIRO *et al.*, 2007).

O tween 80 possui propriedades compostas por ésteres de sorbitan etoxilados, conforme o tipo de ácido graxo de origem e grau de etoxilação, podem ser obtidos produtos com diferentes balanços hidrofílicos lipofílicos (HLB), que se adaptam as diversas aplicações.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Combustíveis Automotivos – LACAUTets, localizado na Usina Piloto no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná – UFPR. O LACAUTets é o laboratório oficial da ANP no estado do Paraná na realização do monitoramento da qualidade dos combustíveis e possui acreditação do INMETRO NBR ISO/IEC 17025.

Neste capítulo é apresentada inicialmente a descrição dos materiais utilizados, dos aparatos experimentais e dos procedimentos adotados durante o trabalho. Além disso, é apresentada a metodologia que está sendo empregada para a determinação do ponto de névoa, fluidez e entupimento. Logo após é apresentada a repetibilidade dos ensaios de ponto de névoa, fluidez e entupimento.

#### 3.1 MATERIAIS

Uma amostra de biodiesel metílico de soja foi cedida por um fabricante da região de Curitiba-PR a qual é denominada BMS 1, na qual foi somente determinado o teor de éster, sendo a mesma utilizada para o estudo da triagem dos aditivos.

Para fins desta pesquisa foram também avaliadas outras amostras de biodiesel comercial (B 100), estas cedidas por uma empresa de biocombustíveis do Estado do Paraná, as quais são nomeadas como biodiesel metílico de soja (BMS 2 e BMS 3), cujos parâmetros físico-químicos foram fornecidos nas TABELAS 7 e 8, respectivamente.

TABELA 7- PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO BIODIESEL BMS 2

Parâmetros	Resultado	Limite	Unidade	Métodos
Teor de água	403,8	500 máx.	mg/Kg	ASTM D 6304
Viscosidade	4,3145	3,0-6,0	mm <sup>2</sup> /s	ASTM 445
Índice de iodo	0,15	Anotar	g/100g	EN 14111
Glicerol livre	0,02	0,02 máx.	% massa	EN 14105
Glicerol total	0,35	0,25 máx.	% massa	EN 14110
Ponto de Fulgor	160,5	100 min.	°C	ASTM D 93

TABELA 8- PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO BIODIESEL BMS 3

Parâmetros	Resultado	Limite	Unidade	Métodos
Teor de água	347,3	500 máx.	mg/Kg	ASTM D 6304
Viscosidade	4,3332	3,0-6,0	mm <sup>2</sup> /s	ASTM 445
Índice de iodo	0,14	Anotar	g/100g	EN 14111
Glicerol livre	0,02	0,02 máx.	% massa	EN 14105
Glicerol total	0,37	0,25 máx.	% massa	EN 14110
Ponto de Fulgor	153,5	100 min.	°C	ASTM D 93

As amostras de Diesel Comercial (Metropolitano S 500) foram cedidos por empresas distribuidoras de combustíveis do Estado do Paraná, cujos parâmetros físico-químicos constam na TABELA 9.

TABELA 9- PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO DIESEL METROPOLITANO S 500.

Parâmetro	Resultado	Limite	Unidades	Método
Ponto de fulgor	41,5	mín. 38	°C	ABNT NBR 14065
Teor de Biodiesel	4,7	% volume	±0,5	ABNT NBR 15568
Índice de cetano	45,9	mín.42	-	D613

Os aditivos avaliados foram adquiridos nos distribuidores e/ou fornecedores conforme constam a seguir: Tween 80 P.S. (Vetec ®, Polisorbato) número de hidroxilas 65 - 90; Etilenoglicol monobutil éter (butilglicol, Vetec ®) teor mínimo 98 %, faixa de destilação 168 – 171 °C, peso molecular = 118,18 (1 L ≡ 0,90 Kg); Ciclohexanol P.S. (Vetec ®) teor mínimo 99 %, peso molecular = 100,16 (1 L ≡ 0,94 Kg); Álcool butílico normal P.A. (Vetec ®) teor mínimo 99,4 %, peso molecular = 74,12 (1 L ≡ 0,81 Kg); Álcool isoamílico P.A. (Vetec ®) teor mínimo 98,5 %, peso molecular = 88,15 (1 L ≡ 0,81 Kg); Propilenoglicol P.A. (Biotec ® reagente analítico) teor mínimo 98,5 %, peso molecular = 76,10, faixa de destilação 183 – 188 °C; Etilenoglicol P.A.-ACS (Fmaia) peso molecular = 62,04, CAS: 107-21-1, teor mínimo 99,5 %, ponto de ebulição 198 ± 1,5 °C. O d-limoneno foi cedido pela COCAMAR ®.

Em princípio, as substâncias escolhidas possuem caráter polar, podendo assim dificultar a organização das moléculas. (WENDEROTH *et al.*, 2004) usou glicol como aditivo anticongelante, o que pode suportar esta hipótese. As duplas ligações presentes torna a reação mais eletronegativa.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Critérios de Escolha e Triagem dos Aditivos

De acordo com estudos da literatura citados na Revisão Bibliográfica (capítulo 2) foi verificado que há varias classes de compostos aditivos melhoradores das propriedades de fluxo à frio, entre os quais constam alcoóis, éteres, polímeros (HAMADA *et al.*, 2010), copolímeros (SOLDI *et al.*, 2007; HAMADA *et al.*, 2010) e misturas distintas contendo vários tipos de aditivos (depressores de ponto de névoa e fluidez, anticorrosivos e etc) e surfactantes (SERN *et al.*,2007)

Tendo em vista que o uso de biocombustíveis está pautado em desenvolvimento sustentável, a busca por aditivos deve estar calcada também nesta premissa e se possível. Com base na química espera-se um comportamento tal que a fonte seja renovável, baixo custo e de uma cadeia de mesma categoria, tendo como hipótese o aumento da polaridade do biodiesel. Portanto, os critérios estabelecidos para a escolha do aditivo englobam:

- a) álcool (ol e diol) de cadeia reacional (linear, cíclica, dupla ligação); disponibilidade comercial; baixo custo, é polar;
- b) éter de cadeia reacional (dupla ligação) é polar;
- c) polímero é polar;
- d) surfactante de cadeia reacional (dupla ligação) é polar;
- e) terpeno de cadeia reacional (cíclica); disponibilidade comercial; baixo custo é polar;

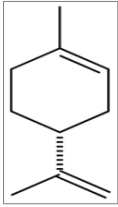
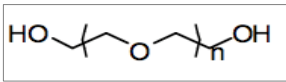
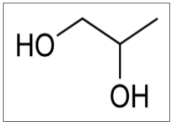
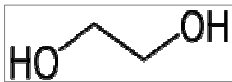

Para atender os critérios estabelecidos pode-se observar que a TABELA 10 possui grupos distintos, entre esses o d-limoneno que é considerado uma das mais puras fontes de terpeno monocíclico, encontrando-se em cascas de laranjas e limões. Possui um centro quiral e apresenta isomeria óptica, tendo importância fundamental devido a sua demanda como

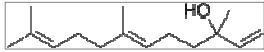
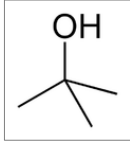
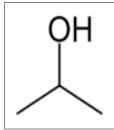

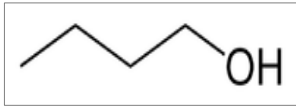
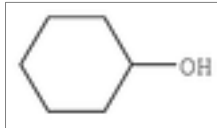
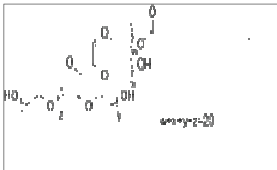
solvente biodegradável. O tween 80 que é um surfactante não iônico derivado do sorbitol o qual é obtido de diversos tipos de frutas. Alguns álcoois selecionados, no caso o álcool butílico e álcool isoamílico, são compostos secundários produzidos durante a destilação de cana de açúcar, geralmente utilizados como solvente.

O etilenoglicol é um composto orgânico que em sua forma pura é incolor, inodoro e é tóxico. Segundo HONG (2000) o etilenoglicol é amplamente utilizado como um meio de transferência de calor convectiva, por exemplo no caso de automóveis em refrigeração líquida, pois tem baixo ponto de congelamento sendo assim resiste a temperaturas muito baixas.

TABELA 10– ADITIVOS SELECIONADOS POR CATEGORIAS

Continua

CATEGORIAS	TIPO DE ADITIVO	ESTRUTURA QUÍMICA	PROPRIEDADES QUÍMICAS
Terpenos	d-Limoneno		Fórmula Molecular= $C_{10}H_{16}$ Densidade a 20 °C= $0,8411 \text{ g/cm}^3$ Ponto de Fusão= $-74,35 \text{ °C}$
Polímeros	Polietilenoglicol		Fórmula Molecular= $C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$ Massa Molar= $44n+62$
Glicóis	Propilenoglicol		Fórmula Molecular= $C_3H_8O_2$ Densidade= $1,036 \text{ g/cm}^3$ Ponto de Fusão= $-59 \text{ °C}$
	Etilenoglicol		Fórmula Molecular= $C_2H_4(OH)_2$ Densidade a 20 °C= $1,11 \text{ g/cm}^3$ Ponto de Fusão= $-12,9 \text{ °C}$
Éter	Etilenoglicol monobutil éter		Fórmula Molecular= $C_6H_{14}O$ Densidade a 20 °C = $0,9019 \text{ g/cm}^3$ Ponto de congelamento= $-70 \text{ °C}$ Ponto de Fusão= $-94 \text{ °C}$

	<b>Nerolidol</b>		Fórmula Molecular= $C_{15}H_{26}O$ Densidade a 20 °C= $0,872 \text{ g/cm}^3$ Ponto de Fusão= $-75 \text{ °C}$
	Terc-Butanol/2-metil 2-propanol		Fórmula Molecular= $C_4H_9OH$ Densidade a 20 °C= $0,7809 \text{ g/cm}^3$ Ponto de Fusão= $25 \text{ °C}$
Álcool	2-Propanol/ Álcool Isopropílico		Fórmula Molecular= $C_3H_7OH$ Densidade a 20 °C= $0,786 \text{ g/cm}^3$ Ponto de Fusão= $-89 \text{ °C}$
	Álcool Isoamílico		Fórmula Molecular= $C_5H_{12}OH$ Densidade a 20 °C= $0,81 \text{ g/cm}^3$ Ponto de Fusão= $-117 \text{ °C}$
	Álcool Butílico		Fórmula Molecular= $C_4H_{10}O$ Densidade a 20 °C= $0,81 \text{ g/cm}^3$ Ponto de Fusão= $-89 \text{ °C}$
	<b>Ciclohexanol</b>		Fórmula Molecular= $C_6H_{11}OH$ Densidade= $0,94 \text{ g/cm}^3$ Ponto de Fusão= $25,4 \text{ °C}$
Surfactante	<b>Tween 80</b>		Fórmula Molecular = $C_{64}H_{124}O_{26}$ Densidade a 20 °C/4 °C = $1,07 \text{ g/mL}$

\* Os aditivos que estão grifados em vermelho são compostos que ainda não foram usados como anticongelantes em biocombustíveis.

### 3.2.2 Caracterização do Biodiesel

No estudo em questão, um dos critérios importantes para o entendimento do mecanismo de ação de aditivos é o conhecimento do teor de ésteres e dos tipos de triacilglicerídeos (-mono, -di e -tri) bem como a proporção entre eles na matriz de biodiesel. Neste caso, como a matriz é somente soja esses efeitos não são considerados, mas o conteúdo total deve ser



também conhecido visto que é um dos parâmetros de qualidade do biodiesel (ANP, 2010). Todos os ensaios foram realizados com amostras em triplicata.

Quanto maior for o tamanho da cadeia e/ou o caráter saturado das moléculas do biodiesel, mais alto serão os valores do ponto de névoa, fluidez e entupimento. É de se esperar, portanto, que o biodiesel originário de gordura animal apresente valores mais elevados que o biodiesel proveniente de gordura vegetal, devido ao seu alto teor de ácidos graxos saturados. Na análise de um mesmo biodiesel, verifica-se que o ponto de névoa, quando comparado com ponto de entupimento e ponto de fluidez, apresentará sempre os maiores valores de temperatura, podendo ser considerado como o mais restritivo (LÔBO e FERREIRA, 2009).

#### 3.2.2.1 Teor de éster

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5 % massa, a ser determinada através do método cromatográfico EN ISO 14103. A massa do éster é obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico heptadecanoato de metila, utilizado como referência. Portanto foram determinados os teores de ésteres das amostras BMS 1, BMS 2 e BMS 3.

A fração mássica de ésteres metílicos presentes na amostra foi determinada através de análise por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID Varian 450, modelo CombiPal, Auto SImpler) apresentado na FIGURA 13. A análise permite a quantificação dos ésteres através de um procedimento de calibração interna; as condições cromatográficas utilizadas foram: temperatura inicial da coluna de 250 °C permanecendo por 5 minutos, com elevação a 280 °C na razão de 20 °C por minuto. A temperatura do injetor foi estabelecida em 250 °C e do detector 300 °C. A coluna é de 60 m x 0,32 mm de sílica fundida com 1,0 µm de filme líquido, especificada como CP-SIL 5 CB da Chrompack Capillary Column. O gás de arraste utilizado na coluna é o hélio. Razão de split 50:1. As amostras foram diluídas em clorofórmio.



FIGURA 10– CROMATÓGRAFO CG-FID  
FONTE: LACAUT ets

### 3.2.2.2 Determinação de mono-, di- e triglicerol.

Para determinar monoglicerois, diglicerois e triglicerois os ensaios foram realizados de acordo com a norma EN 14105 no cromatógrafo a gás de marca GC – 2010 Shimadzu (AOC-5000, Auto Injetor), este composto por um injetor *on-column*, com sistema automático de injeção de amostra (BMS 2 e BMS 3), forno com capacidade de programação de temperatura, detector de ionização de chama e computador para tratar os dados. A coluna capilar de fase estacionária com 95 % dimetil – 5 % difenil polisiloxano, comprimento 25 m, diâmetro interno 0,32 mm e 0,10  $\mu\text{m}$  de espessura de filme conforme o método EN 14105 (2003).

## 3.3 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE FLUXO

Em todas as determinações das propriedades de fluxo foram realizados ensaios de repetibilidade a fim de avaliar se os mesmos estavam de acordo com o estabelecido nas normas especificadas, sendo apresentados no tópico a seguir. Os equipamentos utilizados para a análise das misturas, conforme apresentado na FIGURA 14, estão ligados a um banho criostático.

O banho criostático possui uma maior capacidade de resfriamento das amostras. Para manter a temperatura do banho baixa foi utilizado álcool etílico (93 % v/v) para preenchimento do compartimento. Este equipamento devera ser ligado sempre antes de iniciar os ensaios.



FIGURA 11 – VISTA GERAL DO APARATO EXPERIMENTAL DE PONTO DE ENTUPIMENTO, NÉVOA E FLUIDEZ

FONTE: A autora (2012)

O método de análise para a obtenção dos dados experimentais para o ponto de fluidez, névoa e entupimento consiste na mistura de biodiesel com o aditivo selecionado e também algumas misturas de biodiesel com mais de um aditivo, permitindo assim que misturas homogêneas sejam adicionadas na cubeta para a análise. Nas misturas variava-se a concentração (ppm) de aditivo adicionado ao biodiesel.

Os experimentos de ponto de névoa e fluidez foram realizados em um equipamento de marca Tanaka Scientific Limited modelo MPC-101L, como apresentado na FIGURA 15, este consiste em um conjunto de célula de leitura que possui um sensor de temperatura (PT100) e um termômetro de vidro, uma cubeta (aproximadamente 5 mL) e uma tela onde se ajusta as funções, no caso deste trabalho, o ajuste foi conforme descrito nas normas ASTM D-97 e D-2500. O equipamento fica ligado a um banho criostático mantido a temperatura  $-49\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A estatística do ensaio determina que para o ponto de névoa os resultados de repetibilidade não podem exceder  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  e para o ponto de fluidez  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



FIGURA 12- MINI POUR/CLOUD POINT TESTER (MPC- 101 L)  
 FONTE: A autora (2012)

Para o procedimento de ensaio do ponto de névoa e fluidez segue-se os passos a seguir: Liga-se o equipamento acionando o interruptor localizado no lado direito, enquanto isso preencha-se a cubeta com biodiesel e o aditivo selecionado, coloca-se a cubeta na câmara de resfriamento encaixando o conjunto de célula de leitura onde se localiza a cubeta e assim rosquear para vedação, após acionar o botão *start* para início da análise, sendo que antes deve-se verificar se a temperatura do banho criostático está estável. Deve-se acompanhar a temperatura do banho e da amostra, primeiramente ocorre um aquecimento da amostra até 45 °C a partir dessa temperatura a amostra é resfriada e o ponto de névoa é medido em intervalos de 1 °C até temperatura de névoa. Concomitante a leitura do ponto de névoa é realizada a do ponto de fluidez, porém os intervalos são de 3 °C até atingir a temperatura de fluidez.

Para o ponto de entupimento segue-se a norma ABNT NBR 14 747, o qual é analisado no equipamento de marca Tanaka Scientific Limited modelo: AFP-101, como apresentado pela FIGURA 16. Este, por sua vez consiste em uma cubeta (aproximadamente 45 mL), unidade de filtro metálica, uma tela onde são selecionadas as funções e um conjunto de célula de temperatura com um sensor (PT 100) e uma pipeta. A estatística do ensaio determina que para o ponto de entupimento os resultados de repetibilidade não podem exceder 1,76 °C.



FIGURA 13– COLD FILTER PLUGGING POINT TESTER (AFP-101)  
 FONTE: A autora (2012)

O procedimento experimental do ponto de entupimento consiste em inicialmente ligar o equipamento (juntamente com o equipamento de ponto de fluidez e névoa), preenche-se a cubeta com a amostra de biodiesel e aditivo selecionado, coloca-se a cubeta com a amostra na câmara de resfriamento, encaixando cuidadosamente o conjunto de célula de leitura (a pipeta deverá estar com a unidade de filtro metálica) na câmara de resfriamento. O ponto branco do conjunto de célula de leitura deverá estar alinhado ao pino frontal para assegurar uma boa vedação (dispositivo de medição de temperatura tem de estar com sua extremidade inferior  $1,5 \pm 0,2$  mm acima do fundo do recipiente de ensaio), o manômetro deve apresentar pressão de  $2 \pm 0,05$  Kpa, para iniciar a medição do ponto de entupimento deve-se pressionar o botão *start*, então a amostra resfria na velocidade indicada e examina em intervalos de  $1$  °C até medir a menor temperatura em que a amostra passa através de uma malha metálica de  $45$   $\mu$ m sob vácuo, os ensaios podem ser iniciados com temperatura do banho a partir de  $-34$  °C, conforme a normativa.

### 3.3.1 Preparo das soluções Biodiesel/Aditivo

Foram preparadas soluções – mãe com cada tipo de amostra de biodiesel, diesel e aditivo em distintas concentrações variando de 2000 ppm a 20000 ppm. Nas TABELAS 11, 12, 13 e 14 estão apresentadas as condições das soluções.

TABELA 11– CONDIÇÕES DAS SOLUÇÕES MÃE DE BODIESEL METÁLICO DE SOJA (BMS1)

<b>Ensaio</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Aditivo</b>	<b>Concentração (ppm)</b>
1	BMS 1	Sem aditivo	-
2	BMS 1	d-Limoneno	2000
3	BMS 1	d-Limoneno	5000
4	BMS 1	Polietilenoglicol	5000
5	BMS 1	Propilenoglicol	5000
6	BMS 1	Etilenoglicol	5000
7	BMS 1	Etilenoglicol: d-Limoneno	5000:5000
8	BMS 1	Etilenoglicol monobutil éter	5000
9	BMS 1	Nerolidol	5000
10	BMS 1	Terc-butanol	5000
11	BMS 1	Alcool butílico	5000
12	BMS 1	2-propanol	5000
13	BMS 1	Alcool isopropílico	5000
14	BMS 1	Alcool isoamílico	5000
15	BMS 1	Alcool isoamílico	20000
16	BMS 1	Tween 80	5000
17	BMS 1	Etilenoglicol monobutil éter: Álcool isoamílico	5000:5000
18	BMS 1	Tween 80: d-Limoneno	5000:5000
19	BMS 1	Tween 80: Alcool isoamílico	5000:10000
20	BMS 1	Ciclohexanol	5000

\*BMS 1 – Biodiesel Metílico de Soja (36,54 % v/v)

TABELA 12- CONDIÇÕES DAS SOLUÇÕES MÃE DE DIESELMETROPOLITANO S500

Ensaio	Biodiesel	Aditivo	Concentração (ppm)
1	DIESEL	Sem aditivo	-
2	DIESEL	Etilenoglicol	5000
3	DIESEL	Alcool isoamílico	20000
4	DIESEL	Tween 80	5000
5	DIESEL	Tween 80:d-limoneno	5000:5000
7	DIESEL	Álcool butílico:Álcool isoamílico: Etilenoglicol monobutil éter	5000:5000:5000

\*Diesel Comercial (metropolitano S 500).

TABELA 13- CONDIÇÕES DAS SOLUÇÕES MÃE DE BIODIESEL METILICO DE SOJA (BMS 2).

Ensaio	Biodiesel	Aditivo	Concentração (ppm)
1	BMS 2	Sem aditivo	-
2	BMS 2	d-Limoneno	10000
3	BMS 2	Etilenoglicol monobutil éter	10000
4	BMS 2	Etilenoglicol	5000
5	BMS 2	Alcool butílico	10000
6	BMS 2	Alcool isoamílico	5000
7	BMS 2	Alcool isoamílico:Etilenoglicol	5000:5000
8	BMS 2	Alcool isoamílico:Alcool butílico	5000:5000
9	BMS 2	Ciclohexanol	10000
10	BMS 2	Tween 80	5000
11	BMS 2	Alcool isoamílico:Alcool butílico:Etilenoglicol monobutil éter	5000:5000:5000
12	BMS 2	Alcool isoamílico:Alcool butílico:d- Limoneno	5000:5000:5000
13	BMS 2	Alcool isoamílico:Alcool butílico:Tween 80	5000:5000:5000
14	BMS 2	Alcool isoamílico:Tween 80	5000:5000
15	BMS 2	Alcool isoamílico:d-Limoneno	10000:10000
16	BMS 2	d-Limoneno:Tween80	5000:5000
17	BMS 2	Etilenoglicol:Etilenoglicol monobutil éter	5000:5000

\*BMS 2 – Biodiesel Metílico de Soja (93,8 % v/v).

TABELA 14– CONDIÇÕES DAS SOLUÇÕES MÃE DE BIODIESEL METILICO DE SOJA (BMS 3)

Ensaio	Biodiesel	Aditivo	Concentração (ppm)
1	BMS 3	Sem aditivo	-
2	BMS 3	d-Limoneno	10000
3	BMS 3	Etilenoglicol monobutil éter	20000
4	BMS 3	Alcool butílico	10000
5	BMS 3	Alcool isoamilico	5000
6	BMS 3	Alcool isoamilico:Etilenoglicol	5000:5000
7	BMS 3	Alcool isoamilico:Alcool butílico	10000:10000
8	BMS 3	Ciclohexanol	20000
9	BMS 3	Tween 80	5000
10	BMS 3	Alcool isoamilico:Alcool butílico:Tween 80	10000:10000:10000
11	BMS 3	Alcool isoamilico:Alcool butílico:Etileno monobutil éter	20000:20000:20000
12	BMS 3	Alcool isoamilico:Alcool butílico:d-Limoneno	5000:5000:5000
13	BMS 3	Alcool isoamilico:Tween 80	10000:10000
14	BMS 3	Alcool isoamilico:d-Limoneno	20000:20000
15	BMS 3	d-Limoneno:Tween80	10000:10000

\*BMS 3 – Biodiesel Metílico Soja (92,8 % v/v).

### 3.3.2 Cálculos da quantidade de aditivo

De acordo com a portaria ANP N°41/99 o limite máximo permitido para aditivos é de 5000 ppm. A partir desta norma foram realizados os cálculos da quantidade de cada aditivo estudado com base nas densidades constantes nos laudos de análise fornecidas pelos fabricantes. Foram utilizadas vidrarias calibradas sendo: micropipeta automática (P1000 – Gilson, com erro experimental de 0,3 µL); pipeta volumétrica (Brand, 25 mL ± 0,03) e balão volumétrico).

Afim de ilustrar este cálculo temos como exemplo o cálculo a seguir para o d-limoneno (5000 ppm):



$$d = \frac{m}{V} \quad (1)$$

onde:

$d$  é a densidade (g/cm<sup>3</sup>)

$m$  é a massa em g

$V$  é o volume em cm<sup>3</sup>

Os valores do volume adicionados de aditivo em cada solução mãe de biodiesel e Diesel/Biodiesel (150 mL) foram transformados em ppm (partes por milhão) e constam na TABELA 15. No calculo exemplificado tem-se como volume  $V = 0,892 \text{ cm}^3$  ou 892  $\mu\text{L}$  limoneno.

TABELA 15 - QUANTIDADE EM VOLUME DE ADITIVO ADICIONADO NA SOLUÇÃO MÃE.

ADITIVO	CONCENTRAÇÃO (ppm)	VOLUME ( $\mu\text{L}$ )
d-Limoneno	2000	356
d-Limoneno	5000	892
d-Limoneno	10000	1784
d-Limoneno	20000	3568
Polietilenoglicol	5000	664
Propilenoglicol	5000	724
Etilenoglicol	5000	676
Etilenoglicol monobutil éter	5000	830
Etilenoglicol monobutil éter	10000	1660
Etilenoglicol monobutil éter	20000	3320
Nerolidol	5000	872
Terc-butanol	5000	650
Alcool isopropilico	5000	954
Alcool isoamilico	5000	926
Alcool isoamilico	10000	1852

Alcool isoamilico	20000	3304
Álcool butílico	5000	926
Álcool butílico	10000	1852
Álcool butílico	20000	3304
Ciclohexanol	5000	798
Ciclohexanol	10000	1596
Ciclohexanol	20000	3192
Tween 80	5000	701
Tween 80	10000	1402

### 3.4 REPETIBILIDADE DOS ENSAIO DE PN, PF E PE.

Antes dos ensaios com o aditivo serem realizados foram feitos testes para que possa ter o erro experimental do manipulador e por consequência na interpretação dos resultados esta variabilidade deve ser levada em conta. A seguir na TABELA 16 é apresentado os resultados dos ensaios de repetibilidade das propriedades de fluxo a frio de uma amostra de biodiesel.

TABELA 16 – ENSAIO DE REPETIBILIDADE PF, PN E PE.

Ensaio	Ponto de Fluidez (°C)	Ponto de Névoa (°C)	Ponto de Entupimento (°C)
1	7	13	18
2	8	12	7,4
3	5	11	10
4	5	11	10
5	5	11	10
6	5	11	10
7	5	11	10
8	5	11	-
9	5	11	-

Na TABELA 17 encontra-se a média do ensaio, desvio padrão, resultado do maior ponto de névoa, fluidez e entupimento e a variância dos experimentos da amostra de biodiesel testada.

TABELA 17 - RESULTADO DO ENSAIO DE REPETIBILIDADE DO PF E PN.

	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Maior</b>	<b>Menor</b>	<b>Variância (%)</b>
<b>Fluidez</b>	5,556	1,130	8	5	20,3470
<b>Névoa</b>	11,333	0,707	13	11	6,2392
<b>Entupimento</b>	10,68	3,10	18	7,4	29,0063

A repetibilidade refere-se a realização do ensaio sob condições as mais constantes quanto possíveis, foram realizadas durante o mesmo dia (01/06/2011), no laboratório de combustíveis automotivos - LACAUTets pela mesma operadora utilizando os equipamentos de análise do ponto de névoa, fluidez e entupimento. Na TABELA 18 está apresentada as considerações e/ou estatísticas dos ensaios de ponto de névoa, fluidez e entupimento conforme as normas ASTM D 97, ASTM D 2500 e ABNT NBR 14747.

TABELA 18 – NORMA DA REPETIBILIDADE DO PF E PN.

<b>Amostra</b>	<b>Ensaio</b>	<b>Repetibilidade</b>	<b>Norma</b>	<b>Considerações</b>
Diesel	Ponto de Fluidez	44 %	ASTM D 97	Repê - r = 6 °C (pode ocorrer um caso entre vinte de diferença maior que 6 °C) simulação de cálculo com 10 valores de 4 °C e 10 valores de 10 °C)
Diesel	Ponto de Névoa	não tem	ASTM D 2500	Repê - r = 2 °C (pode ocorrer um caso entre vinte de diferença maior que 2 °C) simulação de cálculo com 10 valores de XX e 10 valores de XX)
B 100	Ponto de Entupimento	48,02 %	NBR 14747	Repê – valor de 1,76 °C pode exceder um caso entre vinte. Simulação de cálculo com 10 valores de 1 °C e 10 valores com 2,76 °C.

Os ensaios de repetibilidade estão dentro do erro experimental que as normas acima exigem, assim o manipulador esteve apto na realização dos experimentos presentes neste trabalho.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos a partir das análises realizadas para a determinação dos dados de ponto de fluidez, névoa e entupimento conforme os procedimentos experimentais descritos no Capítulo 3.

### 4.1 Caracterização das amostras de biodiesel.

Foram determinados o teor dos ésteres metílicos presentes total bem como os seus outros constituintes –mono, -di e –tri, como esta apresentado na TABELA 19.

TABELA 19 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL.

Parâmetro	Método	BMS 1 (% massa)	BMS 2 (% massa)	BMS 3 (% massa)
Teor de éster	EN 14103	36,54	93,8	92,8
Monoglicerol	EN14105	nd	1,04	1,12
Diglicerol	EN14105	nd	0,41	0,42
Triglicerol	EN14105	nd	0,07	0,07

\* nd = não determinado.

### 4.2 Propriedades de Fluxo

Os resultados obtidos realizados a partir dos ensaios com amostras identificadas como biodiesel (BMS 1). Foram feitas como um teste preliminar dos aditivos, logo após foram feitas as análises cromatográficas para quantificação dos ésteres presentes nesta amostra. Conforme a análise a quantidade de ésteres é de 36,54 %, não se enquadrando nos quesitos exigidos pela portaria ANP N° 7, 2008 conforme consta na TABELA A1 em anexo. Esta amostra mesmo não se enquadrando como biodiesel serviu para avaliar uma tendência de comportamento das propriedades de fluxo conforme são fornecidos na TABELA 20, onde são apresentados os valores da média e desvio padrão de cada ensaio.

Foi possível constatar que o ponto de fluidez (PF) permaneceu constante em todas as situações avaliadas, ou seja, nenhum aditivo modificou esta propriedade, permanecendo igual a amostra sem aditivo (2 °C), porque sempre vai haver a formação do cristal independente do aditivo, visto que o mecanismo de interação do aditivo/biodiesel (ésteres de ácidos graxos)

atua somente reduzindo o tamanho e a forma do cristal, conforme documentada na literatura (UDOMSAP *et al.*, 2008; ADHVARYU *et al.*, 2003; ERHAN, 2005).

No ponto de névoa (PN) ocorreu um aumento na temperatura somente nas adições de polietilenoglicol, etilenoglicol, propilenoglicol e uma mistura de etilenoglicol com d-limoneno. A interação entre os glicóis e o glicol etilênico provavelmente ocorreu devido ao polietilenoglicol ser um polímero de alta massa molar em relação ao biodiesel. Os resultados dos altos valores do ponto de névoa para os aditivos propilenoglicol e com o etilenoglicol eram esperados, já que na literatura há vários produtos comerciais que utilizam este como aditivo (NANKEE e WOODS, 1971; TYE *et al.*, 1987; NOUREDDINE, 2000). Entretanto o etilenoglicol é um glicol que possui propriedades físico-químicas que permite utilizá-lo para processos de refrigeração, no caso o etilenoglicol diminui o ponto de entupimento, mas aumenta o ponto de névoa, isso devido sua forte interação de pontes de hidrogênio intermolecular. As propriedades físicas do propilenoglicol são muito similares a do etilenoglicol, congelam a temperaturas frias (até  $-49\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (SOLDI, 2007; MEDEIROS, 2010). Segundo Sern *et al.* (2007) os polímeros lineares, tais como poli (etilenoglicol) são incapazes de modificar a morfologia do cristal no ponto de fluidez. Os resultados anômalos encontrados para os aditivos polietilenoglicol, propilenoglicol e etilenoglicol podem ser explicados pelos seguintes fatos:

- 1) como só foi determinado o teor de éster para essa amostra possivelmente esta contém muito resíduo de ácido graxo não reagido, glicerol, água e outros subprodutos da reação de transesterificação não concluída;
- 2) a amostra possivelmente apresentava resíduos em suspensão (não foi realizada nenhuma filtração), pode ter ocorrido segregação de fases, resíduos de catalizador (KOH ou NaOH) portanto explica ter valores de ponto de névoa superiores a amostra sem aditivo. Os resíduos do catalizador apresentam altos pontos de fusão, portanto não vão cristalizar nesta temperatura;
- 3) quanto ao ponto de entupimento (PE) a maioria dos aditivos apresentou uma tendência a diminuição nesta propriedade, principalmente o álcool isoamílico 20000 ppm, resultando no PE igual a  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o que significa uma diminuição de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  com relação a amostra sem aditivo. A adição de tween 80 na concentração de 5000 ppm foi  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$  equivalendo a diminuição de  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  no sistema. A mesma

tendência de diminuição no PE foi observada para as misturas com dois aditivos numa relação 1:1 (5000 ppm) etilenoglicol monobutil éter:álcool isoamílico, tween 80:d-limoneno (1:1) e tween 80:álcool isoamílico (1:2) foi -2 °C equivalendo também a uma diminuição de 4 °C. Conforme já discutido anteriormente o mecanismo de atuação do aditivo é na forma e tamanho do cristal. Na hipótese não investigada neste trabalho, mas documentada em literatura (HAMADA *et al.*, 2010) se a sinergia entre o aditivo e o biodiesel possibilitar a formação de cristais do tipo agulhas em relação ao tipo placas, pode se justificar este resultado da diminuição dos pontos de entupimento, visto esse que ensaio avalia a passagem do cristal em uma malha de filtro de 45 µm, portanto se os cristais formados forem do tipo agulha e de dimensões inferiores a abertura da malha estes poderão atravessar a malha enquanto estiverem em pequenas proporções no sistema, conforme representado na FIGURA 6 (MADDOX, J. E, 2003). Além disso, a um outro fator importante que pode atuar na dinâmica da cristalização, qualquer perturbação tais como, agitação e taxas de resfriamento podem alterar esta dinâmica formando preferencialmente um tipo de cristal. Neste ensaio específico a uma pressão de sucção sob vácuo de 0,0194 atm, em torno 1 °C a cada 60 segundos, este fator pode contribuir neste equilíbrio (da SILVA, 2008; ERHAN, 2005; HAMADA *et al.*, 2010; CHANDLER *et al.*, 1992).

Quando uma maior quantidade em concentração (ppm) de álcool isoamílico for adicionada ao biodiesel supõem-se que conseqüentemente diminui o ponto de névoa e o ponto de entupimento, assim aumentando a polaridade do meio, dificultando a aglomeração dos cristais de parafinas, pois estes alteram o equilíbrio de fases entre as frações de *n*-alcanos.

Já para o tween 80 que é um composto não iônico e de cadeia longa quando reage com o biodiesel forma fracas interações entre as moléculas de hidrogênio ocorrendo assim forças de van der Waals.

TABELA 20 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE BMS 1.

<b>Categoria do aditivo</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Aditivo</b>	<b>Concentração (ppm)</b>	<b>PF (°C)</b>	<b>PN (°C)</b>	<b>PE (°C)</b>
-	BMS 1	Sem aditivo	-	2±0	8±0	2±0
Álcoois	BMS 1	2-propanol	5000	2±0	6,67±0,33	4±2,08
	BMS 1	Terc-butanol	5000	2±0	7±0	2±0
	BMS 1	Alcool isopropílico	5000	2±0	6,5±0,5	5±0
	BMS 1	Alcool butílico	5000	1±0	6,5±0,5	2±0
	BMS 1	Alcool isoamílico	5000	2±0	7,5±0,5	2±0
	<b>BMS 1</b>	<b>Alcool isoamílico</b>	<b>20000</b>	1±0	<b>5±0</b>	<b>-3±0</b>
	BMS 1	Ciclohexanol	5000	2±0	7,5±0,5	2±0
	BMS 1	Nerolidol	5000	2±0	7,67±0,34	3,33±0,33
Glicóis	<b>BMS 1</b>	<b>Etilenoglicol</b>	<b>5000</b>	2±0	40±0	<b>-1,33±1,91</b>
	BMS 1	Propilenoglicol	5000	2±0	26±1,99	2,5±0,5
Glicol propilênico (Polímero)	BMS 1	Polietilenoglicol	5000	2±0	7,5±0,5	0±0
Éter	BMS 1	Etilenoglicol monobutil éter	5000	2±0	7±0	2±0
	BMS1	Éter dimetílico de etilenoglicol	5000	2±0	7,5±0,5	2±0
Surfactante	<b>BMS 1</b>	<b>Tween 80</b>	<b>5000</b>	2±0	7±0	<b>-2±0</b>
Terpenos	BMS 1	d-Limoneno	2000	2±0	7±0,57	3±0
	BMS 1	d-Limoneno	5000	2±0	7±0	4±0,91
Misturas	<b>BMS 1</b>	<b>Etilenoglicol monobutil éter: Alcool isoamílico</b>	<b>5000:5000</b>	2±0	6,5±0,5	<b>-1±0</b>
	<b>BMS 1</b>	<b>Etilenoglicol:d-Limoneno</b>	<b>5000:5000</b>	2±0	18,33±1,33	<b>-1±0</b>
	<b>BMS 1</b>	<b>Tween 80:d-Limoneno</b>	<b>5000:5000</b>	2±0	6,5±0,5	<b>-2±0</b>

BMS 1	Tween 80: Alcool isoamílico	5000:10000	1±0	6,5±0,5	-2±0
-------	-----------------------------------	------------	-----	---------	------

\*BMS 1 – Biodiesel Metílico de Soja (36,54 % v/v).

\*Grifado em vermelho são os melhores resultados.

O ponto de névoa, fluidez e entupimento são características que estão relacionadas com a composição do diesel, mais precisamente com o percentual de frações pesadas, as quais influem diretamente nos pontos inicial e final da curva de destilação. O valor obtido para o ponto final da destilação deve ser tão baixo quanto possível para minimizar o conteúdo das frações pesadas no diesel. Em geral estas frações contém *n*-parafinas responsáveis pela cristalização a baixas temperaturas. Um baixo ponto inicial da destilação aumenta a dissolução das parafinas pesadas pelas frações mais leves, as quais melhoram as características em temperaturas frias.

A TABELA 21 apresenta os valores das propriedades de fluxo do diesel e algumas composições de diferentes tipos de aditivos, verifica-se uma diminuição de 8 °C para a mistura de diesel com álcool isoamílico (20000 ppm), no tween 80 e d-limoneno diminuição há 6 °C isso em relação ao ponto de névoa do diesel já aditivada (aditivo não identificado pelo fabricante). Provavelmente isso ocorreu devido aos efeitos sinérgicos positivos entre essas composições. Com a adição de etilenoglicol obteve-se uma diminuição do ponto de fluidez e conseqüentemente a diminuição do ponto de entupimento, esse comportamento era esperado conforme Uekusa *et al.* (1995). Comportamento semelhante foi relatado também em Caro *et al.* (2001), com o abaixamento de 5 °C com misturas contendo 1 a 2 % de aditivo.

TABELA 21 - PROPRIEDADES DE FLUXO DO DIESEL.

DIESEL	ADITIVO	CONCENTRAÇÃO (ppm)	PONTO DE FLUIDEZ (°C)	PONTO DE NÉVOA (°C)	PONTO DE ENTUPIMENTO (°C)
DIESEL	Sem aditivo	-	-4±0	3±0	-7±0
DIESEL	Etilenoglicol	5000	-6±0	3±0	-9±0
DIESEL	Alcool isoamílico	20000	-5±0	-5±0	-4,5±0,5
DIESEL	Tween 80	5000	-6±0	-3±0	-5±0
DIESEL	Tween 80:d- Limoneno	5000:5000	-5,5±0,5	-3±0	-5±0
DIESEL	Álcool butílico:Álcool isoamílico: Etilenoglicol monobutil éter	5000:5000:5000	-5±0	-3±0	-8±0

\*Diesel Comercial (metropolitano S 500).

\*Grifado em vermelho são os melhores resultados.



No ensaio apresentado na TABELA 22 foi utilizada uma outra amostra de biodiesel com teor de ésteres de 93,8 % (v/v).

TABELA 22 – PROPRIEDADES DE FLUXO DO BMS 2.

Categoria do aditivo	Biodiesel	Aditivo	Concentração (ppm)	PF (°C)	PN (°C)	PE (°C)
-	BMS 2	Sem aditivo	-	5±0	11±0	1±0
Álcoois	BMS 2	Alcool butílico	10000	4±0	7±0	0±0
	BMS 2	Alcool isoamílico	5000	4±0	8±0	0±0
	<b>BMS 2</b>	<b>Ciclohexanol</b>	<b>10000</b>	4±0	<b>7±0</b>	<b>-1±0</b>
Glicóis	<b>BMS 2</b>	<b>Etilenoglicol</b>	<b>5000</b>	5±0	33±0	<b>-1±0</b>
Éter	BMS 2	Etilenoglicol monobutil éter	10000	4±0	6±0	0±0
Terpeno	BMS 2	d-Limoneno	10000	4±0	8,5±0,5	0±0
Surfactante	BMS 2	Tween 80	5000	4±0	9,33±0,33	0±0
Misturas	<b>BMS 2</b>	<b>Álcool isoamílico:Tween 80</b>	<b>5000:5000</b>	4±0	<b>7±0</b>	<b>-1±0</b>
	<b>BMS 2</b>	<b>Álcool isoamílico:d-Limoneno</b>	<b>10000:10000</b>	<b>3±0</b>	<b>7±0</b>	<b>-1±0</b>
	<b>BMS 2</b>	<b>d-Limoneno: Tween80</b>	<b>10000:10000</b>	<b>3±0</b>	<b>7,5±0,5</b>	<b>-1±0</b>
	BMS 2	Álcool isoamílico:Etilenoglicol	5000:5000	4±0	40±0	0±0
	<b>BMS 2</b>	<b>Etilenoglicol:Etilenoglicol monobutil éter</b>	<b>5000:5000</b>	4±0	24,33±0,33	<b>-2±0</b>
	BMS 2	Álcool isoamílico:Álcool butílico	5000:5000	3±0	7±0	0±0
	<b>BMS 2</b>	<b>Álcool isoamílico:Álcool butílico:Etilenoglicol monobutil éter</b>	<b>20000:20000:20000</b>	<b>3±0</b>	<b>6±0</b>	<b>-1±0</b>
	BMS 2	Álcool isoamílico:Álcool butílico:d-Limoneno	5000:5000:5000	4±0	7±0	0±0
	<b>BMS 2</b>	<b>Álcool isoamílico:Álcool butílico: Tween 80</b>	<b>5000:5000:5000</b>	<b>3±0</b>	<b>7±0</b>	<b>-2±0</b>

\*BMS 2 – Biodiesel Metílico de Soja (93,8 % v/v).

\*Grifado em vermelho são os melhores resultados.

É possível notar uma ligeira tendência na diminuição do ponto de fluidez em torno de 2° C com misturas de aditivos a seguir álcool isoamílico:álcool butílico (20000 ppm), álcool

isoamílico:d-limoneno (20000 ppm), d-limoneno: tween 80 (20000 ppm) e álcool isoamílico:álcool butílico e etilenoglicol monobutil éter (60000 ppm).

No ponto de névoa também foi observada uma tendência a diminuição dos valores sendo os menores valores com adição de etilenoglicol monobutil éter (10000 ppm) 5 °C a menos e a mistura de álcool isoamílico:álcool butílico:etilenoglicol monobutil éter (60000 ppm).

Quanto ao ponto de entupimentos também foi observado o decréscimo nos valores entre 2 a 3 °C em relação a amostra sem o aditivo, tendo a mistura álcool isoamílico/butílico/tween 80 apresentado o valor de -2 °C , mas toda outras mistura de aditivos exibiram bom desempenho.

A amostra BMS 3 apresenta 92,8 % de éster uma unidade menor do que BMS 2 que possui 93,8 %. Neste caso espera-se um comportamento muito similar entre elas e os aditivos, portanto alguns aditivos foram colocados em concentrações superiores a do BMS 2, afim de avaliar possíveis mudanças no comportamento bem como propor novas formulações que permitisse uma maior sinergia. Caro *et al.* (2001) estudou concentrações de aditivos para o diesel contendo álcool superiores de origem biorenovável (15 e 20 %) com surfactantes (1 a 2 %) e misturas destes.

Conforme evidencia a TABELA 23, o ponto de fluidez (PF) permaneceu praticamente constante em todas as situações avaliadas, ou seja, o aditivo que modificou esta propriedade, foram três tipos de misturas d-limoneno:tween 80, álcool isoamílico:tween 80 e álcool isoamílico:álcool butílico: etilenoglicol monobutil diminuindo 2 °C em relação ao biodiesel sem aditivo.

TABELA 23 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE BMS 3.

Categoria do aditivo	Biodiesel	Aditivo	Concentração (ppm)	PF (°C)	PN (°C)	PE (°C)
-	BMS 3	Sem aditivo	-	2±0	6±0	-2±0
Álcoois	BMS 3	Alcool butílico	20000	2±0	5±0	-3±0
	BMS 3	Alcool isoamilico	10000	2±0	6±0	-3±0
	<b>BMS 3</b>	<b>Ciclohexanol</b>	<b>20000</b>	2±0	<b>4±0</b>	<b>-4±0</b>
Éter	BMS 3	Etilenoglicol monobutil éter	20000	1±0	4±0	-3,5±0,5
Terpeno	BMS 3	d-Limoneno	20000	2±0	5,5±0,5	-3±0
Surfactante	BMS 3	Tween 80	5000	2,5±0,5	6,5±0,5	-2±0
Misturas	<b>BMS 3</b>	<b>Álcool isoamilico:Tween 80</b>	<b>10000:10000</b>	1±0	<b>3±0</b>	<b>-4±0</b>
	<b>BMS 3</b>	<b>Álcool isoamilico:d-Limoneno</b>	<b>20000:20000</b>	<b>0±0</b>	<b>3±0</b>	<b>-4±0</b>
	<b>BMS 3</b>	<b>d-Limoneno: Tween80</b>	<b>10000:10000</b>	<b>0±0</b>	<b>4±0</b>	<b>-4±0</b>
	BMS 3	Álcool isoamilico:Etilenoglicol	10000:10000	2±0	40±0	-2,5±0,5
	BMS 3	Álcool isoamilico:Álcool butílico	10000:10000	1,5±0,5	4,5±0,5	-3,5±0,5
	<b>BMS 3</b>	<b>Álcool isoamilico:Álcool butílico:Etilenoglicol monobutil éter</b>	<b>20000:20000:20000</b>	<b>0±0</b>	<b>3±0</b>	<b>-5±0</b>
	<b>BMS 3</b>	<b>Álcool isoamilico:Álcool butílico:d-Limoneno</b>	<b>10000:10000:10000</b>	1±0	4±0	<b>-4±0</b>
	<b>BMS 3</b>	<b>Álcool isamolico:Álcool butílico: Tween 80</b>	<b>10000:10000:10000</b>	1±0	3,5±0,5	<b>-4,5±0,5</b>

\*BMS 3 – Biodiesel Metílico Soja (92,8 % v/v).

\*Grifado em vermelho são os melhores resultados.

No caso do ponto de entupimento houve uma redução em praticamente todas as amostras, mas a amostra com mais destaque, ou seja, que reduziu em torno de 3 °C foi o álcool isoamílico:álcool butílico:etilenoglicol monobutil éter.

Afim de ilustrar o fenômeno que ocorre na cristalização do biodiesel pode-se observar na FIGURA 17 e 18 como a amostra se comporta durante o ensaio.

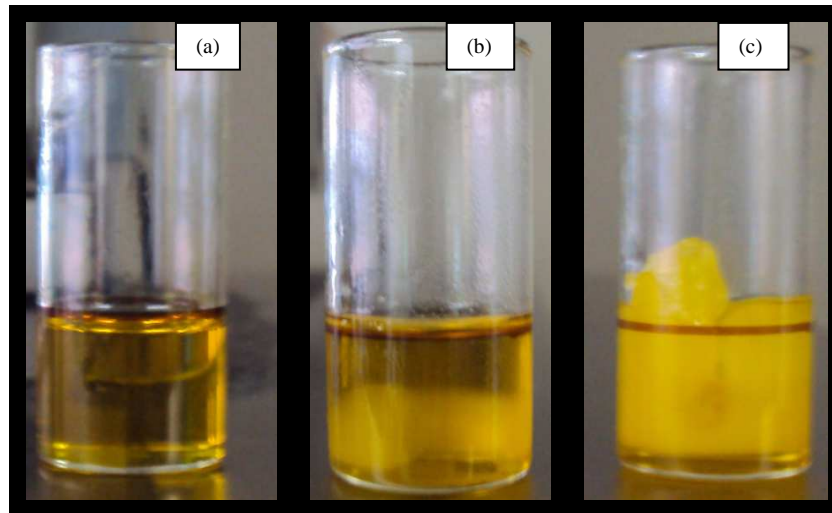


FIGURA 14 - AMOSTRA ANTES DO ENSAIO (a), AMOSTRA NO PN (b), AMOSTRA APÓS ENSAIOS DE PN E PF (c).  
 FONTE: A autora (2012).

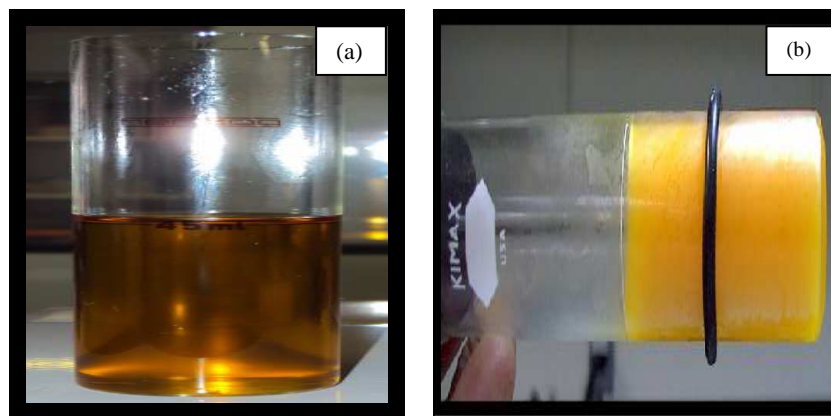


FIGURA15 –AMOSTRA DO ENSAIO ANTES REALIZAR O TESTE DE ENTUPIMENTO (a), AMOSTRA APÓS REALIZAÇÃO DO ENSAIO DE PE (b).  
 FONTE: A autora (2012).

A partir da primeira hipótese sobre a polaridade, confirmam-se os valores resultantes dos ensaios realizados neste trabalho. O tamanho da cadeia também influencia na ação do aditivo com o biodiesel, assim mudando sua forma.

## 5. CONCLUSÕES

Neste estudo investigou-se algumas classes de compostos químicos de distintas funções orgânicas visando a melhoria das propriedades de fluxo em biodiesel e mistura de biodiesel/diesel, sendo possível, por meio dos critérios e técnicas empregadas estabelecer os candidatos a serem empregados nesta função.

De acordo com os resultados obtidos é possível concluir que:

- (a) Em uma mesma matriz de biodiesel, neste caso, soja, é possível concluir que o teor e a composição dos ésteres influencia na dinâmica da cristalização com e sem o uso de aditivos.
- (b) Foi possível evidenciar o antagonismo existente entre as duas propriedades, ponto de névoa e entupimento em alguns aditivos estudados (álcool isoamílico; ciclohexanol; álcool isoamílico:tween 80; álcool isoamílico:d-limoneno; d-limoneno:tween 80; álcool isoamílico:álcool butílico:etileno glicol monobutil éter; álcool isoamílico:álcool butílico:d-limoneno; álcool isoamílico:álcool butílico:d-limoneno; álcool isoamílico:álcool butílico: tween 80).
- (c) Os aditivos que apresentaram melhor desempenho nas três propriedades de interesse para o Biodiesel (B100) foram: Álcool isoamilico:d-limoneno; d-limoneno:tween 80; Álcool isoamilico:álcool butílico:etilenoglicol monobutil éter; Álcool isoamilico:álcool butílico:tween 80.
- (d) O aditivo que apresentou melhor desempenho na mistura Diesel S500/B5 foi o etilenoglicol que diminui 2 °C no ponto de fluidez e no ponto de entupimento, obteve-se um bom comportamento no alcool isoamílico diminuindo 8 °C em relação ao diesel sem adição do aditivo.

## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- 1) Determinar por Cromatografia quais espécies de mono, di e triglicerídeos estão presentes no biodiesel.
- 2) Realizar o Planejamento Experimental dos aditivos que apresentaram os melhores resultados na análise das propriedades de fluxo a frio em biocombustíveis.
- 3) Determinar as temperaturas de cristalização dos aditivos, do biodiesel e de suas misturas por Calorimetria Diferencial Exploratórias (DSC).
- 4) Realizar um estudo da cinética de cristalização em paralelo com avaliação da morfologia dos cristais formados por Difração de raios X (DRX) e Microscopia Ótica de Luz Polarizada.
- 5) Determinação dos parâmetros cinéticos por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e comparar os resultados com DRX.
- 6) Avaliar se o uso de aditivos interfere em outras propriedades reológicas, tais como a viscosidade.
- 7) Formular composições de aditivos que incluem além dos depressores de ponto de névoa e fluidez outros compostos antioxidantes, anticorrosivos, dispersantes.
- 8) Averiguar outros parâmetros como ponto de fulgor dos aditivos adicionados ao biodiesel.

## 7. REFERÊNCIAS

- ADHVARYU A.; ERHAN S.Z.; PEREZ J.M; Wax appearance temperatures of vegetable oils determined by differential scanning calorimetry: effect of triacylglycerol structure and its modification. Elsevier Science B.V. *Thermochimica Acta* p. 191–200, 2003.
- AGAIEV S.G. e KHALIN A.N. Mechanism os action of pour-point depressants. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. vol. 33, n°. 6, 1997.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Portaria ANP N<sup>o</sup>41, de 25.02.2008-DOU 25.03.2008, Art.5<sup>o</sup>.
- American National Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products , ASTM D-97, 2004.
- American National Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products ASTM D-2500, 2004.
- AVELLA, F., A. Galtieri, e A. Flumara, Characteristics and Utilization of Vegetable Oil Derivatives as Diesel Fuels, *Riv. Combust.* v.46, p.181-188, 1992.
- AZEVEDO L.F.A. Wax Deposition in Subsea Pipelines: a Review of Modeling Attempts. PUC, Rio de Janeiro – RJ, 2001.
- BRASIL. Lei n. 11.097 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis n. 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. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 14 jan.2005. Disponível em <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 25/01/2011.
- BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. Disponível em <<http://www.mct.gov.br>>. Acesso em: 13/11/2010.
- BRAUN S., Appel L.G. A poluição gerada por máquinas por máquinas de combustão interna movidas a diesel – A questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. *Química Nova*, v.27, p.472-82, 2003.
- BROGE, J.L., Revving Up For Diesel, *Automotive Engineering International*, v.110, n<sup>o</sup>.2, Fevereiro de 2002, p.40-49.

BSEN 14105 – Fat and oil derivatives-Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents. ICS 67.200.10, 2003.

CANAKCI, M. e SANLI, H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *J Ind Microbiol Biotechnol*, v. 35, p. 431-441, 2008.

CARO P.S.; MOULOUNGUI Z.; VAITILINGOM G.; BERGE J.Ch. Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines. *Fuel*. v. 80, p. 565-574, 2001.

CARRETEIRO, R. P.; Moura, C. R. S., *Lubrificantes e Lubrificação*. Ed. São Paulo: MAKRON Books, 1998.

CHANDLER, J.E., F.G. Horneck, e G.I.Brown, The Effect of Cold Flow Additives on Low Temperature Operability of Diesel Fuels, em *Proceedings of the SAE Inetrnational Fuels and Lubricants Meeting and Exposition*, San Francisco, CA, SAE Paper n<sup>o</sup>. 922186, Warrendale, PA, 1992.

CHIU, C.; Schumacher L.G.; Suppes G.J.; Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. *Biomass and Bioenergy*, v. 27, p. 485-491, 2004.

COSTA, G.F.M.; HOMIS R.F.; FERNANDES A.L.Q. Comparação de metodologias para a determinação do ponto de entupimento a frios de óleo diesel. *Revista Técnica de Energia, Petróleo e Gás*. v. 1, n.1, p.22-26, 2002.

CLIMAS QUE OCORREM NO BRASIL. Disponível em: <<http://www.bractaceae.org/clima>>. Acesso em: 01/03/2012.

DEMAN, J.M., BEERS A.M., Fat crystal networks: structure and rheological properties. *J. Textures Stud.*, v.18, p.303-318, 1988.

DEMIRBAS, A. Biodiesel form vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management.*, v.43, p. 2349-2356, 2002.

DUNN, R.O., e M.O. Bagby, Low-temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel Fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate/Ester Blends, *J.Am. Oil. Chem. Soc.*, v.72, p. 895-904, 1995.



DUNN, R. O.; Shockley, M. W. & Bagby, M. O. Improving the low-temperature flow properties of alternative diesel fuels: Vegetable oil-derived methyl esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 73, p.1719-1728, ISSN 0003-021X, 1996.

DUNN, R. O. Crystallization behavior of fatty acid methyl esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.85, p. 961-972. ISSN 0003-021X, 2008.

ERHAN, S.Z., Vegetable Oils as Lubricants, Hydraulic Fluids, and Inks. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edited by Fereidoon Shahidi. *John Wiley & Sons*, ed. 60, v. 6, p.259-278, 2005.

FREEDMAN, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H.; Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal American Oil Chemical Society.*, v.63, p.1375, 1986.

FORMO, M.W., em *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, v. 1, 4ª edição, John Wiley & Sons, New York. p.214, 1979

FUKUDA, H., A. Kondo, e H. Noda, Biodiesel Fuel Production by Transesterification os Oils, *J. Biosci. Bioeng.*, v.92, p.405-416, 2001.

GHOTRA, B.S. *et al.* Lipid shortenings: review. *Food Research International [S.I.]*, v. 30, n.10, p.1015-1048, 2002.

GRANET, I. *Termodinâmica e Energia Térmica*. Editora LCT, ed. 4, Rio de Janeiro, RJ, 1995.

HAMADA, H.; KATAO, H.; ITO, N.; YOSHIHIKO, T.; NAMBU, H.; MISHIMA, S.; SAKAKI, H.; SATO, K. Efeccts of polyglycerol Ester of fatty acid and ethylene-vinyl acetato co-polymer on crystallization behavior of biodiesel. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol*, v.112, p. 1323-1330, 2010.

HOMBRÍA D.L. Enturbiamiento y Punto de Congelación de Muestras de Biodiesel. Puesta em Marcha y Optimización del Equipo Instrumental necessário. Projeto, 10/2009 a 06/2010.

HOU C.T. e SHAW J.F.; Fuel Properties and Performance of Biodiesel. *Biocatalysis and Bioenergy*. Copyright , 2008.

HONG P.; CHOU C.; HUANG H.; Phase separation behavior in polyvinyl alcohol/ethylene glycol/water ternary solutions. *European Polymer Journal* v.36, p. 2193-2200, 2000.

HOSHINO, T.; ODAIRA M.; YOSHIDA M.; TSUDA S. Physiological and Biochemical Significance of Antifreeze Substances in Plants. *Journal of Plant Research*. The Botanical Society of Japan, v.122, p. 255-261, 1999.

IMAHARA, H.; MINANI, E. e SAKA, S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. *Fuel*, v.85, p.1666-1670. ISSN 0016-2361, 2006.

JIANG, Z., HUTCHINSON, J.M., IMRIE, C.T., Measurement of the wax appearance temperatures of crude oils by temperature modulated differential scanning calorimetry, *Fuel*, v. 80, p. 367-371, 2001.

KARAOSMANOGLU, F., CIGIZOGLU, K.B., TUTER, M., ERTEKIN, S., Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production, *Energy & Fuels*, v. 10, n. 4, p. 890-895, 1996.

KAUFMAN, K.R.,M. Ziejewski, Sunflower Methyl Esters for Direct Injection Diesel Engines, *Trans. ASAE*, v.27, p.1626-1633, 1984.

KLEINOVA, A., Paligova, J., Cvengros, T., Cvengros, M., Mikulec, J., Šimon, P., Cvengros, J. Cold Flow Properties of Fatty Esters, *Agriculturae Conspectus Scientifi*, v. 72, n° 3, p.177-182, 2007.

KNOTHE, G.; Gerpen, J. V., Krahl, J., Ramos, L. P., Manual de Biodiesel. São Paulo: Editora Edgard Blücher, p. 5-7, 12 , 13, 29, 31, 105-115, 2006.

LASCALA, T.L.S., Externalidades da substituição do diesel pelo etanol no transporte público urbano da região metropolitana de São Paulo. Tese de doutorado em Energia da Universidade de São Paulo São Paulo, 2011.

LEE, I., L.A. Johnson, e E.G.Hammond, Use of Branched-Chain Esters to Reduce the Crystallization Temperature of Biodiesel, *J.Am. Oil Chem.* vol. 7, n°. 10, p. 1155-1160, 1995.

LEE, S.; TANAKA, D.; KUSAKA, J.; DAISHO, Y.; Effects of diesel fuel characteristics on spray and combustion in a diesel engine, *JSAE Rewiew*, vol. 23, p. 407-414, 2002.

LÉTOFFÉ, J.M., CLAUDY P., VASSILAKIS D., DAMIN B.; Antagonismo between cloud point and cold filter plugging point depressants in a diesel fuel. *Fuel*. vol. 74, n°.12, p. 1830-1833, 1995.

LIMA S.V., DE OLIVEIRA H.P.; Determinação do Ponto de Névoa em Surfactantes não iônicos por espectroscopia de impedância elétrica. *Química Nova*. v. 33, n° 9, p. 1928 – 1932, 2010.

LÔBO P.I, FERREIRA S.L.C.; Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, n°. 6, p. 1596-1608, 2009.

MA F., HANNA M. A., Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, vol.70 p. 1-15, 1999.

MACHADO, A.L.C., e E.F. Lucas, Influence of Ethylene-co-Vinyl Acetate Copolymers on the Flow Properties of Wax Synthetic Systems, *J. Appl. Polym. Sci.*85:1337-1348, 2002.

MANNING, R.E., e HOOVER M.R., Flow Properties and Shear Stability, em *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance and Testing*, editado por G.E. Totten, S.R. Westbrook, e R.J. Shah, ASTM International, West Conshohocken, PA, p. 833-878,2003.

MEDEIROS P.S.G.; BARBOSA C.R.F.; FONTES F.A.O. Propriedades Termofísicas de Fluidos Secundários à base de álcool para Termoacumulação. *Holos*, Ano 26, vol. 4, p. 74-87, 2010.

MU, H.L.; PORSGAARD, T. The metabolism of structured triacylglycerols. *Progress in Lipid Research [S.I.]*, vol.44, n°.6, p.430-448, 2005.

NANKEE R.J., WOODS D.C., Aqueous glycol-based automotive antifreeze coolant and concentrate containing antileak additive. United States Patent Office, n. 3,630,914, 1971.

Norma Brasileira, Óleo diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio ABNT NBR 14747, 2008.

NOUREDDINE H., Process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two degrees fahrenheit. United States Patent, n. 6,015,440, 2000.

PETINELLI, J.C.; *Rev. Inst. Fr. Pet.*, vol. 46, p. 638, 1991.

PEREIRA, N.F.; ARAUJO, M.A.S.; HABET, A.C. Análise por DSC da viscosidade de óleos para transmissões automáticas em temperaturas baixas. *Revista Técnica de Energia, Petróleo e Gás*. vol.1, n°.1, p. 27-31, junho de 2002.

POUSA, G.P.A.G., SANTOS, A.L.F., SUAREZ, P.A.Z., "History and policy of biodiesel in Brazil", *Energy Policy*, vol. 35, n° 11, p. 5393-5398, 2007.

RAMOS, L.P.; Kucek, K.T.; Domingos, A.K. Wilhelm, H.M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biocombustíveis: Ciência & Desenvolvimento*. 2003, vol.31, p.27-37.

RIBEIRO M.N.; PINTO A.C.; QUINTELLA C.M.; ROCHA G.O.; TEIXEIRA L.S.G.; GUARIEIRO L.; RANGEL M.C.; VELOSO M.; REZENDE M.J.C.; CRUZ R.C. OLIVEIRA A.M.; TORRES E.A.; ANDRADE D.B. The role additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review. *Energy and Fuel*, vol.21, n°.4 p.2433-2445, 2007.

ROCHA N. de O.; González G.; Vaitsman D. S.; Efeito do campo magnético na precipitação de parafinas. *Química Nova*, vol.21, p.11-15, 1998

ROLEMBERG, P.M. Equilíbrio Sólido – Líquido de Ácidos Graxos e Triglicerídeos: Determinação Experimental e Modelagem. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. Área de Desenvolvimento de Processos Químicos. Campinas – SP, 2002.

SANTOS, T.M. Desenvolvimento de ferramentas computacionais de auxílio ao projeto de produtos utilizando óleos vegetais: Equilíbrio de fases sólido-líquido. Tese de doutorado apresentada pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 2010.

SATO K., Crystallization behaviour of fats and lipids – a review. *Chemical Engineering Science [S.I.]*, vol. 56, n°.7, p. 2255 -2265, 2001.

SCHUCHARDT, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M., Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal Of Brazilian Chemical Society*, vol. 9, n° 1, p. 199-210, 1998.

SEMWAL P.B. and VARSHNEY R.G., Predictions of pour, cloud and cold filter plugging point for future diesel fuels with application to diesel blending models. *Fuel* vol.74, n° 3, p. 437-444, 1995.

SERN, C.H.; MAY, C.Y.; ZAKARIA, Z.; DAIK, R.; FOON, C.S. The effect of polymer and surfactants on the pour point of palm oil methyl esters. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol*, vol. 109, p. 440-444, 2007.

SILVA, C., ÁLVARES D.R.S., LUCA, E.F., New Additives for the Pour Point Reduction of Petroleum Middle Distillates. *American Chemical Society*, v.18, n°.3, p. 599–604, 2004.

SILVA R.C., ESCOBETO J.P., GIOIELLI L.A.; Comportamento de cristalização de lipídios estruturados por interesterificação química de banha e de óleo de soja. *Química Nova*. v.31, n°2, p. 330-335, 2008.

SOLDI R. A., OLIVEIRA A.R.S., BARBOSA R.V., OLIVEIRA A.F.; Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil. *European Polymer Journal*, v.43, p.3671-3678, 2007.

SOLOMONS T.W.G; FRYHLE C.B, *Química Orgânica*. Tradução de Maria Lúcia Godinho de Oliveira, vol. 2, 9ª edição. p. 372 e 373, 2007.

SRIVASTAVA, S. P., J. HANDBOO, K. M. AGRAWAL, JOSHI G. C.; Phase-Transition Studies in *n*-Alkane and Petroleum-Related Waxes\_A Review, *J. Phys. Chem. Solids*, p.54 - 639, 1993.

SUPPES, G. J.; FOX, T. J., GERDES, K. R., JIN, H., BURKHART, M. L.; KOERT, D. N. Cold flow and ignition properties of Fischer-Tropsch fuels. *SAE Technical Paper Series*, Paper n°. 2000-01-2014, ISSN 0148-7191, 2000.

TANG D.; MARANGONI A.G. Modeling the rheological properties and structure of colloidal fat crystal networks. *Trends in Food Science e Technology [S.I]*, vol. 18, n°9, p.474-483, 2007.

TORO-Vazquez, J. F.; Briceño-Montelongo, M., Dibildox-Alvarado, E., Charó-Alonso, M. & Reyes-Hernández, J. Crystallization kinetics of palm stearin in blends with sesame seed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 77, p.297-310, ISSN 0003-021X, 2000.

TYE R.J., LAUTERBACH G.E., PHILIP R.S., Aircraft anti-icing fluid containing carrageenan. United States Patent. n 4,698,172, 1987

UDOMSAP, P.; SAHAPATSOMBAT U.; PUTTASAWAT B.; KRASAE P.; CHOLLACOP N.; TOPAIBOUL S. Preliminary Investigation of Cold Flow Improvers for Palm-Derived Biodiesel Blends. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol.18, n°.2 p.99-102, 2008

UEKUSA H.; MATSUZAKI K. Engine Antifreeze Coolant Composition. Patent Number US005387360A, 1995.

VOET J.G.; VOET D. *Biochemistry*, 3 edition. University of Pennsylvania, USA. pp.1591{?}, 2004.

WATANABE, H.; TAHARA, T.; TAMANOUCI, M.; IIDA, J.; Study of the effects on exhaust emissions in direct injection diesel engines: Effects of fuel injection system, distillation properties and cetane number, *JSAE Review*, vol. 19, p. 21-26, 1998.

WENDEROTH B., MESZAROS L., NITZSCHKE U., DAMBACH S. Antifreeze Concentrate Containing the Colorant C.I. Reactive Violet. United States Patent. Patent n°: US 6,818,147, nov. 2004.

YU L., LEE I., HAMMOND E.G., JOHNSON, L.A., VAN GERPEN, J.H., The influence of trace components on the melting point of methyl soyate, *J. Am. Oil Chemic. Soc.* v.75, p. 1821-1824, 1998.

## ANEXO

## SEGUNDO A RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

TABELA A1 - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMIT E	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO
<b>Aspecto</b>	-	<b>LII (1)</b>	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m3	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm2/s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio,	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116

máx.					
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	-
			-	-	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	-
			-	-	EN 14105 (10)
			-	-	EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	-
			-	-	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5)	6584 (10)	-
			15344 (5)		-
					EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

- (1) LII – Lípido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
- teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
  - glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
  - glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
  - metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílico.



**SEGUNDO A RESOLUÇÃO ANP N° 65, DE 9.12.2011 – DOU 12.12.2011**

TABELA A 2 - Especificação do óleo diesel de uso rodoviário.

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE				MÉTODO	
		TIPO A e B				ABNT NBR	ASTM/EN
		S10	S50 (2)	S500	S1800 (3)		
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas				14954	D4176
Cor	-	(4)		(5)(6)			
Cor ASTM, máx.	-	3,0 (7)				14483	D1500 D6045
Teor de biodiesel (8)	% volume	(9)				15568	EN 14078
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	50	-	-	-	D2622 D5453 D7039 D7212 (10) D7220 (10)
		-	-	500	1800	14533	D2622 D4294 D5453
Massa específica a 20°C	kg/m³	820 a 850 (11)		820 a 865	820 a 880	7148 14065	D1298 D4052
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0				7974 14598 -	D56 D93 D3828
Viscosidade a 40°C	mm²/s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0			10441	D445
Destilação							
10% vol., recuperados	°C	180,0 (mín.)	Anotar			9619	D86
50% vol., recuperados		245,0 a 295,0	245,0 a 310,0				
85% vol., recuperados, máx.		-	-	360,0	370,0		
90% vol., recuperados		-	360,0 (máx.)	Anotar	Anotar		
95% vol., recuperados, máx		370,0	-				
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(12)				14747	D6371

Número de cetano, mín. ou Número de cetano derivado (NCD), mín.	-	48	46	42 (13)		- - -	D613 D6890 D7170
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25			14318	D524	
Cinzas, máx.	% massa	0,010			9842	D482	
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx	-	1			14359	D130	
Água (14)	mg/kg	200 (máx.)	Anotar	-	-	D6304 EN ISO 12937	
Contaminação total (14)	mg/kg	24 (máx.)	Anotar	-	-	-	EN 12662
Água e sedimentos, máx. (15)	% volume	0,05			-	D2709	
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (16)	% massa	11 (máx.)	Anotar	-	-	-	D5186 D6591 (17) EN 12916 (17)
Estabilidade à oxidação (16)	mg/100mL	2,5 (máx.)	Anotar	-	-	-	D2274 (18) D5304
Índice de neutralização	mg KOH/g	Anotar		-	-	14248	D974
Lubricidade, máx.	µm	(19)			-	-	D 6079 ISO 12156
Condutividade elétrica, mín. (20)	pS/m	25	-	-	-	-	D2624 D4308

Nota:

(1) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para o óleo diesel obtido de processos diversos de refino de petróleo e centrais de matérias-primas petroquímicas ou nos termos a que se refere o § 1º do art. 1º desta Resolução.

(2) A partir de 1º de janeiro de 2013, os óleos diesel A S50 e B S50 deixarão de ser comercializados e serão substituídos integralmente pelos óleos diesel A S10 e B S10, respectivamente.

(3) A partir de 1º de janeiro de 2014, os óleos diesel A S1800 e B S1800 deixarão de ser comercializados como óleos diesel de uso rodoviário.

(4) Coloração entre o incolor e o amarelado, podendo o tipo B apresentar-se ligeiramente alterado para as tonalidades marrom e alaranjada.

(5) Conforme disposto no art. 11, da presente Resolução, deverão ser observados os seguintes limites:

a) até 30 de junho de 2012, os indicados na nota (4) para o óleo diesel S500 e "vermelho" para o óleo diesel S1800;

b) a partir de 1º de julho de 2012, "vermelho" para o óleo diesel S500 e os indicados na nota (4) para o óleo diesel S1800.

(6) O corante vermelho deve ser adicionado de forma tal que seu teor na mistura seja de 20 mg/L.

(7) Limite requerido antes da adição do corante.

(8) Aplicável apenas para o óleo diesel B.

(9) No percentual estabelecido pela legislação vigente. Será admitida variação de  $\pm 0,5$  % volume.

(10) Aplicáveis apenas para óleo diesel A.

(11) Será admitida a faixa de 820 a 853 kg/m<sup>3</sup> para o óleo diesel B.

(12) Limites conforme Tabela II.

(13) Alternativamente, fica permitida a determinação do índice de cetano calculado pelo método NBR 14759 (ASTM D4737), para os óleos diesel A S500 e A S1800, quando o produto não contiver aditivo melhorador de cetano, com limite mínimo de 45. No caso de não-conformidade, o ensaio de número de cetano deverá ser realizado. O produtor e o importador deverão informar no Certificado da Qualidade a presença de aditivo melhorador de cetano, nos casos em que tal aditivo for utilizado. Ressalta-se que o índice de cetano não traduz a qualidade de ignição do óleo diesel contendo biodiesel e/ou aditivo melhorador de cetano.

(14) Aplicável na produção e na importação.

(15) Aplicável na importação, antes da liberação do produto para comercialização.

(16) Os resultados da estabilidade à oxidação e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos poderão ser encaminhados ao distribuidor até 48 h após a comercialização do produto de modo a garantir o fluxo adequado do abastecimento.

(17) O método EN 12916 é aplicável ao óleo diesel B contendo até 5% de biodiesel. Os métodos ASTM D5186 e D6591 não se aplicam ao óleo diesel B.

(18) O método ASTM D2274 se aplica apenas ao óleo diesel A.

(19) Poderá ser determinada pelos métodos ISO 12156 ou ASTM D6079, sendo aplicáveis os limites de 460  $\mu\text{m}$  e 520  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A medição da lubrificidade poderá ser realizada após a adição do biodiesel, no teor estabelecido na legislação vigente.

(20) Limite requerido no momento e na temperatura do carregamento/bombeio do combustível pelo produtor e distribuidor.