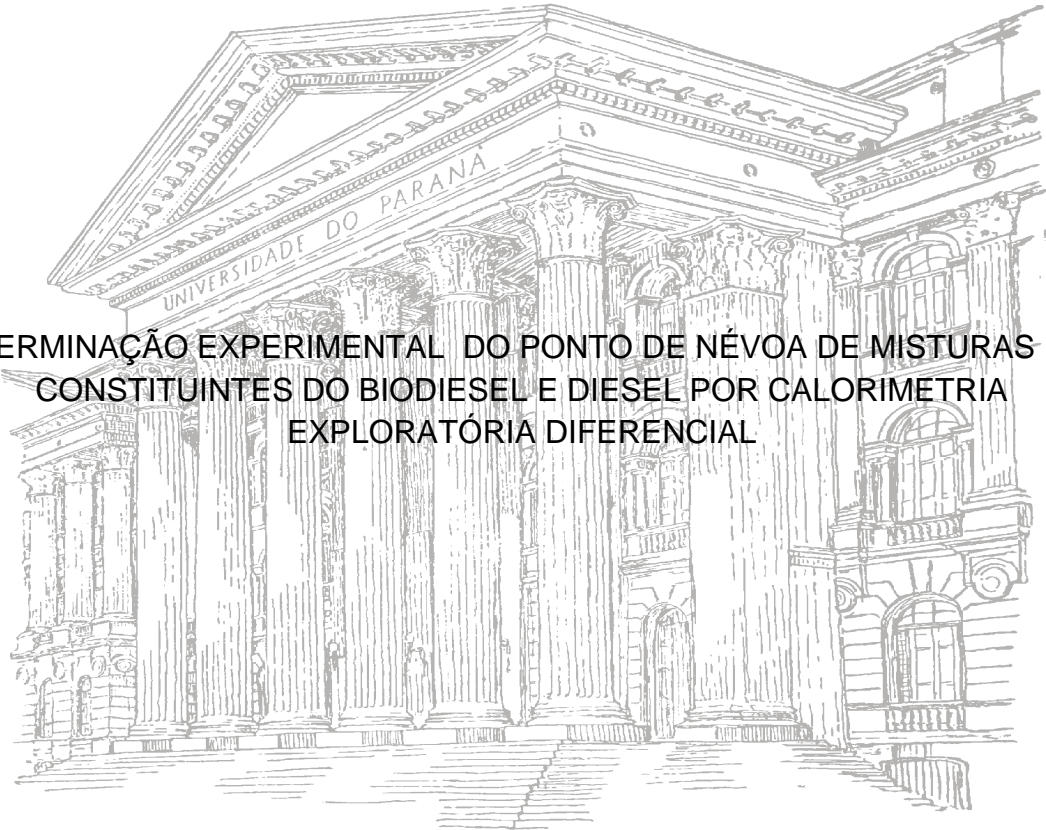


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAMILLA DANIELA MOURA NICKEL

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO PONTO DE NÉVOA DE MISTURAS DOS  
CONSTITUINTES DO BODIESEL E DIESEL POR CALORIMETRIA  
EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL



CURITIBA  
2015

CAMILLA DANIELA MOURA NICKEL

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO PONTO DE NÉVOA DE MISTURAS DOS  
CONSTITUINTES DO BODIESEL E DIESEL POR CALORIMETRIA  
EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Mestre em Engenharia  
Química, no curso de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, Setor de Ciência e  
Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcos R. Mafra  
Coorientador: Prof. Dr. Marlus P. Rolemberg

CURITIBA  
2015

---

N632d

Nickel, Camilla Daniela Moura

Determinação experimental do ponto de névoa de misturas dos  
constituintes do biodiesel e diesel por calorimetria exploratória diferencial/  
Camilla Daniela Moura Nickel. – Curitiba, 2015.

90 f. : il. color. ; 30 cm.

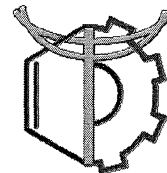
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,  
Programa de Pós-graduação em Química, 2015.

Orientador: Marcos R. Mafra – Co-orientador: Marlus P. Rolemberg.  
Bibliografia: p. 73-78.

1. Biodiesel. 2. Diesel. 3. Calorimetria. I. Universidade Federal do Paraná.  
II. Mafra, Marcos R.. III. Rolemberg, Marlus P. . IV. Título.

CDD: 665.37

---



## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos dois dias do mês de fevereiro de 2015, no Auditório Inferior do Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Dr. Marcos Rogério Mafra, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a sexagésima nona 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 à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Marcos Rogério Mafra (PPGEQ/UFPR), Carlos Itsuo Yamamoto (PPGEQ/UFPR), Érika de Castro Vasques (DEQ/UFPR), Marlus Pinheiro Rolemberg (ICT/UNIFAL) e Maria Alvina Krähenbühl (FEQ/UNICAMP). Às 09h00min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Camilla Daniela Moura Nickel** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“Determinação experimental do ponto de névoa de misturas dos constituintes do biodiesel e diesel por calorimetria exploratória diferencial”**. 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 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

Curitiba, 02 de fevereiro de 2015.

Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra  
(PPGEQ/UFPR) – Orientador

Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg  
(ICT/UNIFAL) – Coorientador

Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto  
(PPGEQ/UFPR) – Membro Titular Interno

Prof.ª Dra. Érika de Castro Vasques  
(DEQ/UFPR) – Membro Titular Externo

Prof.ª Dra. Maria Alvina Krähenbühl  
(FEQ/UNICAMP) – Membro Titular Externo

## Dedico este Trabalho

A Deus, por ser o meu bem maior, ter me sustentando em fé e me guiando pelo caminho estreito.

Ao meu esposo Felipe, meu companheiro de vida, que me dá muito amor e carinho, e me incentiva a lutar pelos meus sonhos todos os dias.

A minha querida família, meu pai Sérgio, minha mãe Lucinéia, meu irmão Victor e minha avó De, por serem meu apoio e minha fortaleza, por fazerem tudo ter sentido.

Aos professores Marcos e Marlus, por serem meus orientadores na pesquisa, me aconselhando, não só nos estudos, mas também na carreira profissional.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, o único digno de toda honra, glória e louvor.

Ao meu esposo, Felipe, meu amor, por dividir comigo todo o peso desta trajetória, me dando forças para continuar e proporcionando felicidade, mesmo nos dias mais difíceis.

A minha família, meu pai Sérgio, minha mãe Lucinéia, meu irmão Victor e minha avó De, por me amarem incondicionalmente e me incentivarem a alcançar meus objetivos.

Aos meus professores orientadores, Dr. Marcos R. Mafra e Dr. Marlus P. Rolemberg, por se importarem sempre com o lado profissional e pessoal, e terem demonstrado através dos seus exemplos a profissional que eu desejo ser.

À amiga Lilian Contarti, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que foi minha companheira de todas as horas nestes dois anos do curso de mestrado, sua amizade foi fundamental para que eu chegasse até o fim.

Ao professor Dr. Carlos Itsuo Yamamoto e a amiga, professora Dr<sup>a</sup> Érika de Castro Vasques, pelos conselhos e conversas, me recebendo sempre com muito carinho e atenção.

Ao Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação (LATOS) e a Central Analítica Multiusuário das Usinas Piloto, onde preparei minhas amostras e realizei meus experimentos.

Às técnicas Sheila, Patrícia e Andrea, por se esforçarem junto comigo, me dando suporte para que a pesquisa fosse concluída com êxito.

À secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Cintya Kuznharski, por ser paciente, querida e me atender prontamente sempre que solicitada.

Aos Programas: Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás natural (PRH-24) pela oportunidade única de realizar este trabalho e por conceder a bolsa de estudo.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), que me ensinaram o caminho e despertaram em mim a vontade de continuar no meio acadêmico.

Enfim, obrigada a todos que de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.

“Entreguem todas as suas preocupações a Deus, pois Ele cuida de vocês”

(1 Pedro 5:7)



## RESUMO

No Brasil, como em várias partes do mundo, há projetos que visam à substituição gradativa do diesel pelo biodiesel, a fim de diminuir a dependência da matriz energética quanto a combustíveis fósseis não renováveis. Atualmente, existe grande preocupação com a mistura biodiesel-diesel em baixas temperaturas. Enquanto o diesel tem o seu ponto de névoa (CP) em torno de  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ , no caso do biodiesel essa transição pode ocorrer numa faixa de temperatura entre  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A adição de biodiesel pode causar problemas em filtros de combustíveis, prejudicar o desempenho nos motores, entre outros. Este trabalho avaliou o ponto de névoa de misturas dos constituintes do biodiesel e diesel por meio das curvas de equilíbrio sólido-líquido (ESL) obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Para isso, foram determinados diagramas de fases T-x do equilíbrio sólido-líquido de sistemas binários, pseudo-binários e ternário envolvendo os ésteres saturados majoritários encontrados no biodiesel, palmitato de etila e estearato de etila, e o alcano representativo do diesel, n-hexadecano. As amostras das misturas foram preparadas em massa, utilizando uma ultramicrobalança modelo AD6 da Perkin Elmer. O ponto de névoa das misturas foi obtido empregando o DSC 8500 com amostrador automático da Perkin Elmer. Os diagramas de fases obtidos apresentaram pontos eutéticos e peritéticos. Todos os pontos eutéticos ocorreram em  $x_1 \cong 0,2$ . Os resultados experimentais revelaram que não há diferença significativa no ponto de névoa, se a mistura (binária, pseudo-binária e ternária) possuir quantidade igual ou superior a 80% em massa de hexadecano. Para quantidades inferiores de hexadecano, a presença do palmitato de etila acarretou numa diminuição do ponto de névoa. Este trabalho demonstrou mais uma vez a adequação da técnica empregada neste tipo de estudo e contribuiu de forma clara para uma melhor compreensão do comportamento do ponto de névoa de misturas biodiesel-diesel.

Palavras-chave: Equilíbrio sólido-líquido. Palmitato de etila. Estearato de etila. Hexadecano.

## ABSTRACT

In Brazil, as in many parts of the world, there are projects that aimed at the replacement of diesel with biodiesel in order to reduce the dependence of the energy on the non-renewable fossil fuels. Currently, there is great concern about biodiesel-diesel blends at low temperatures. While the diesel has its cloud point (CP) around -16 °C, in case biodiesel this transition may occur in a temperature range between 0 °C and 16 °C. Therefore, the addition of biodiesel can cause problems as the formation of sludge in storage tanks, transport, to impair performance in engines, among others. This project aims to evaluate the cloud point of mixtures of biodiesel with diesel by means of curves of solid-liquid equilibrium (ESL) obtained by differential scanning calorimetry (DSC). To this, were determined T-x phase diagrams of solid-liquid equilibrium of binary systems, pseudo-binary and ternary involving majority saturated esters found in biodiesel, ethyl palmitate, ethyl stearate and representative alkane of diesel, n-hexadecane. Samples of the each mixture are prepared in weight using the micro analytical balance (Perkin-Elmer AD6). The cloud point of mixtures was characterized by DSC 8500 with auto sampler (Perkin Elmer). These phase diagrams obtained, present the peritectic and eutectic points. All eutectic points occurred in  $x_1 \cong 0,2$ . The experimental results showed that no significant difference in cloud point, if the mixture (binary, ternary and pseudo-binary) has a number equal or greater than 80% by weight of hexadecane. For lower amounts of hexadecane, the presence of ethyl palmitate resulted in a decrease in cloud point. This work again demonstrated the suitability of the technique used in this type of study and contributed clearly to a better understanding of the cloud point of biodiesel-diesel blends behavior.

Key-words: Solid-liquid Equilibrium. Ethyl Palmitate. Ethyl Stearate. Hexadecane.

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES ENCONTRADOS NOS SISTEMAS GRAXOS: (a) COM FORMAÇÃO DE PONTO EUTÉTICO; (b) COM FORMAÇÃO DE PONTO PERITÉTICO E (c) COM SOLUBILIDADE PARCIAL NA FASE SÓLIDA.....30
- FIGURA 2 - DSC 8500 COM AMOSTRADOR AUTOMÁTICO DA PERKIN ELMER.....34
- FIGURA 3 - CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE FASE (DIREITA) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC (ESQUERDA).....35
- FIGURA 4 - PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E PONTO DE NÉVOA.....47
- FIGURA 5 - TRATAMENTO TÉRMICO PARA A MISTURA BINÁRIA EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2).....49
- FIGURA 6 - CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE FASE (DIREITA) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC (ESQUERDA) PARA O SISTEMA BINÁRIO EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2); ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.....52
- FIGURA 7 - TRIPLICATA DO DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA BINÁRIO EPE, PALMITATO DE ETILA (1) + ESTEARATO DE ETILA (2): (a) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO; (b) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E TRANSIÇÕES; ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.....56
- FIGURA 8 - DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA BINÁRIO EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2): (a) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO; (b) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E TRANSIÇÕES; ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.....58
- FIGURA 9 - PROVÁVEIS REGIÕES DO DIAGRAMA DE FASES EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2).....58

FIGURA 10 -	DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA BINÁRIO EEH, ESTEARATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2): (a) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO; (b) EQUÍLIBRO SÓLIDO-LÍQUIDO E TRANSIÇÕES; ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.....	59
FIGURA 11 -	PROVÁVEIS REGIÕES DO DIAGRAMA DE FASES EEH, ESTEARATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2).....	60
FIGURA 12 -	COMPARAÇÃO ENTRE OS DIAGRAMAS DE FASES, TEMPERATURA DE FUSÃO, PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS: ■ EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2) E □ EEH, ESTEARATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2).....	61
FIGURA 13 -	DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E20PEH, {PALMITATO DE ETILA 20% + ESTEARATO DE ETILA 80%} (1) + HEXADECANO (2): (a) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO; (b) EQUÍLIBRO SÓLIDO-LÍQUIDO E TRANSIÇÕES; ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.....	62
FIGURA 14 -	PROVÁVEIS REGIÕES DO DIAGRAMA DE FASES E20PEH, {PALMITATO DE ETILA 20% + ESTEARATO DE ETILA 80%} (1) + HEXADECANO (2).....	62
FIGURA 15 -	DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E40PEH, {PALMITATO DE ETILA 40% + ESTEARATO DE ETILA 60%} (1) + HEXADECANO (2): (a) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO; (b) EQUÍLIBRO SÓLIDO-LÍQUIDO E TRANSIÇÕES; ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.....	63
FIGURA 16 -	PROVÁVEIS REGIÕES DO DIAGRAMA DE FASES E40PEH, {PALMITATO DE ETILA 40% + ESTEARATO DE ETILA 60%} (1) + HEXADECANO (2).....	63

- FIGURA 17 - DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E60PEH, {PALMITATO DE ETILA 60% + ESTEARATO DE ETILA 40%} (1) + HEXADECANO (2): (a) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO; (b) EQUÍLIBRO SÓLIDO-LÍQUIDO E TRANSIÇÕES; ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.....64
- FIGURA 18 - PROVÁVEIS REGIÕES DO DIAGRAMA DE FASES E60PEH, {PALMITATO DE ETILA 60% + ESTEARATO DE ETILA 40%} (1) + HEXADECANO (2).....64
- FIGURA 19 - DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E80PEH, {PALMITATO DE ETILA 80% + ESTEARATO DE ETILA 20%} (1) + HEXADECANO (2): (a) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO; (b) EQUÍLIBRO SÓLIDO-LÍQUIDO E TRANSIÇÕES; ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.....65
- FIGURA 20 - PROVÁVEIS REGIÕES DO DIAGRAMA DE FASES E80PEH, {PALMITATO DE ETILA 80% + ESTEARATO DE ETILA 20%} (1) + HEXADECANO (2).....65
- FIGURA 21 - DIAGRAMA DE FASES, TEMPERATURA DE FUSÃO, PARA OS SISTEMAS: ■ EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2); □ E80PEH, {PALMITATO DE ETILA 80% + ESTEARATO DE ETILA 20%} (1) + HEXADECANO (2); ▲ E60PEH, {PALMITATO DE ETILA 60% + ESTEARATO DE ETILA 40%} (1) + HEXADECANO (2); △ E40PEH, {PALMITATO DE ETILA 40% + ESTEARATO DE ETILA 60%} (1) + HEXADECANO (2); ● E20PEH, {PALMITATO DE ETILA 20% + ESTEARATO DE ETILA 80%} (1) + HEXADECANO (2); ○ EEH, ESTEARATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2).....66
- FIGURA 22 - DIAGRAMA DE FASES EM DIFERENTES NÍVEIS DE TEMPERATURA DE FUSÃO PARA O SISTEMA TERNÁRIO EPEH, PALMITATO DE ETILA (1) + ESTEARATO DE ETILA (2) + HEXADECANO (3).....68

FIGURA 23 -	DIAGRAMA DE FASES TRIDIMENSIONAL, TEMPERATURA DE FUSÃO, PARA O SISTEMA TERNÁRIO EPEH, PALMITATO DE ETILA (1) + ESTEARATO DE ETILA (2) + HEXADECANO (3).....	69
FIGURA A1 -	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O PADRÃO PALMITATO DE ETILA.....	80
FIGURA A2 -	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O PADRÃO ESTEARATO DE ETILA.....	80
FIGURA A3 -	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O PADRÃO ESTEARATO DE METILA.....	81
FIGURA A4 -	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O PADRÃO HEXADECANO.....	81
FIGURA C1 -	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA BINÁRIO EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2).....	86
FIGURA C2 -	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA BINÁRIO EEH, ESTEARATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2).....	87
FIGURA C3 -	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E20PEH, {PALMITATO DE ETILA 20% + ESTEARATO DE ETILA 80%} (1) + HEXADECANO (2).....	88
FIGURA C4 -	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E40PEH, {PALMITATO DE ETILA 40% + ESTEARATO DE ETILA 60%} (1) + HEXADECANO (2).....	89
FIGURA C5 -	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E60PEH, {PALMITATO DE ETILA 60% + ESTEARATO DE ETILA 40%} (1) + HEXADECANO (2).....	90
FIGURA C6 -	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E80PEH, {PALMITATO DE ETILA 80% + ESTEARATO DE ETILA 20%} (1) + HEXADECANO (2).....	91

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - HISTÓRIA DO BODIESEL - ÊNFASE NACIONAL.....	25
QUADRO 2 - CLASSIFICAÇÃO DE SISTEMAS HETEROGÊNEOS EM EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO.....	29
QUADRO 3 - SISTEMAS DE EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE ACORDO COM OS REAGENTES EMPREGADOS.....	46

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - NÚMERO DE REGISTRO CAS, FÓRMULA, MASSA MOLAR, TEMPERATURA DE FUSÃO E ESTRUTURA QUÍMICA DOS ÉSTERES ETÍLICOS E DO ALCANO REPRESENTATIVO DO DIESEL.....	44
TABELA 2 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS EM TRIPLICATA E OS DADOS DA LITERATURA ATRAVÉS DO DMA PARA OS PADRÕES.....	54
TABELA 3 - DESVIO PADRÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES PARA O SISTEMA BINÁRIO EPE, PALMITATO DE ETILA (1) + ESTEARATO DE ETILA (2), EM TRIPLICATA.....	56
TABELA 4 - PRINCIPAIS RESULTADOS PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS E PSEUDO-BINÁRIOS.....	67
TABELA B1 - TEMPERATURAS DE PICO ( $T_t$ - TRANSIÇÃO E $T_f$ - FUSÃO) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC PARA O SISTEMA BINÁRIO EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2).....	82
TABELA B2 - TEMPERATURAS DE PICO ( $T_t$ - TRANSIÇÃO E $T_f$ - FUSÃO) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC PARA O SISTEMA BINÁRIO EEH, ESTEARATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2).....	83
TABELA B3 - TEMPERATURAS DE PICO ( $T_t$ - TRANSIÇÃO E $T_f$ - FUSÃO) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E20PEH, {PALMITATO DE ETILA 20% + ESTEARATO DE ETILA 80%} (1) + HEXADECANO (2).....	83
TABELA B4 - TEMPERATURAS DE PICO ( $T_t$ - TRANSIÇÃO E $T_f$ - FUSÃO) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E40PEH, {PALMITATO DE ETILA 40% + ESTEARATO DE ETILA 60%} (1) + HEXADECANO (2).....	84



TABELA B5 -	TEMPERATURAS DE PICO ( $T_t$ - TRANSIÇÃO E $T_f$ - FUSÃO) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E60PEH, {PALMITATO DE ETILA 60% + ESTEARATO DE ETILA 40%} (1) + HEXADECANO (2).....	84
TABELA B6 -	TEMPERATURAS DE PICO ( $T_t$ - TRANSIÇÃO E $T_f$ - FUSÃO) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E80PEH, {PALMITATO DE ETILA 80% + ESTEARATO DE ETILA 20%} (1) + HEXADECANO (2).....	85

## LISTA DE SIGLAS

ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B2	- Mistura autorizada de 2% em volume de biodiesel no diesel
B5	- Mistura autorizada de 5% em volume de biodiesel no diesel
B7	- Mistura autorizada de 7% em volume de biodiesel no diesel
CEI	- Comissão Executiva Interministerial
CP	- Ponto de Névoa ( <i>Cloud Point</i> )
DMA	- Desvio Médio Absoluto
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
DTA	- Análise Térmica Diferencial ( <i>Differential Thermal Analysis</i> )
EE	- Estearato de Etila
EEH	- Estearato de etila (1) + hexadecano (2)
EP	- Palmitato de Etila
EPE	- Palmitato de etila (1) + estearato de etila (2)
EPEH	- Palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) + hexadecano (3)
EPH	- Palmitato de etila (1) + hexadecano (2)
E20PE	- Palmitato de etila 20% molar + Estearato de etila 80% molar
E20PEH	- {palmitato de etila 20% + estearato de etila 80%} (1) + hexadecano (2)
E40PE	- Palmitato de etila 40% molar + Estearato de etila 60% molar
E40PEH	- {palmitato de etila 40% + estearato de etila 60%} (1) + hexadecano (2)
E60PE	- Palmitato de etila 60% molar + Estearato de etila 40% molar
E60PEH	- {palmitato de etila 60% + estearato de etila 40%} (1) + hexadecano (2)
E80PE	- Palmitato de etila 80% molar + Estearato de etila 20% molar
E80PEH	- {palmitato de etila 80% + estearato de etila 20%} (1) + hexadecano (2)
ESL	- Equilíbrio Sólido-Líquido
EUA	- Estados Unidos da América
GG	- Grupo Gestor
H	- Hexadecano
ICATC	- Confederação Internacional de Calorimetria e Análises Térmicas ( <i>International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry</i> )
LATOS	- Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação
ME	- Estearato de Metila

NIST - *National Institute of Standards and Technology*  
OVEG - Programa de Óleos Vegetais  
P&D - Pesquisa e Desenvolvimento  
PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do biodiesel  
Proálcool - Programa Nacional do Álcool  
Pró-óleo - Plano de Produção de Óleos Vegetais  
UFPR - Universidade Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

C	- Composto peritético formado
M	- Metro
$C_{p\xi}(T)$	- Capacidade calorífica a pressão constante
°C	- Grau Celsius
$dE_i$	- Variação de energia
$dH$	- Variação de entalpia
$dP$	- Variação de pressão
$dQ$	- Variação de calor
$dT$	- Variação de temperatura
$dt$	- Variação de tempo
$dU$	- Variação da energia interna
$dV$	- Variação de volume
$dW$	- Variação de trabalho
$e$	- Eutético
G	- Grama
H	- Hora
J	- Joule
$j$	- Uma determinada medida de temperatura de fusão
L	- Fase líquida, ou Litro (s)
Min	- Minuto
$n$	- Número de medidas de temperatura
$P$	- Pressão
$p$	- Peritético
$Q$	- Calor de transição
S	- Fase sólida
$T$	- Temperatura
$T_f$	- Temperatura de fusão
$T_fMédia$	- Média das temperaturas de fusão
$T_t$	- Temperatura de transição
$V$	- Volume

$x$	- Fração molar
$\xi$	- Representa composição
$\Sigma$	- Somatório
1	- Componente 1
2	- Componente 2
3	- Componente 3

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
1.1	OBJETIVO GERAL	22
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>24</b>
2.1	INSERÇÃO DO BIODIESEL NA MATRIZ ENERGÉTICA	24
2.2	DIAGRAMAS DE FASES NO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO	28
2.3	MÉTODO DE ANÁLISE	31
2.3.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	33
2.3.2	Termodinâmica na técnica de DSC	36
2.4	ESTADO DA ARTE	37
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>42</b>
3.1	MATERIAL	42
3.1.1	Ésteres etílicos	43
3.1.2	Alcano representativo do diesel	43
3.1.3	Padrões de calibração no DSC	45
3.1.4	Equipamentos	45
3.2	MÉTODOS	45
3.2.1	Preparo das amostras	47
3.2.2	Calibração do calorímetro exploratório diferencial	48
3.2.3	Tratamento térmico das amostras no calorímetro exploratório diferencial	49
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>51</b>
4.1	INTERPRETAÇÃO DAS CURVAS DO DSC	51
4.2	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL	53
4.3	DETERMINAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES	57
4.3.1	Diagramas de fases dos sistemas binários EPH e EEH	57

4.3.2	Diagramas de fases dos sistemas pseudo-binários E20PEH, E40PEH, E60PEH e E80PEH.....	61
4.3.3	Diagrama de fases do sistema ternário EPEH.....	67
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>70</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>
	<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>79</b>
	<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>81</b>
	<b>APÊNDICE C.....</b>	<b>85</b>

## 1 INTRODUÇÃO

No Brasil, o biodiesel vem sendo adicionado ao diesel de forma controlada e normatizada por leis federais. A lei federal 11.097 de 2005, estabeleceu a adição de 2% de biodiesel ao diesel distribuído em território nacional, de forma que em 2008 este percentual se tornou obrigatório. Atualmente, esta mesma lei estabelece a adição de 7% (BIODIESELBR, 2014).

Embora o biodiesel apresente vantagens frente à utilização do diesel de petróleo, existe grande preocupação quanto ao comportamento térmico da mistura biodiesel-diesel em baixas temperaturas. Enquanto o diesel tem o seu ponto de névoa (*cloud point*) em torno de  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o do biodiesel é em torno de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (SMITH *et al.*, 2009). Conhecer o comportamento térmico dessa mistura poderá prevenir problemas quanto ao entupimento no sistema de combustível, bem como no desempenho dos motores.

A formação de cristais no biodiesel está relacionada com a presença dos ésteres saturados que possuem maior ponto de fusão, o que favorece a formação de cristais em baixas temperaturas (IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006). A formação dos primeiros cristais promove a nucleação de novos cristais e acelera o processo de aglomeração e consequente precipitação (BHALE; DESHPANDE; THOMBRE; DUNN, 2009).

Alguns autores têm pesquisado o comportamento do equilíbrio sólido-líquido de constituintes do biodiesel, sejam eles saturados ou insaturados, empregando para isso a calorimetria exploratória diferencial (DSC) (COSTA, 2008; COSTA *et al.*, 2012; KOUAKOU; MAPIHAN; PAULY, 2012; ROBUSTILLO *et al.*, 2013a, 2013b, 2014; entre outros). A relação entre o ponto de névoa e a determinação da temperatura de fusão obtida por DSC também tem sido investigada na literatura (PÉREZ, 2010; TEXEIRA, 2011). Nesses trabalhos citados, as temperaturas das transições sólido-líquido encontradas por DSC apresentaram excelente correlação com o ponto de névoa determinado conforme a norma oficial (ASTM-D2500).

O comportamento térmico do biodiesel tem sido bem explorado nos últimos anos, mas pouco tem sido encontrado na literatura com relação à mistura biodiesel-diesel. Neste sentido, este projeto pretende contribuir com esse tema avaliando o comportamento térmico de constituintes do biodiesel e diesel por meio de curvas de



equilíbrio sólido-líquido utilizando DSC. Trata-se de um estudo fundamental envolvendo sistemas sintéticos que visam representar o sistema real.

Desta forma, será possível contribuir com o projeto do governo brasileiro de gradativamente substituir o diesel pelo biodiesel na matriz energética do país, impulsionando a utilização de fontes renováveis de energia.

Esta dissertação de mestrado é composta por seis capítulos: no segundo capítulo, são apresentados uma revisão bibliográfica e o estado da arte da área de interesse; no terceiro capítulo, os materiais e equipamentos que foram utilizados neste trabalho, além da metodologia que foi empregada no preparo das amostras e na determinação dos dados; no quarto capítulo, são descritos os resultados obtidos; no quinto, as conclusões e no sexto capítulo, as sugestões para os trabalhos futuros.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo estudar o ponto de névoa a partir das transições sólido-líquido de constituintes saturados do biodiesel na mistura com o alcano representativo do diesel. Para isto, diagramas de fases de equilíbrio sólido-líquido envolvendo misturas binárias, pseudo-binárias e ternária foram obtidos por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O desenvolvimento deste trabalho foi composto pelos seguintes objetivos específicos:

1. Levantamento do estado da arte;
2. Reprodução de dados da literatura, visando validar a técnica que foi empregada;
3. Equilíbrio sólido-líquido 1 (ESL 1): obtenção de dados de ESL de sistemas binários envolvendo ésteres saturados etílicos encontrados no biodiesel + alcano representativo do diesel;

4. Equilíbrio sólido-líquido 2 (ESL 2): obtenção de dados de ESL de sistemas pseudo-binários envolvendo misturas dos ésteres saturados etílicos encontrados no biodiesel + alceno representativo do diesel; e,

5. Equilíbrio sólido-líquido 3 (ESL 3): obtenção do sistema ternário a partir dos dados do ESL 1 e ESL 2.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos que auxiliaram no entendimento do trabalho proposto. A seção 2.1 aborda aspectos históricos, destacando a inserção do biodiesel na matriz energética. As seções 2.2 e 2.3 demonstram os diagramas de fases e as técnicas experimentais utilizadas na literatura para obtenção dos dados de equilíbrio sólido-líquido, incluindo a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e o tópico 2.4 lista os principais trabalhos da área de estudo, o estado da arte.

### 2.1 INSERÇÃO DO BIODIESEL NA MATRIZ ENERGÉTICA

No Brasil, como em várias partes do mundo, a preocupação com o desenvolvimento de fontes renováveis e de baixo impacto socioambiental tem sido amplamente debatida e provocado mudanças na matriz energética de vários países, principalmente, naqueles que são fortemente dependentes do petróleo de outros países.

Nesse cenário, surge o biodiesel, combustível biodegradável derivado de fontes renováveis que pode ser utilizado como alternativa ao diesel do petróleo. Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções e colocado em motores do ciclo diesel automotivo (de caminhões, tratores, caminhonetas, automóveis, etc) ou estacionário (geradores de eletricidade, calor, etc) (APROBIO; BIODIESELBR; BRASIL. Ministério de Minas e Energia, 2014).

O biodiesel é formado por uma mistura de ésteres de ácidos graxos, imiscível em água, de cor amarelada e de viscosidade similar ao diesel de petróleo. É caracterizado por uma densidade de aproximadamente  $0,86 \text{ g cm}^{-3}$ , elevado ponto de ebulição de  $177 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $337 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , pressão de vapor baixa e pouco inflamável,  $97 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $167 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , de acordo com a norma ASTM PS121 (TAYAL, 2006; NREL, 2001).

São quatro os principais métodos para se obter biodiesel: a mistura direta, a microemulsão, a pirólise e a transesterificação (HANNA; MA, 1999). O método mais empregado é a transesterificação dos óleos vegetais e/ou das gorduras animais com

um álcool, preferencialmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador que pode ser ácido, básico ou enzimático. Nesse processo, obtém-se um éster metílico ou etílico de ácido graxo (Biodiesel) e glicerina como subproduto.

O Quadro 1 apresenta a evolução histórica do biodiesel, como se deu sua inserção na matriz energética, desde a origem até sua atual posição no mercado brasileiro, fazendo um paralelo com alguns acontecimentos do setor.

<b>Data</b>	<b>Acontecimento</b>
1859	Foi descoberto petróleo na Pensilvânia nos Estados Unidos da América (EUA)
1895	Rudolf Diesel desenvolveu o motor diesel
1900	Durante a Exposição Mundial de Paris, Rudolf Diesel apresentou ao público o motor diesel funcionando com óleo de amendoim e outros óleos vegetais
1937	1ª Patente (422.877) concedida a combustíveis obtidos de óleos vegetais a G. Chavanne, em Bruxelas na Bélgica
1938	Primeiro registro do uso comercial de combustível de óleo vegetal em um ônibus de passageiros da linha Bruxelas-Lovaina
1939-1945	Inúmeros registros de uso comercial de combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais na 2ª Guerra Mundial
1970	No Brasil, a Universidade Federal do Ceará desenvolve pesquisas com um novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao óleo diesel convencional, o biodiesel
1975	No Brasil, houve a criação do Plano de Produção de Óleos Vegetais (Pró-óleo) para Fins Energéticos. Seu objetivo era gerar óleo vegetal com custos de produção competitivos com os do petróleo. Previa-se uma mistura de 30% de óleo vegetal no óleo diesel. No mesmo ano houve a implementação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool).
1974 e 1979	Crises do petróleo
1980	1ª Patente de Biodiesel no Brasil - Dr. Expedito Parente
1983	O Governo Federal, motivado pela alta nos preços de petróleo, lançou o Programa de Óleos Vegetais (OVEG)
1986	Queda no preço do petróleo
1988	Início da produção de biodiesel na Áustria e na França
1990	1ª Guerra do Golfo - aumento do preço do barril de petróleo
1997	Nos EUA congresso aprova biodiesel como combustível alternativo e Criação do protocolo de Kyoto
1998	Setores de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) no Brasil retomam os projetos para uso do biodiesel
2002	Alemanha ultrapassa a marca de 1 milhão tonelada/ano de produção de biodiesel

2003	DECRETO do Governo Federal institui a Comissão Executiva Interministerial (CEI) e o Grupo Gestor (GG), encarregados da implantação das ações para produção e uso de biodiesel
06-12-2004	Lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) pelo Governo Federal
13-01-2005	Publicação no Diário Oficial da União da lei 11.097 que autoriza a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira - Marco regulatório
2005	Mistura autorizada de 2% em volume de biodiesel no diesel (B2) em todo território nacional
2008	Mistura legalmente obrigatória de 2% em volume de biodiesel no diesel (B2) em todo território nacional
2013	Mistura legalmente obrigatória de 5% em volume de biodiesel no diesel (B5) em todo território nacional
11-2014	Mistura legalmente obrigatória de 7% em volume de biodiesel no diesel (B7) em todo território nacional

#### QUADRO 1 - HISTÓRIA DO BIODIESEL - ÊNFASE NACIONAL

FONTE: RATHMANN *et al.* (2005); AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP) (2008); APROBIO; BIODIESELBR; BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (2014)

Rudolf Diesel criou em 1895 o motor diesel utilizando como combustível óleo vegetal. Na mesma época, o petróleo em expansão apresentava preços acessíveis, fazendo com que o invento originalmente empregado com óleo vegetal passasse a ser utilizado com óleo mineral. A intensificação das pesquisas e o interesse crescente por combustíveis substitutos do óleo diesel mineral aumentaram, consideravelmente, depois das crises do petróleo e do surgimento da preocupação ambiental devido ao seu uso excessivo (BIODIESELBR; BRASIL. Ministério de Minas e Energia, 2014).

O Protocolo de Kyoto das Nações Unidas sugeriu a fabricação e o emprego do biodiesel e do álcool como uma alternativa eficaz para reduzir a poluição atmosférica. O produto é atóxico e cem vezes mais biodegradável que o diesel fóssil, derivado do óleo cru. Além disso, sua combustão não exala fumaça preta nem odores fortes (APROBIO; BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 2014).

O marco regulatório de 2005 por meio da Lei 11.097 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira ao estabelecer os percentuais mínimos de mistura de

biodiesel ao diesel e controlar sua inserção no mercado de forma gradual, para que não houvesse riscos de retorno à condição inicial.

Atualmente, no Brasil, o biodiesel é comercializado misturado ao diesel de petróleo em mais de 30 mil postos de abastecimento. A demanda por esse combustível renovável aumentou sua produção de 69 milhões de litros em 2006 (mistura autorizada de 2% - Quadro 1) para aproximadamente 2,85 bilhões de litros em 2013 (mistura obrigatória de 5% - Quadro 1), tornando o Brasil um dos maiores mercados mundiais de biodiesel, junto com a Alemanha e os Estados Unidos. A Argentina, grande produtor de oleaginosas, é também um importante produtor de biodiesel (ANP; BRASIL. Ministério de Minas e Energia, 2014).

O biodiesel, como alternativa ao diesel do petróleo, possui diversas vantagens, dentre elas: aumento no número de cetano, maior lubrificidade, baixo teor de compostos sulfurados, redução na emissão de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos), materiais particulados e monóxido de carbono, além de ser um combustível considerado mais seguro do que o diesel e apresentar alta biodegradabilidade, baixa toxicidade e alto ponto de fulgor (SMITH *et al.*, 2009; QUESADA-MEDINA; OLIVARES-CARRILLO, 2011).

O biodiesel possui poucas desvantagens em relação ao diesel. Uma das principais, que está causando problemas diretos na mistura biodiesel-diesel, é o seu comportamento em baixas temperaturas. Soriano Jr., Migo e Matsumuru (2006) afirmaram que o ponto de névoa do biodiesel pode ser até 40 °C acima do ponto de névoa do diesel. O ponto de névoa é definido como a temperatura na qual os primeiros cristais surgem (CLAUDY *et al.*, 1993; BHALE; DESHPANDE; THOMBRE; DUNN, 2009). Esse comportamento limita a utilização do biodiesel em baixas temperaturas devido aos problemas decorrentes desta cristalização, como o entupimento de filtros e linhas de bombeamento (SORIANO JR.; MIGO; MATSUMURU, 2006; BHALE; DESHPANDE; THOMBRE, 2009).

O fato é que a mistura de biodiesel no diesel tem alterado a estrutura do combustível, trazendo novas preocupações, disseminando estudos na área, a fim de que essa limitação não impeça o seu uso.

A formação de cristais no biodiesel está relacionada com a presença dos ésteres saturados (IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006; BHALE; DESHPANDE; THOMBRE; DUNN, 2009; COSTA *et al.*, 2012; RAMALHO *et al.*, 2012; ROBUSTILLO *et al.*, 2013a, 2013b). Ésteres saturados possuem maior ponto de

fusão o que favorece a formação de cristais em baixas temperaturas (IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006). A formação dos primeiros cristais promove a nucleação de novos cristais e acelera o processo de aglomeração e consequente precipitação (BHALE; DESHPANDE; THOMBRE; DUNN, 2009). Uma vez que o teor de saturados no biodiesel está diretamente associado à origem do óleo ou gordura empregado, é possível obter biodiesel com ponto de névoa próximo a 17 °C para o biodiesel produzido a partir do sebo bovino, 0 °C para o biodiesel produzido a partir do óleo de linhaça e do óleo de soja e -3 °C para o biodiesel produzido a partir do óleo de canola e amendoim (DUNN, 2009). O aumento do grau de insaturações no biodiesel, embora contribua para a diminuição do ponto de névoa, por outro lado aumenta a sua vulnerabilidade à oxidação, o que compromete a conservação e combustão do biodiesel, sendo esta outra desvantagem em relação ao diesel de petróleo. Esta característica tem motivado alguns pesquisadores sugerirem misturas de biodiesel de origens distintas para equilibrar estes dois aspectos (IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006).

No entanto, até o presente momento, não há nenhuma pesquisa que apresente o estudo do ponto de névoa reproduzindo termodinamicamente um diagrama de fases de equilíbrio sólido-líquido de um sistema de biodiesel com diesel, seja o sistema sintético ou real. A partir dessa problemática surgiu o trabalho proposto a fim de representar esses sistemas de biodiesel-diesel na forma sintética.

## 2.2 DIAGRAMAS DE FASES NO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

No equilíbrio sólido-líquido inúmeros tipos de sistemas podem ser obtidos, cada um com uma característica própria. A classificação destes sistemas depende do número de componentes, suas propriedades e suas miscibilidades (NÝLT, 1977). As possíveis combinações variam conforme o número de componentes, sendo que, quanto maior o número de componentes, maior o número e a complexidade das combinações.

Os tipos de sistemas mais importantes com até dois componentes foram apresentados por Nýlt (1977), como demonstrado no Quadro 2.

Nº comp.	Classe	Grupo	Propriedades
1	I	A	Ponto triplo abaixo de pressão atmosférica
		B	Ponto triplo acima da pressão atmosférica
	II	A	Todas modificações estáveis
		B	Uma modificação instável
2	I	A	<i>Componentes imiscíveis na fase sólida</i> Componentes não formam um composto estequiométrico
		a <sub>1</sub>	Componentes completamente miscíveis na fase líquida
		a <sub>2</sub>	Componentes parcialmente miscíveis na fase líquida
		a <sub>3</sub>	Componentes imiscíveis na fase líquida
		B	Componentes formam um composto estequiométrico
		b <sub>1</sub>	Composto estável até o ponto de fusão
	II		<i>Componentes completamente miscíveis na fase sólida</i> Componentes não formam um composto sólido
		a <sub>1</sub>	Curva de fusão sem um máximo ou mínimo
		a <sub>2</sub>	Curva de fusão exibe um máximo ou mínimo
		B	Componentes formam um composto sólido
		III	
	A		Componentes possuem pontos de fusão próximos
	B		Componentes possuem pontos de fusão distantes

QUADRO 2 - CLASSIFICAÇÃO DE SISTEMAS HETEROGÊNEOS EM EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO  
 FONTE: NÝLT (1977)

Os equilíbrios sólido-líquido estudados neste trabalho foram obtidos a partir de sistemas binários (ESL 1) e pseudo-binários (ESL 2) - uma das classificações utilizadas para misturas complexas com mais de dois componentes.

Segundo Sato (2001), para sistemas graxos, os diagramas de fases com maior ocorrência são os que apresentam: ponto eutético, ponto peritético e formação de solução sólida nas extremidades do diagrama. Os sistemas determinados (capítulo 4), tanto os binários quanto os pseudo-binários, se enquadraram nessa classificação através dos arranjos: 2Ia<sub>1</sub> - componentes imiscíveis na fase sólida e completamente miscíveis na fase líquida (formação do ponto eutético); 2Ib<sub>2</sub> - componentes imiscíveis na fase sólida e composto instável no seu ponto de fusão



(formação de ponto peritético) e 2III - componentes parcialmente miscíveis na fase sólida (formação de solução sólida). A Figura 1 apresenta os três diagramas de maior ocorrência nos sistemas graxos.

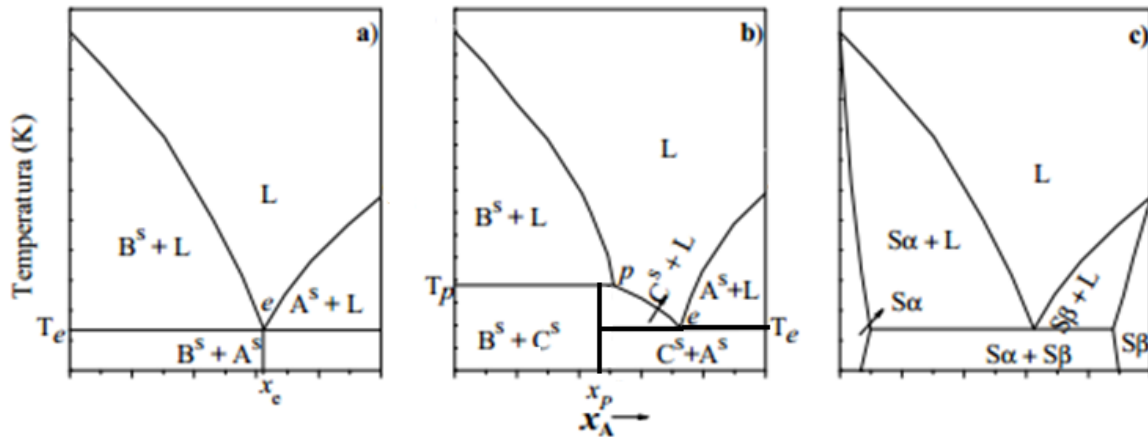


FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES ENCONTRADOS NOS SISTEMAS GRAXOS: (a) COM FORMAÇÃO DE PONTO EUTÉTICO; (b) COM FORMAÇÃO DE PONTO PERITÉTICO E (c) COM SOLUBILIDADE PARCIAL NA FASE SÓLIDA.  
 FONTE: Modificado pela autora (2015); COSTA (2008)

O ponto eutético (Figura 1a) é a região no diagrama de fases onde a solução líquida formada pelos componentes A e B está em equilíbrio com os compostos puros, A e B, na fase sólida. Conforme Haase e Schönert (1969), a fase líquida é congruente com as fases sólidas dos compostos A e B.

O ponto peritético (Figura 1b) é a região no diagrama de fases onde os dois componentes, A e B, formam um composto com proporção estequiométrica em relação aos componentes puros A e B, o intermediário C. No ponto peritético, a fase líquida é incongruente (o composto C é instável na região próxima do ponto de fusão) em relação às fases sólidas A e B (HAASE; SCHÖNERT, 1969).

A solução sólida (Figura 1c) é a região nos extremos do diagrama onde há uma solubilidade parcial entre os compostos A e B.

## 2.3 MÉTODO DE ANÁLISE

O ponto de fusão, cristalização ou névoa de um sistema é determinado pela temperatura de equilíbrio a uma dada pressão, conhecida a composição da fase líquida. Segundo Haase e Shönert (1969) existem dois métodos principais de análise para obter a temperatura de equilíbrio. O primeiro envolve a determinação da temperatura de equilíbrio de um sistema a partir de uma concentração pré-estabelecida da fase líquida, caracterizado como método dinâmico. O segundo estabelece o contrário: a determinação da concentração da fase líquida a partir da temperatura de equilíbrio, caracterizado como método estático. Nývlt (1977) afirmou que os diagramas de fases também podem ser determinados estaticamente ou dinamicamente.

O método estático assume que o equilíbrio é estabelecido em uma dada temperatura, retirando-se amostras das fases envolvidas, a fim de obter a composição de cada uma delas. Pode se dividir em dois métodos: analíticos e sintéticos.

Nos métodos analíticos, os componentes do sistema são misturados em uma proporção apropriada de modo a se obter uma fase sólida em excesso a uma determinada temperatura. O sistema é mantido a uma temperatura constante e fechado por tempo suficiente para se estabelecer o equilíbrio. Após atingir o equilíbrio, as amostras de cada uma das fases (líquida e sólida) são retiradas e analisadas.

Nos métodos sintéticos é necessário preparar um sistema com composição conhecida, a partir dos componentes puros. Através deste método é possível determinar as condições na qual a fase sólida surge, ou, desaparece, que pode ser causado por uma mudança lenta e gradual na temperatura do sistema - métodos politérmicos, ou, através da adição de uma porção conhecida de solvente - métodos isotérmicos. O surgimento ou desaparecimento da fase sólida pode ser monitorado visualmente, ou, usando propriedades físico-químicas do sistema.

O método dinâmico ocorre quando um sistema de composição conhecida é aquecido ou resfriado de forma contínua e a temperatura é monitorada durante todo o processo. Algumas propriedades físicas do sistema, como a entalpia e o volume, podem ser usadas para identificação do equilíbrio e por isso a amostra deve ser tão

pequena quanto possível, de modo a evitar um gradiente de temperatura e composição (HAASE; SCHÖNERT, 1969). O método dinâmico pode se subdividir em análise térmica, análise térmica diferencial, observação visual e método dilatométrico (HAASE; SCHÖNERT, 1969; NÝVLT, 1977).

Na análise térmica, o aparecimento ou desaparecimento de uma fase na amostra é acompanhado por uma mudança na entalpia do sistema, que é detectada a partir de uma alteração da taxa de aquecimento ou resfriamento. Quando ocorre a mudança na taxa, tem-se a temperatura de transição de fases.

Na análise térmica diferencial, é utilizada uma amostra de referência que embora possua propriedades térmicas parecidas com as da amostra de interesse, não apresenta mudança de fase na mesma região. Ambas são aquecidas, ou resfriadas, nas mesmas condições e ao mesmo tempo. No momento da transição de fase na amostra de interesse a temperatura permanece constante ocorrendo uma diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura da referência. A entalpia do sistema também é utilizada na determinação da transição de fase.

Na observação visual, a amostra é aquecida, ou resfriada, em recipiente transparente. Na temperatura que ocorre a transição pode ser observado o aparecimento, ou desaparecimento, da fase líquida. A transição de fase pode ser observada também por uma mudança do índice de refração, da turbidez, de cor, etc.

No método dilatométrico, usa-se um dilatômetro em função da temperatura para medir o volume da amostra. A mudança no número de fases é observada por um salto na curva do volume pela temperatura.

Nesse trabalho, os diagramas de fases sólido-líquido foram obtidos dinamicamente. O método estático apresenta uma desvantagem relacionada à fase sólida tanto no método analítico quanto sintético que desabilitou a sua utilização. No analítico, a razão dos componentes deve ser tal que a solução esteja em equilíbrio com apenas uma fase sólida, e no sintético, não é possível obter informações sobre a(s) fase(s) sólida(s) em equilíbrio, sendo indicado em sistemas que não ocorrem soluções sólidas e quando a composição da fase sólida em equilíbrio não precisa ser obtida. Nos sistemas avaliados pode ocorrer tanto a formação de mais de uma fase sólida como a formação de solução sólida. Dentre as possibilidades do método dinâmico, a observação visual e o método dilatométrico são técnicas que não permitem obter todas as informações necessárias para a construção dos diagramas. A análise térmica pode não ser tão precisa quanto ao ponto de alteração na curva da

taxa. O método de análise térmica diferencial é a técnica mais robusta para determinação dos diagramas sólido-líquido frente às demais apresentadas.

A calorimetria exploratória diferencial - *diferencial scanning calorimetry* - DSC (seção 2.3.1) é uma técnica mais atual que deriva da análise térmica diferencial - *diferencial thermal analysis* - DTA. No DTA mede-se a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência em função da temperatura. No DSC mede-se a diferença de energia fornecida à substância e ao material de referência, em função da temperatura (IONASHIRO; GIOLITO, 2004). Essa alteração permite que o DSC quantifique os eventos térmicos, informação que é qualitativa no DTA, sendo uma evolução em relação à técnica de origem. Por esse motivo, a técnica de DSC foi o método de análise escolhido para esta pesquisa.

### 2.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Segundo a Confederação Internacional de Calorimetria e Análises Térmicas, *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC) (2014), a Calorimetria Exploratória Diferencial é definida como uma técnica na qual a taxa de fluxo de calor (energia) para uma amostra é monitorada em função do tempo ou da temperatura enquanto a temperatura da amostra, em um ambiente específico, é programada.

A calorimetria exploratória diferencial tem sido amplamente empregada no estudo do comportamento térmico dos constituintes do biodiesel (COSTA *et al.*, 2012; KOUAKOU; MAPIHAN; PAULY, 2012; ROBUSTILLO *et al.*, 2013a, 2013b, 2014). Os dados de equilíbrio sólido-líquido (ESL) dos sistemas propostos, neste trabalho, foram obtidos utilizando um equipamento modelo DSC 8500 com amostrador automático da Perkin Elmer (Figura 2).



FIGURA 2 - DSC 8500 COM AMOSTRADOR AUTOMÁTICO DA PERKIN ELMER  
FONTE: PERKIN ELMER (2015)

Nessa técnica, amostras de massas e composições conhecidas dos sistemas a serem analisados são colocadas em *panelinhas* específicas para este tipo de análise e levadas ao DSC. O equipamento promove aquecimentos e/ou resfriamentos controlados. Uma *panelinha* é utilizada como referência, podendo inclusive estar vazia. Um sistema de termoresistores posicionados na base de cada *panelinha* registra a temperatura nesses dois pontos. Qualquer evento térmico ocorrido na amostra, como uma transição de fase, promove um desequilíbrio nos registradores de temperatura (WENDLANDT, 1986).

O modelo 8500 da Perkin Elmer permite o registro da temperatura na qual esse evento ocorreu, bem como a quantidade de energia fornecida ou removida pelo equipamento para compensar o desequilíbrio térmico do sistema. Por apresentar essa característica, o equipamento é dito como sendo um DSC de *compensação de potência* e não de fluxo de calor como os demais (PERKIN ELMER, 2014).

Para sistemas similares aos estudados neste trabalho (ROLEMBERG, 2002; COSTA, 2008; ROBUSTILLO, 2013a), ao se colocar uma amostra no DSC, normalmente, é feito um aquecimento até uma temperatura suficientemente alta para fundir toda a amostra, mas sem permitir a volatilização da mesma. O objetivo nesse caso é homogeneizar a amostra. Em seguida o sistema é resfriado até uma temperatura na qual a amostra esteja cristalizada. Por fim, um aquecimento com taxa controlada é realizado e a temperatura de fusão dos componentes é registrada.

O equipamento é composto de um sistema de resfriamento que permite atingir temperatura de  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , suficiente para cristalizar inclusive os solventes orgânicos, como os alcanos encontrados no diesel.

Por meio de um planejamento é possível variar a composição do sistema de forma a cobrir toda a faixa de composição desejada e construir um diagrama sólido-líquido. Na Figura 3 pode-se observar a construção de um diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema binário tricaprilina (1) + ácido mirístico (2) a partir do trabalho de Rolemberg (2002).

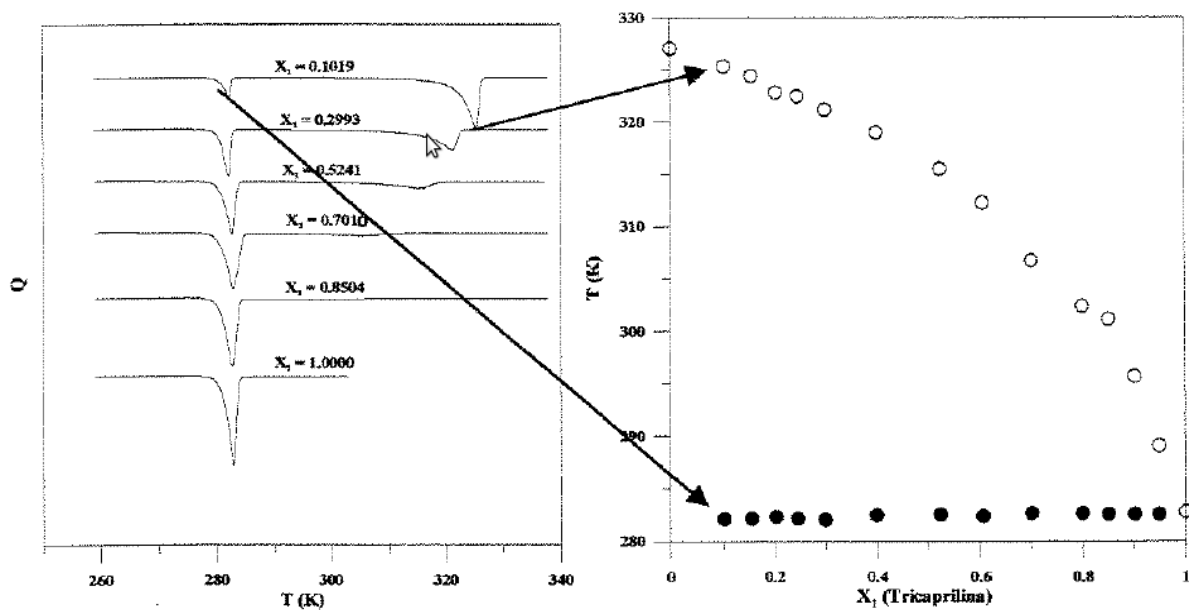


FIGURA 3 - CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE FASE (DIREITA) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC (ESQUERDA)  
FONTE: ROLEMBERG (2002)

Na Figura 3 do lado esquerdo estão apresentadas as curvas obtidas pelo DSC. A programação de temperatura é realizada de modo que o último fenômeno termodinâmico que ocorra na amostra seja a fusão. Portanto, o último pico, na maior temperatura, representa no diagrama de fases, do lado direito, o ponto de fusão na composição estudada, círculo vazio. Qualquer pico anterior representa uma transição sendo demonstrada pelo círculo preenchido.

### 2.3.2 Termodinâmica na técnica de DSC

Os dados obtidos experimentalmente através do DSC contribuem na determinação de transições de fase e reações químicas nos sistemas, pois o DSC mede o calor de transição  $Q$  que está diretamente ligado ao fluxo de calor.

Através da primeira lei da termodinâmica (Equação 1) e com o auxílio das definições de entalpia (Equação 2) e trabalho (Equação 3) foi possível relacionar o calor de transição com a entalpia de transição de fase (SMITH; VAN NESS, 1980):

$$dU = dQ + dW + \sum_i dE_i \quad (1)$$

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (2)$$

$$dW = -PdV \quad (3)$$

Em que:

$dU$  : variação da energia interna;

$dQ$  : variação de calor;

$dW$  : variação de trabalho;

$dE_i$  : variação de energia;

$dH$  : variação de entalpia;

$P$  : pressão;

$dV$  : variação de volume;

$V$  : volume; e,

$dP$  : variação de pressão.

Rearranjando as equações da primeira lei da termodinâmica, de entalpia (dependente de pressão, temperatura e composição) e trabalho obteve-se a Equação 4:

$$dQ = \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right) - V \right]_{T,\xi} dP + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T} d\xi - \sum_i dE_i \quad (4)$$

Sendo:

$\left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right) - V \right]_{T,\xi} dP$  : anulado, pois só influencia em pressões elevadas;

$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT$  : capacidade calorífica a pressão constante,  $Cp_{\xi}(T)$ ;

$\left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T} d\xi$  : parcela relacionada com os calores de reação e efeitos de

mistura;

$\sum_i dE_i$  : anulado, outras formas de energias que podem ser desprezadas.

Portanto, após as considerações relatadas, a Equação 4 tornou-se a equação de fluxo de calor usada nos estudos das curvas térmicas diferenciais encontradas pelo DSC (Equação 5).

$$\frac{dQ}{dt} = Cp_{\xi}(T)_{P,\xi} \frac{dT}{dt} + \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T} \frac{d\xi}{dt} \quad (5)$$

## 2.4 ESTADO DA ARTE

Neste tópico está descrito um levantamento dos principais trabalhos na área de equilíbrio sólido-líquido, com preferência em matrizes similares às estudadas nesta pesquisa e utilizando DSC.

Matsuoka e Ozawa (1989) usaram a calorimetria exploratória diferencial (DSC) a fim de determinar o equilíbrio sólido-líquido de três misturas binárias de sistemas orgânicos (pCNB-naftaleno, Tolan-stilbene e mCNB-mFNB), os quais apresentaram ponto eutético e soluções sólidas.

Kaisersberger (1989) investigou a fusão, cristalização e oxidação dos óleos e gorduras comestíveis por DSC. O polimorfismo foi observado nas amostras. Entretanto, tal evento não foi confirmado por outra técnica.

Coutinho e Ruffier-Meray (1998) utilizaram DSC para determinação de diagramas de fases de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de compostos orgânicos com imiscibilidade completa na fase sólida. Ao contrário da maioria dos métodos utilizados até aquele momento, os quais mediam as alterações no tamanho



relativo da fase líquida durante a fusão de uma mistura para então, construir o diagrama de fases utilizando a regra da alavanca, o DSC mede a temperatura de transição de fase de diferentes composições da mistura. Comprovaram que o DSC é muito mais rápido e apresenta uma precisão semelhante a outras técnicas de calorimetria. Também torna possível definir a posição de pontos invariantes, tal como o eutético e/ou peritético, na composição e temperatura e/ou a composição de compostos intermediários, com uma única medição calorimétrica. Pode ser utilizado quer para estabelecer diretamente um diagrama de fases quer como um complemento para qualquer outra técnica de medição de diagrama de fases, para ajudar a estabelecer coerência das medições, identificar e eliminar os desvios sistemáticos.

Paunovic e Mehrotra (2000) usaram DSC para determinar as transformações de fases do equilíbrio sólido-líquido das misturas binárias hexadecano + octacosano, hexadecano + hentetracontano, octacosano + hentetracontano e ternária hexadecano + octacosano + hentetracontano. Todos sistemas apresentaram ponto eutético.

He, Martin e Setterwall (2003) estudaram as transformações de fases do equilíbrio sólido-líquido da mistura binária de tetradecano + hexadecano por DSC.

Misturas binárias de ácidos graxos foram determinadas e avaliadas por DSC, gerando os seguintes diagramas de fases: oleico + esteárico, oleico + beénico (INOUE *et al.*, 2004a), oleico + láurico, oleico + mirístico, oleico + palmítico (INOUE *et al.*, 2004b), oleico + cáprico e oleico + caprílico (INOUE *et al.*, 2004c). Os resultados indicaram que esses sistemas são completamente imiscíveis na fase sólida, na qual aparecem duas formas polimórficas diferentes para o ácido oleico. No diagrama de fase do ácido oleico + ácido caprílico formou-se um novo composto intermediário, miscível em ácido oleico e completamente imiscível em ácido caprílico, comportamento esse confirmado por FTIR.

Imahara, Minami e Saka (2006) realizaram um estudo termodinâmico com misturas binárias com vários ésteres metílicos de ácidos graxos a fim de prever um modelo para o ponto de névoa do biodiesel de diferentes matrizes. Concluíram que o ponto de névoa é determinado principalmente pela quantidade de ésteres saturados e não depende da composição de insaturados.

Segundo Altiparmak *et al.* (2007), misturas de metil éster proveniente do óleo de pinho + diesel, apresentaram as seguintes vantagens em relação ao diesel:

diminuição dos compostos sulfurados e aromáticos; aumento do torque e potência em 6,1% e 5,9%, respectivamente; diminuição da emissão de monóxido de carbono em até 38,9%; aumento do número de cetano. A desvantagem foi o aumento das emissões de óxidos de nitrogênio em até 30%. Os estudos foram realizados utilizando um cilindro simples de injeção direta de diesel e analisadores do sistema de exaustão.

Joshi e Pegg (2007) estudaram o ponto de névoa e o ponto de fluidez conforme normas ASTM D 2700-91 e D 97-96a, respectivamente, para misturas de biodiesel de óleo de peixe por rota etílica + diesel, B20, B40, B60 e B80. Em todos os casos o ponto de névoa e fluidez diminuíram com o aumento da concentração diesel.

Foram obtidos por DSC os diagramas de fases sólido-líquido das misturas binárias dos ácidos graxos saturados, diferindo por dois átomos de carbono: ácido caprílico + ácido cáprico, ácido cáprico + ácido láurico, ácido láurico + ácido mirístico, ácido mirístico + ácido palmítico e ácido palmítico + ácido esteárico (COSTA *et al.*, 2009a); por quatro átomos de carbono: ácido caprílico + ácido láurico, ácido cáprico + ácido mirístico, ácido láurico + ácido palmítico; ácido mirístico + ácido esteárico (COSTA *et al.*, 2009b) e seis átomos de carbono: ácido caprílico + ácido mirístico, ácido cáprico + ácido palmítico, ácido láurico + ácido esteárico (COSTA *et al.*, 2009c). Essas misturas, utilizadas em diversas aplicações industriais, apresentam pontos eutéticos, peritéticos e metatéticos.

Ramalho *et al.* (2012) estudaram as propriedades de fluxo a baixas temperaturas das misturas de biodiesel de rota metílica e etílica proveniente de gorduras de aves + diesel. O MT-DSC foi utilizado para determinar: ponto de entupimento de filtro, ponto de fluidez e ponto de névoa. Os valores obtidos para viscosidade estavam de acordo com a norma ASTM D 445. Verificaram que a presença de pequenas cadeias saturadas aumenta a tendência de cristalização de biodiesel, não determinaram diagramas de fases.

As linhas de saturação, que correspondem ao ponto de névoa, de seis sistemas binários (palmitato de etila + caprilato de etila, palmitato de etila + caprato de etila, palmitato de etila + laurato de etila, palmitato de etila + miristato de etila, palmitato de etila + oleato de etila e palmitato de etila + linoleato de etila) foram determinadas por DSC. Os dados experimentais indicaram que o ponto de névoa

das misturas era essencialmente controlado pelo éster que possuía o ponto de fusão mais elevado em concentrações acima de 50% molar (COSTA *et al.*, 2012).

Mejía, Salgado e Orrego (2013) avaliaram a viscosidade (*U-Tube Viscosimeter Kept*), o ponto de névoa (*Cloud Point Tester*) e o ponto de ignição (*Pensky- Martens Closed Cup Tester*) de misturas binárias de biodiesel de óleo de mamona + diesel e biodiesel de óleo de palma + diesel. Também estudaram o ponto de névoa de algumas proporções da mistura ternária: biodiesel de óleo de mamoma + palma + diesel. O uso do biodiesel de óleo de mamoma + palma na mistura com diesel possuiu duas problemáticas: ponto de névoa maior que 3 °C quando a proporção de biodiesel de óleo de palma foi maior que 40% em volume e viscosidade elevada, maior que 6 cSt, quando a proporção de biodiesel de óleo de mamoma foi maior que 40% em volume. Desta forma, a mistura de biodiesel de óleo de mamona + palma não foi adequada em relação ao ponto de névoa e viscosidade para a mistura com diesel. Não determinaram diagramas de fases.

Por DSC foram determinados os diagramas de fases sólido-líquido das misturas ternárias dos seguintes ésteres etílicos encontrados no biodiesel: (a) laurato de etila + palmitato de etila + estearato de etila (ROBUSTILLO *et al.*, 2013a), (b) oleato de etila + laurato de etila + palmitato de etila (ROBUSTILLO *et al.*, 2013b) e (c) laurato de etila + palmito de etila + miristato de etila (ROBUSTILLO *et al.*, 2014). Os sistemas binários, laurato de etila + palmitato de etila, laurato de etila + estearato de etila, palmitato de etila + estearato de etila, oleato de etila + laurato de etila, miristato de etila + laurato de etila e miristato de etila + palmitato de etila, possuíram ponto eutético. Os sistemas binários e ternários contendo miristato de etila possuíram ponto peritético. O sistema laurato de etila + miristato de etila apresentou um provável metatético. O sistema palmitato de etila + estearato de etila apresentou solução sólida. No sistema oleato de etila + palmitato de etila foi difícil detectar o ponto eutético, pois o oleato de etila atuou como um solvente devido seu ponto de fusão. Nos sistemas contendo miristato de etila revelou-se o polimorfismo. Nos sistemas ternários (a) e (b) não foram observados ponto eutético, porém no sistema (c) ocorreu um ponto eutético e dois peritético.

Zhao *et al.* (2014) estudaram os diagramas de fases dos sistemas binários, pseudo-binário e ternários de misturas envolvendo os seguintes ácidos graxos: ácido láurico, ácido palmítico, ácido mirístico e ácido esteárico em diferentes proporções de combinação. Em seguida, foram caracterizados para investigar os efeitos da

razão de mistura sobre as propriedades térmicas, especialmente a temperatura de mudança de fase, os pontos eutéticos dos binários, pseudo-binários e ternários.

Moser (2014) avaliou o ponto de névoa, o ponto de entupimento de filtro e o ponto de fluidez com o objetivo de determinar se existem ácidos graxos que afetam as propriedades de fluxo em baixas temperaturas de misturas em níveis tais como B1 a B5. A análise estatística revelou que o perfil de ácidos graxos não afeta as propriedades de fluxo em baixas temperaturas desde que o biodiesel contenha mais que 48% de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados de cadeia longa. Nas misturas B1 e B2, as propriedades relatadas foram equivalentes, independentes do biodiesel de rota metílica utilizado.

Dwivedi e Sharma (2014) publicaram uma revisão de literatura sobre os problemas associados ao biodiesel quando este é utilizado como combustível nos motores do ciclo diesel. O maior problema descrito está relacionado com suas propriedades em baixas temperaturas: ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro. Essas propriedades são responsáveis pelo entupimento das linhas de combustíveis e filtro, causando também problemas de ignição, o qual acarretará numa combustão incompleta. Para erradicar estes inconvenientes, sugerem adição de surfactantes como os copolímeros olefin-éster e andrido octa-1-maleico na mistura de biodiesel + diesel.

E por fim, dados de equilíbrio sólido-líquido para as misturas binárias orgânicas de n-octadecano + ácido cáprico e n-octadecano + ácido láurico foram obtidos usando calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os dois sistemas apresentaram ponto eutético (WEI, HAN e WANG, 2014).

Os conhecimentos descritos nas seções anteriores, concernentes à revisão bibliográfica, foram fundamentais para uma melhor compreensão do assunto. Desvendaram os aspectos históricos (inserção do biodiesel na matriz energética e estado da arte), científicos (diagramas de fases no equilíbrio sólido-líquido) e técnicos (método de análise) da área de interesse, essenciais para uma correta avaliação dos dados experimentais que foram obtidos neste trabalho.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos que foram utilizados neste projeto, como foi realizada a escolha dos reagentes, equipamentos necessários durante a técnica e descrição do preparo das amostras para obtenção dos resultados.

#### 3.1 MATERIAL

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. Para produzir biodiesel é necessário utilizar como uma das matérias-primas metanol ou etanol. O metanol é mais barato e a tecnologia envolvida no processo é mais disseminada do que o etanol. Contudo, embora o metanol possua as vantagens econômicas frente ao etanol, trata-se de uma fonte não renovável oriundo da indústria do petróleo enquanto que o etanol pode ser obtido de biomassa. Tendo em vista um dos principais incentivos para execução deste trabalho é o uso das fontes alternativas e renováveis de energia, a substituição gradativa do diesel pelo biodiesel, optou-se por realizar a pesquisa com ésteres etílicos de ácidos graxos.

Segundo os estudos realizados por Imahara, Minami e Saka (2006), a composição do biodiesel em ésteres de ácidos graxos está intimamente relacionada com o óleo ou gordura utilizado como matéria-prima, sendo que, geralmente, dois ou três ésteres de ácidos graxos são responsáveis por mais de 80% da composição total do biodiesel. Os ésteres saturados de ácidos graxos apresentam maior ponto de fusão do que os ésteres insaturados, ou seja, em temperaturas abaixo da temperatura ambiente causam o surgimento dos primeiros cristais (JOSHI; PEGG, 2007). Portanto, são os responsáveis pelo elevado ponto de névoa. Selecionou-se para este projeto, trabalhar com ésteres etílicos de ácidos graxos saturados de maior ocorrência nas matrizes dos óleos e gorduras empregados para a produção de biodiesel. Esses ésteres saturados são: palmitato de etila e estearato de etila (HARTMAN; ESTEVES, 1982; VIEIRA; GAZZINELLE; MARESGUIA, 1999; SOLOMONS; FRYHLE, 2006).

Nas duas principais matrizes de biodiesel brasileiras, óleo de soja (70 a 85% da produção nacional) e sebo (10 a 25% da produção nacional) (BIODIESELBR, 2015), a fração saturada, palmitato e estearato, é superior a 90% em massa. No caso do óleo de soja, essa fração pode chegar a 98% (IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006).

### 3.1.1 Ésteres etílicos

Os ésteres etílicos com grau de pureza assinalados como superior a 99% (SigmaAldirch) utilizados para estudo no presente trabalho foram:

- Palmitato de etila (EP); e,
- Estearato de etila (EE).

Devido ao elevado índice de pureza, as substâncias descritas não passaram por nenhum tratamento de purificação adicional.


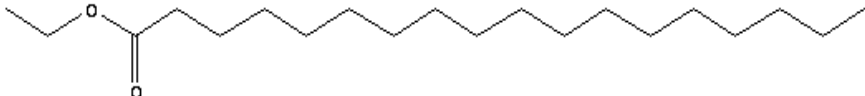
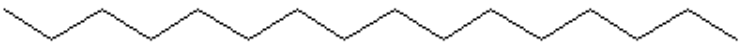
### 3.1.2 Alcano representativo do diesel

O alcano selecionado como representativo do diesel comercial com grau de pureza superior a 99% (SigmaAldirch) foi o n-hexadecano (H). Esse hidrocarboneto é empregado como padrão nos ensaios de cetanos e do ponto de vista térmico é um dos componentes do diesel com menor ponto de fusão.

Assim como os ésteres etílicos, o n-hexadecano não passou por nenhum tratamento de purificação adicional.

A Tabela 1 apresenta o número CAS, a fórmula molecular, a massa molar, a temperatura de fusão e a estrutura química dos ésteres etílicos e do alcano que foram utilizados neste trabalho.

TABELA 1 - NÚMERO DE REGISTRO CAS, FÓRMULA, MASSA MOLAR, TEMPERATURA DE FUSÃO E ESTRUTURA QUÍMICA DOS ÉSTERES ETÍLICOS E DO ALCANO REPRESENTATIVO DO DIESEL

Composto	Número CAS	Fórmula Molecular	Massa Molar	Temperatura de fusão (°C)	Estrutura Química
Palmitato de Etila	628-97-7	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284,4772	22,05-25,05 <sup>1,3,5,6</sup>	
Estearato de Etila	111-61-5	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312,5304	31,03-34,05 <sup>1,2,4,6</sup>	
n-hexadecano	544-76-3	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226,4412	16,85-18,85 <sup>7</sup>	

FONTE: <sup>1</sup>BAKER; SMYTH (1938); <sup>2</sup>DEFFET (1940); <sup>3</sup>WIBAUT; OVERHOFF; JONKER (1943); <sup>4</sup>BOELHOUWER; NEDERBRAGT; VERBERG (1950); <sup>5</sup>PAQUOT *et al.* (1955); <sup>6</sup>CHESKO; SHVAIKA (1971); <sup>7</sup>NIST (2014)\*

\*Média apresentada pelo NIST da temperatura de fusão do hexadecano de 54 autores diferentes

### 3.1.3 Padrões de calibração no DSC

O DSC foi calibrado conforme as solicitações do fabricante, utilizando índio fornecido pela Perkin Elmer com teor de pureza superior a 99%.

### 3.1.4 Equipamentos

Os equipamentos necessários para execução do trabalho foram:

- Balança Analítica (Modelo: AUX320, Shimadzu) para preparar as amostras nas frações molares selecionadas;
- Ultramicrobalança (Modelo: AD6, Perkin Elmer) para delimitar as amostras nas *panelinhas*; e,
- Calorímetro Exploratório Diferencial (Modelo: DSC 8500, Perkin Elmer) para obtenção das temperaturas de transição da amostra.

## 3.2 MÉTODOS

Os seguintes sistemas de equilíbrio sólido-líquido foram determinados:

- Reprodução de dados da literatura;
- ESL 1: sistemas binários (éster + alcano);
- ESL 2: sistemas pseudo-binários (mistura de ésteres + alcano); e,
- ESL 3: sistema ternário (éster + éster + alcano).

O Quadro 3 apresenta cada sistema de equilíbrio sólido-líquido de acordo com o reagente que foi empregado.



<b>Sistemas</b>	<b>Representação</b>	<b>Fração molar (<math>x</math>) dos constituintes</b>
ESL 1 (Binário)	EPH	palmitato de etila (1) + hexadecano (2)
	EEH	estearato de etila (1) + hexadecano (2)
ESL 2 (Pseudo- binário)	E20PEH	{palmitato de etila 20% molar + estearato de etila 80% molar} (1) + hexadecano (2)
	E40PEH	{palmitato de etila 40% molar + estearato de etila 60% molar} (1) + hexadecano (2)
	E60PEH	{palmitato de etila 60% molar + estearato de etila 40% molar} (1) + hexadecano (2)
	E80PEH	{palmitato de etila 80% molar + estearato de etila 20% molar} (1) + hexadecano (2)
ESL 3 (Ternário)	EPEH	palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) + hexadecano (3)

QUADRO 3 - SISTEMAS DE EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE ACORDO COM OS REAGENTES EMPREGADOS  
 FONTE: A autora (2015)

Os experimentos foram realizados na Central Analítica Multiusuário das Usinas Piloto e no Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação (LATOS) ambos da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A Figura 4 exemplifica o procedimento experimental que foi realizado para a obtenção das curvas de equilíbrio sólido-líquido e o ponto de névoa.



FIGURA 4 - PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E PONTO DE NÉVOA  
 FONTE: A autora (2015)

### 3.2.1 Preparo das amostras

Conforme apresentado pela Figura 4, as amostras das misturas referentes aos equilíbrios sólido-líquido (ESL) 1 e 2 foram preparadas em massa, a partir de quantidades previamente determinadas das substâncias puras, utilizando a balança analítica modelo AUX320 da Shimadzu. Nessa etapa, foi possível obter as frações molares de interesse para construir os diagramas de fases. Essas amostras foram fundidas e submetidas à agitação constante, a fim de homogeneizá-las. Uma alíquota de cada uma dessas amostras foi pesada na ultramicrobalança modelo AD6 de alta performance com sensibilidade máxima de 0,1 microgramas da Perkin Elmer, para delimitar a massa das amostras nas *panelinhas* de alumínio entre 2 e 3 mg. Essa sensibilidade permitiu a preparação de alíquotas com elevada precisão, o que é de extrema importância na determinação das temperaturas de fusão. Foram utilizadas *panelinhas* de 50  $\mu$ L hermeticamente fechadas (PART NO. B016-9321).

### 3.2.2 Calibração do calorímetro exploratório diferencial

Para utilizar o calorímetro exploratório diferencial da Perkin Elmer foi necessário calibrá-lo com índio na taxa selecionada de  $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Inicialmente, checava-se a estabilização do equipamento a partir das temperaturas do *intracooler* ( $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e do forno ( $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). O tempo de estabilização foi de aproximadamente 1 hora. Após essa etapa, foi realizada a limpeza do equipamento via *software clean furnace*. O forno alcançou a temperatura de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  e permaneceu aberto nesta temperatura por 5 minutos para oxidar qualquer resíduo proveniente de procedimentos anteriores. O tempo total dessa etapa foi de aproximadamente 15 minutos. Retornou-se à calibração padrão de fábrica para verificação da temperatura e entalpia do índio. Para isso, foi realizada uma primeira corrida com índio na *panelinha*, taxa e vazão de gás de purga utilizados no método selecionado pelo usuário. A faixa de temperatura abrangida pela corrida foi de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para o método com taxa de  $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  o tempo do procedimento foi de aproximadamente 1 h 40 min. O pico gerado no gráfico, como resultado da primeira corrida, foi analisado e o usuário registrou no programa (aba *calibrate*) a temperatura medida (*onset*) e a temperatura do certificado para o índio.

Deu-se início à varredura do forno de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  para ajuste de temperatura. Essa faixa de temperatura foi dividida em 9 pontos e permaneceu 1 minuto em cada ponto. O tempo total desta etapa foi de 20 minutos, sem *panelinha* dentro do forno, o qual permaneceu tampado durante toda a varredura.

Após a varredura, foi realizada uma segunda corrida com índio para verificar a entalpia. Nessa etapa, o resultado de temperatura para o índio deve estar correto, ou seja, o mais próximo possível do valor informado no certificado do índio ( $156,6 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). O tempo da corrida foi aproximadamente 1 h 40 min. O gráfico gerado foi analisado. O usuário registrou no programa a entalpia medida e a entalpia do certificado de  $28,45\text{ J g}^{-1}$ .

No DSC, foi feita uma terceira corrida com índio para verificação da entalpia, que já deveria estar ajustada em  $28,45 \pm 1\text{ J g}^{-1}$ . Foi realizada, então, uma última corrida, com o mesmo tempo das anteriores, para verificação total e conferências dos dados de temperatura e entalpia.

### 3.2.3 Tratamento térmico das amostras no calorímetro exploratório diferencial

Após o preparo das amostras e calibração do equipamento, as *panelinhas* foram então inseridas no DSC. Para evitar o efeito de “memória térmica”, em cada um dos sistemas, as amostras contidas nas *panelinhas* foram tratadas termicamente no próprio equipamento, a fim de apagar o efeito dessa memória. Esse procedimento foi baseado nos trabalhos de Rolemberg (2002), Costa (2008) e Robustillo *et al.* (2013a), conforme exemplificado na Figura 5 para a mistura EPH, palmitato de etila (1) + hexadecano (2).

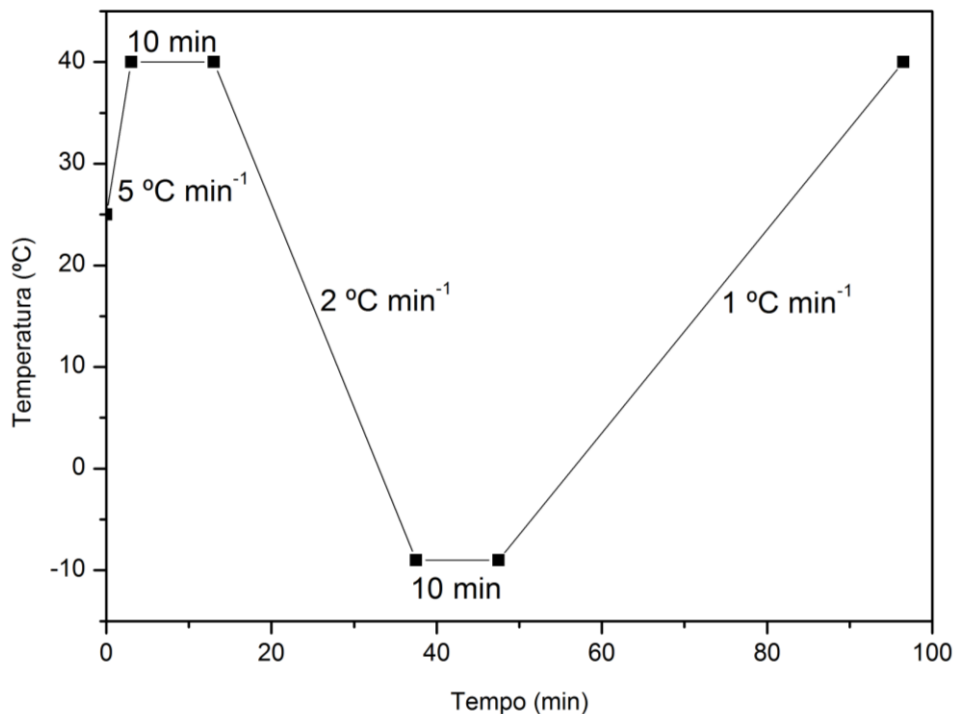


FIGURA 5 - TRATAMENTO TÉRMICO PARA A MISTURA BINÁRIA EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2)  
 FONTE: A autora (2015)

Na Figura 5 a *panelinha* foi aquecida a uma taxa constante de  $5\text{ °C min}^{-1}$  até  $15\text{ °C}$  acima da temperatura de fusão do componente com maior temperatura de fusão dos contidos no sistema, nesse caso o palmitato de etila (EP). Permaneceu 10 minutos nessa temperatura. A *panelinha* foi resfriada a uma taxa constante de  $2\text{ °C min}^{-1}$  até  $25\text{ °C}$  abaixo da temperatura de fusão do componente com menor temperatura de fusão desse sistema (hexadecano, H). Permaneceu 10 minutos

nessa temperatura. Após o procedimento para apagar a “memória térmica”, iniciou-se o procedimento para a obtenção dos dados: a *panelinha* foi aquecida a uma taxa constante de  $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  acima da temperatura de fusão do componente com maior temperatura de fusão dos contidos no sistema (EP).

O ponto de névoa das misturas (temperatura de fusão), bem como qualquer evento térmico ocorrido nessa faixa de temperatura, foi indicado pelo DSC. Cada pico está relacionado com uma transição de fase que ocorre no sistema e foi utilizado para construir o diagrama.

O DSC possuiu um sistema de refrigeração que operava com nitrogênio no estado gasoso com pureza de 99,999%, permitindo que o equipamento trabalhe na faixa de temperatura de  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A partir dos ensaios preliminares, estabeleceu-se a vazão desse gás em  $20\text{ mL min}^{-1}$ .

Neste trabalho, optou-se por utilizar a *panelinha* de referência vazia.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentadas as interpretações das curvas do DSC, a validação da metodologia, todos os resultados obtidos, bem como as avaliações de cada diagrama de fases determinado.

### 4.1 INTERPRETAÇÃO DAS CURVAS DO DSC

A partir das curvas geradas pelo DSC foi possível variar a composição dos sistemas, cobrindo a faixa de composição necessária para se construir o diagrama de fases do equilíbrio sólido-líquido.

Selecionou-se o primeiro diagrama estudado do ESL 1, o sistema binário EPH, palmitato de etila (1) + hexadecano (2), a fim de exemplificar como são interpretadas as curvas para obtenção do diagrama de fases de equilíbrio sólido-líquido, como mostra a Figura 6.

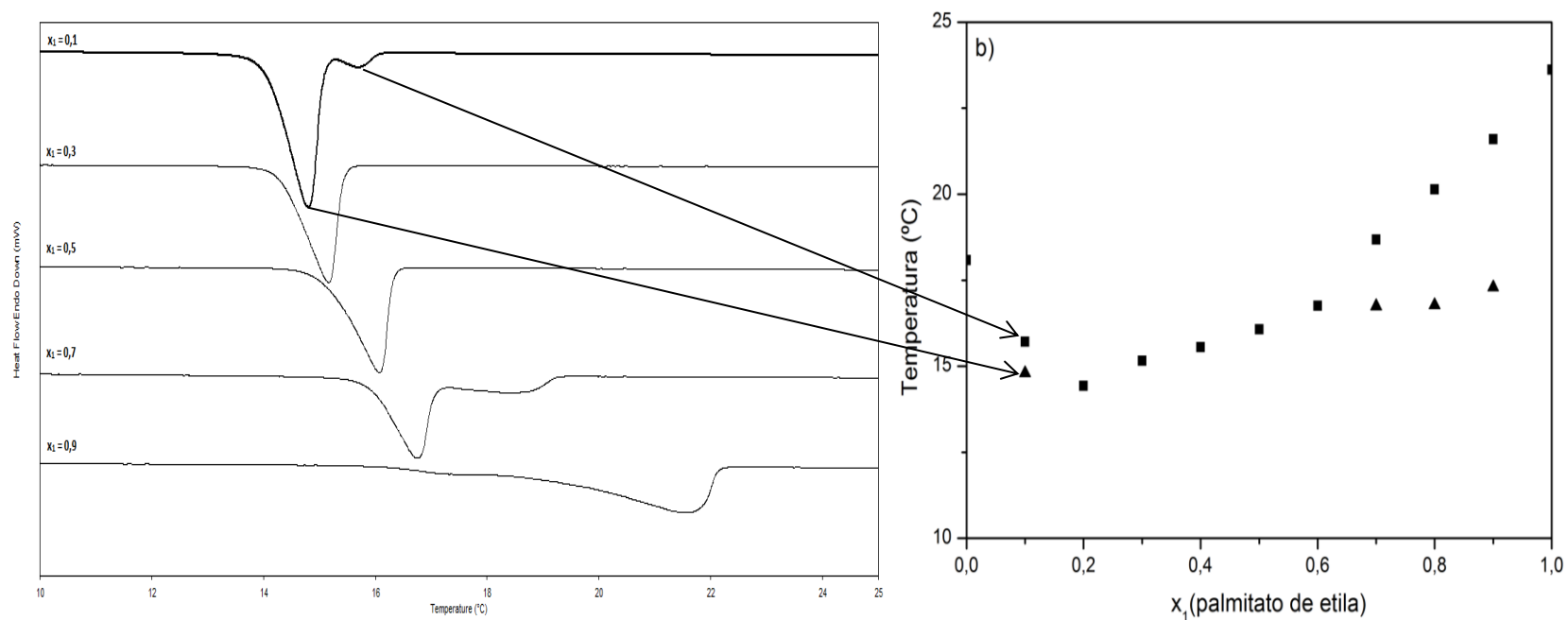


FIGURA 6 - CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE FASE (DIREITA) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC (ESQUERDA) PARA O SISTEMA BINÁRIO EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2); ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.  
 FONTE: A autora (2015)

Na Figura 6, do lado esquerdo, são apresentadas as curvas obtidas pelo DSC em  $x_1$  igual a 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9. A última transição observada durante o aquecimento da amostra palmitato de etila + hexadecano foi a fusão. Portanto, o último pico (maior temperatura) representa no diagrama de fases o ponto de fusão (■) dessa amostra. Os demais picos representam uma transição (▲) sólido-sólido, um ponto eutético, um ponto peritético, e/ou uma solução sólida. Nesse caso, em  $x_1$  igual a 0,1 a transição indicou um eutético em  $x_1 \cong 0,2$  e em 0,7; 0,8 e 0,9 a transição implicou um peritético em  $x_1 \cong 0,6$ .

#### 4.2 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL

No processo de validação da metodologia experimental foram utilizados os padrões dos componentes palmitato de etila, estearato de etila, estearato de metila e hexadecano. As temperaturas de fusão ( $T_f$ ) obtidas por DSC neste trabalho foram comparadas com dados encontrados na literatura. Essa comparação foi realizada pelo cálculo do Desvio Médio Absoluto (DMA), conforme a Equação 6.

$$DMA (\%) = \left| \frac{T_{fLiteratura} - T_{fExperimental}}{T_{fLiteratura}} \right| * 100 \quad (6)$$

Na Tabela 2 pode-se observar os dados experimentais em triplicata para os padrões selecionados, os dados da literatura e o DMA calculado.



TABELA 2 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS EM TRIPLICATA E OS DADOS DA LITERATURA ATRAVÉS DO DMA PARA OS PADRÕES

<b>Padrões</b>	<b><math>T_f1^8</math></b> <b>(°C)</b>	<b><math>T_f2^8</math></b> <b>(°C)</b>	<b><math>T_f3^8</math></b> <b>(°C)</b>	<b><math>T_f</math>Média</b> <b>(°C)</b>	<b><math>T_f</math>Literatura*</b> <b>(°C)</b>	<b><math>T_f</math>NIST (°C)</b>	<b>DMA(%)</b>	<b>Referências*</b>
Palmitato de Etila (EP)	23,62	23,84	23,83	23,76	24,54	22,05-25,05 <sup>1,3,5,6</sup>	3,16	COSTA <i>et al.</i> (2012)
Estearato de Etila (EE)	32,88	32,98	32,92	32,93	31,85	31,03-34,05 <sup>1,2,4,6</sup>	3,38	ROBUSTILLO <i>et al.</i> ( (2013)
Hexadecano (H)	18,09	18,12	18,1	18,10	17,90	16,85-18,85 <sup>7**</sup>	1,14	HE; MARTIN; SETTERWALL (2003)

FONTE: <sup>1</sup>BAKER; SMYTH (1938); <sup>2</sup>DEFFET (1940); <sup>3</sup>WIBAUT; OVERHOFF; JONKER (1943); <sup>4</sup>BOELHOUWER; NEDERBRAGT; VERBERG (1950); <sup>5</sup>PAQUOT *et al.* (1955); <sup>6</sup>CHESKO; SHVAIKA (1971); <sup>7</sup>NIST (2014); <sup>8</sup>A autora (2015)

\*\*Média apresentada pelo NIST da temperatura de fusão do hexadecano de 54 autores diferentes

É possível observar na Tabela 2 pelo cálculo do DMA que os dados experimentais para temperatura de fusão obtidos por DSC neste trabalho apresentam boa concordância com os dados da literatura. Além disso, os valores de  $T_f$  estão dentro da faixa estabelecida pelo banco de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST), o que demonstra que a metodologia empregada é capaz de determinar os valores de temperatura de fusão e transição dos sistemas estudados com exatidão.

Foi também avaliada a precisão dos dados experimentais dos sistemas que geram os diagramas de fases. Para tanto, calculou-se o desvio padrão das temperaturas de fusão obtidas pelas curvas do DSC através da triplicata do sistema binário EPE, palmitato de etila (1) + estearato de etila (2), (Equação 7).

$$\sqrt{\frac{\sum_n (T_{fj} - T_{fMédia})^2}{n-1}} = \text{Desvio Padrão} \quad (7)$$

Em que:

$n$  : número de medidas de temperatura;

$j$  : uma determinada medida de temperatura de fusão;

$T_{fMédia}$  : média das temperaturas de fusão.

Na Tabela 3 podem ser observadas as temperaturas de fusão obtidas, o desvio padrão de cada composição e o desvio padrão do sistema. Para facilitar a visualização, na Figura 7 é apresentada a triplicata das medidas no diagrama de fases do equilíbrio sólido-líquido do sistema EPE.

TABELA 3 - DESVIO PADRÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES PARA O SISTEMA BINÁRIO EPE, PALMITATO DE ETILA (1) + ESTEARATO DE ETILA (2), EM TRIPLICATA

$x_1$	$T_f1$ (°C)	$T_f2$ (°C)	$T_f3$ (°C)	$T_f$ Média (°C)	Desvio Padrão (°C)
0,0	32,88	32,98	32,92	32,93	± 0,05
0,2	29,43	29,30	29,30	29,34	± 0,08
0,4	26,14	26,07	26,27	26,16	± 0,10
0,6	23,67	23,83	23,74	23,75	± 0,08
0,8	21,22	21,05	20,95	21,07	± 0,14
1,0	23,62	23,84	23,83	23,76	± 0,12
<b>Desvio Padrão dos Sistemas</b>					<b>± 0,09</b>

FONTE: A autora (2015)

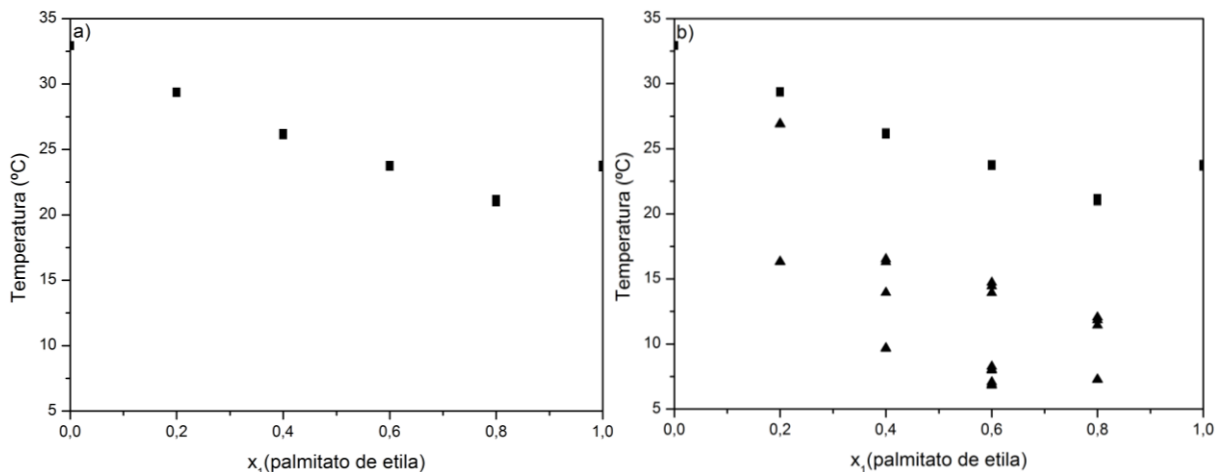


FIGURA 7 - TRIPLICATA DO DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA BINÁRIO EPE, PALMITATO DE ETILA (1) + ESTEARATO DE ETILA (2): (a) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO; (b) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E TRANSIÇÕES; ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.

FONTE: A autora (2015)

Da Tabela 3 foi possível determinar o desvio padrão das temperaturas a partir das curvas geradas pelo DSC em  $\pm 0,09$  °C. Da Figura 7 observa-se a repetibilidade das medidas que ficaram sobrepostas, o que demonstrou a precisão dos dados tanto na linha *liquidus* (linha formada pelos pontos de fusão) como nas temperaturas de transição (pontos abaixo da linha *liquidus*). Portanto, pode-se afirmar que os

dados experimentais obtidos apresentam precisão e exatidão compatíveis com o exigido para este tipo de trabalho.

### 4.3 DETERMINAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES

Os diagramas de fases dos sistemas estudados neste trabalho são apresentados em duas versões: uma apenas com os dados experimentais e outra com a delimitação das prováveis regiões do diagrama. É importante ressaltar que as regiões definidas foram propostas a partir do que já vem sendo demonstrado na literatura de equilíbrio sólido-líquido. A confirmação das transições ocorridas abaixo da  $T_f$  precisa da utilização de outras técnicas, tais como difração de raios-X e espectroscopia FTIR.

Foram determinados sete diagramas de fases do equilíbrio sólido-líquido (Quadro 3, seção 3.2), através das curvas geradas pelo DSC, sendo eles:

- 2 binários (ESL 1): EPH e EEH;
- 4 pseudo-binários (ESL 2): E20PEH, E40PEH, E60PEH e E80PEH; e,
- 1 ternário (ESL 3): EPEH, a partir dos dados obtidos do ESL 1 e ESL 2.

Nesta ordem, são apresentados os diagramas obtidos.

#### 4.3.1 Diagramas de fases dos sistemas binários EPH e EEH

Na Figura 8 e 9 são demonstrados os diagramas de fases para mistura binária EPH, palmitato de etila (1) + hexadecano (2).

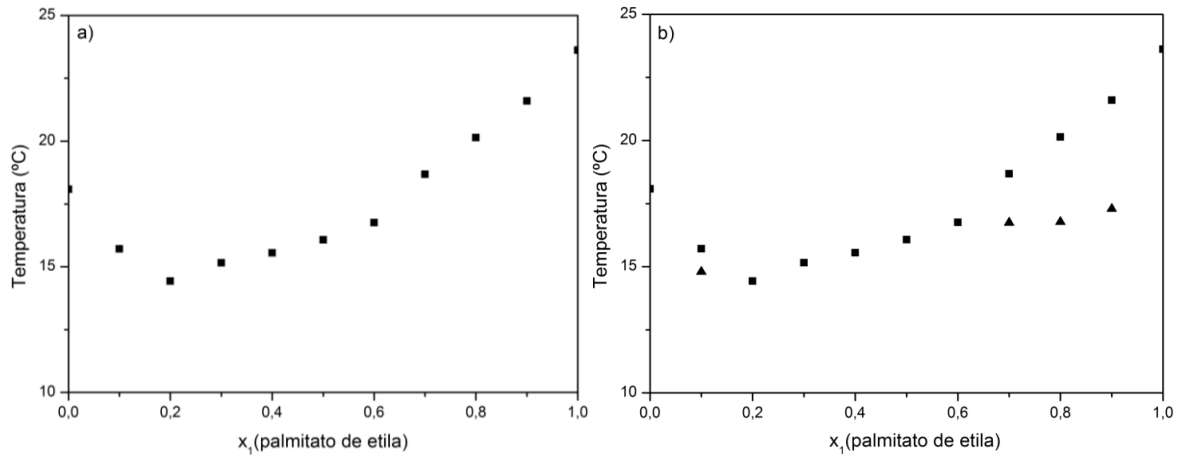


FIGURA 8 - DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA BINÁRIO EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2): (a) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO; (b) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E TRANSIÇÕES; ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO  
 FONTE: A autora (2015)

Na Figura 8a é possível observar que o sistema EPH, palmitato de etila (1) + hexadecano (2), possui um ponto eutético em  $x_1 \cong 0,2$ , com temperatura  $T_e \cong 14,43 \text{ } ^\circ\text{C}$ , e um ponto peritético em  $x_1 \cong 0,6$ , sendo a temperatura  $T_p \cong 16,76 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Os pontos eutético e peritético são confirmados pela presença das transições em  $x_1 = 0,1$  e em  $x_1 = 0,7; 0,8$  e  $0,9$ , respectivamente (Figura 8b).

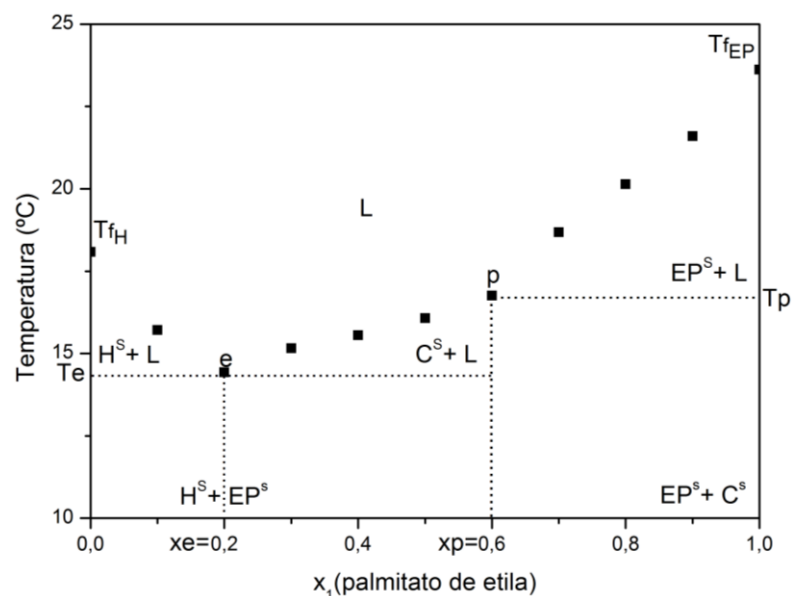


FIGURA 9 - PROVÁVEIS REGIÕES DO DIAGRAMA DE FASES EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2)  
 FONTE: A autora (2015)

A Figura 9 exemplifica as regiões do diagrama para o sistema EPH, os pontos eutético ( $e$ ) e peritético ( $p$ ), o novo composto C, as fases líquidas e sólidas formadas. Nota-se ainda em  $x_1 = 0$ , o ponto de fusão do hexadecano  $T_{f_H} = 18,09\text{ }^\circ\text{C}$  e em  $x_1 = 1$  o ponto de fusão do palmitato de etila  $T_{f_{EP}} = 23,62\text{ }^\circ\text{C}$ .

Nas Figuras 10 e 11 são apresentados os diagramas da mistura EE, estearato de etila (1) + hexadecano (2).

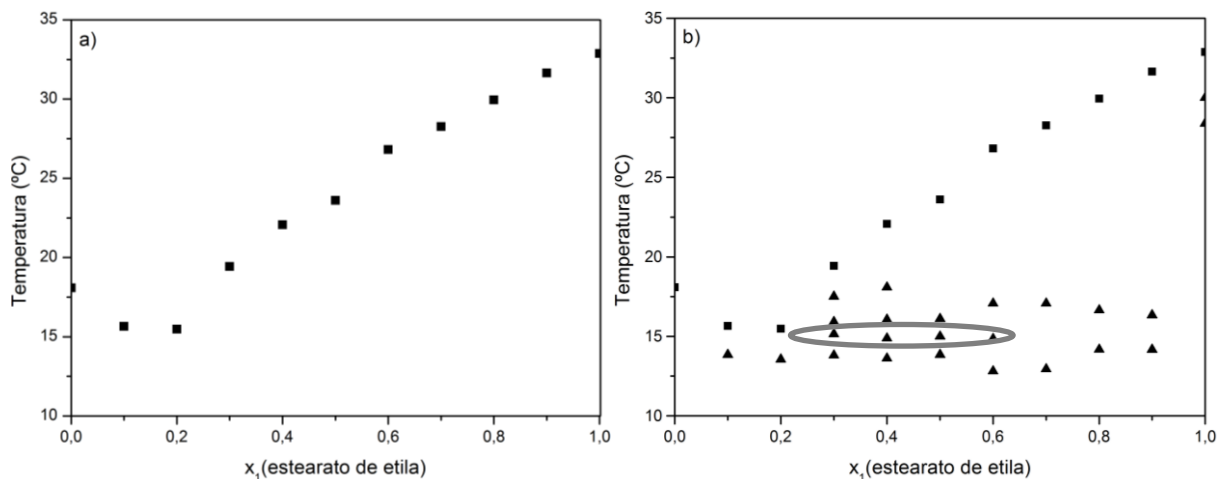


FIGURA 10 - DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA BINÁRIO EEH, ESTEARATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2): (a) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO; (b) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E TRANSIÇÕES; ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.  
FONTE: A autora (2015)

A Figura 10a demonstra a curva de equilíbrio sólido-líquido do sistema EEH, estearato de etila (1) + hexadecano (2). Não há formação de ponto peritético. Como no sistema EPH, é observada a presença do ponto eutético em  $x_1 \cong 0,2$  ( $T_e \cong 15,48\text{ }^\circ\text{C}$ ). O ponto eutético é determinado pelas transições em  $x_1 = 0,3, 0,4, 0,5$  e  $0,6$  destacadas na Figura 10b.

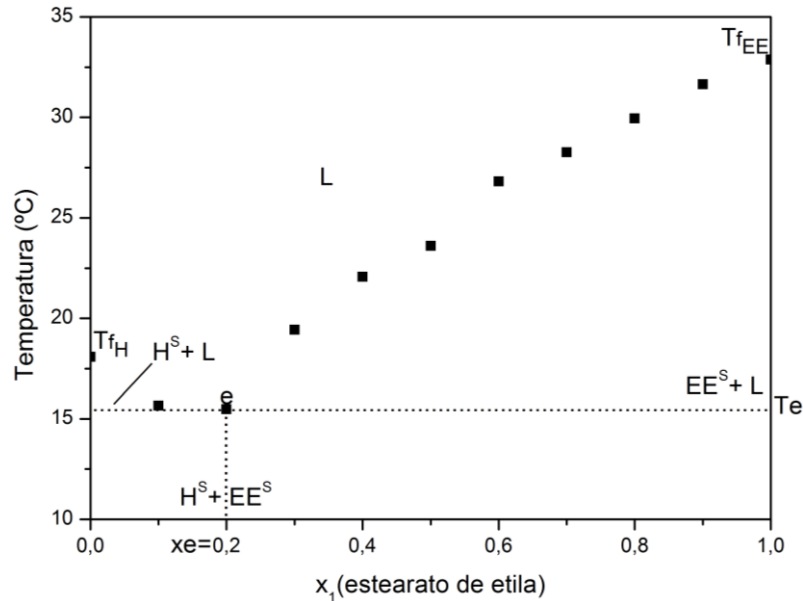


FIGURA 11 - PROVÁVEIS REGIÕES DO DIAGRAMA DE FASES EEH, ESTEARATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2)  
 FONTE: A autora (2015)

Da mesma forma que no sistema EPH (Figura 9), a Figura 11 apresenta as regiões do diagrama para o sistema EEH: ponto eutético ( $e$ ), as fases líquidas e sólidas formadas e nas extremidades do diagrama os componentes puros. Em  $x_1 = 1$  o ponto de fusão do estearato de etila é  $T_{fEE} = 32,88$  °C.

Na Figura 12 são comparados os diagramas de fases dos sistemas EPH e EEH. O efeito do tamanho da cadeia carbônica do éster, diferença de dois átomos de carbono, é significativo a partir do ponto eutético em  $x_1 \cong 0,2$ . Para este caso, empregar palmitato de etila na mistura com hexadecano promove um abaixamento no ponto de névoa (temperatura de fusão) em relação ao sistema com estearato de etila. Para frações inferiores a  $x_1 \cong 0,2$ , não há diferença em utilizar palmitato de etila ou estearato de etila, já que o ponto de névoa possui o mesmo valor para ambos os ésteres.

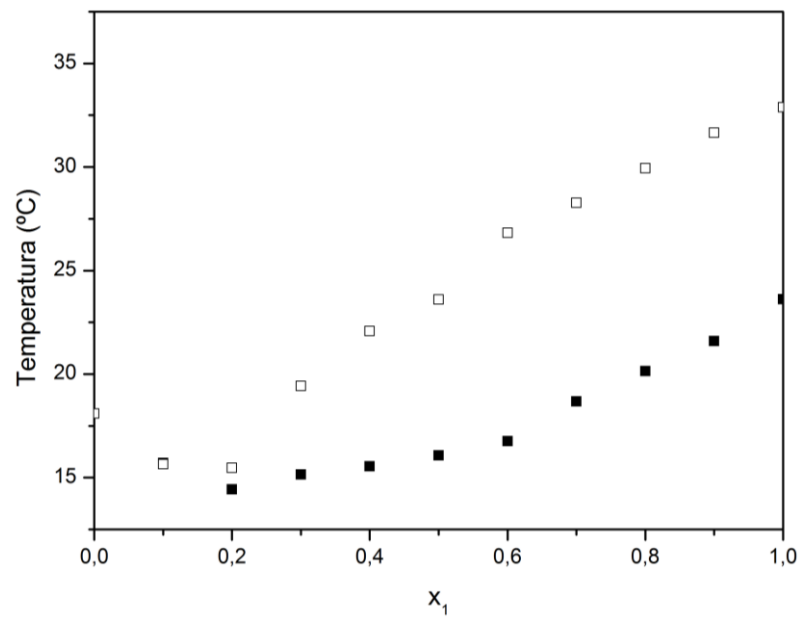


FIGURA 12 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DIAGRAMAS DE FASES, TEMPERATURA DE FUSÃO, PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS: ■ EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2) E □ EEH, ESTEARATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2)  
 FONTE: A autora (2015)

#### 4.3.2 Diagramas de fases dos sistemas pseudo-binários E20PEH, E40PEH, E60PEH e E80PEH.

A seguir são apresentados os diagramas de fases para os sistemas pseudo-binários: E20PEH (Figura 13), E40PEH (Figura 15), E60PEH (Figura 17), e E80PEH (Figura 19).

Assim como nas misturas binárias, as regiões prováveis do diagrama de fases do equilíbrio sólido-líquido para os sistemas pseudo-binários demonstram os pontos eutético ( $e$ ) e peritético ( $p$ ), quando esses ocorrem, as fases líquidas e sólidas formadas e nas extremidades do diagrama os componentes (1) e (2) da mistura (Figuras 14, 16, 18 e 20).



**E20PEH: {palmitato de etila 20% + estearato de etila} (1) + hexadecano (2)**

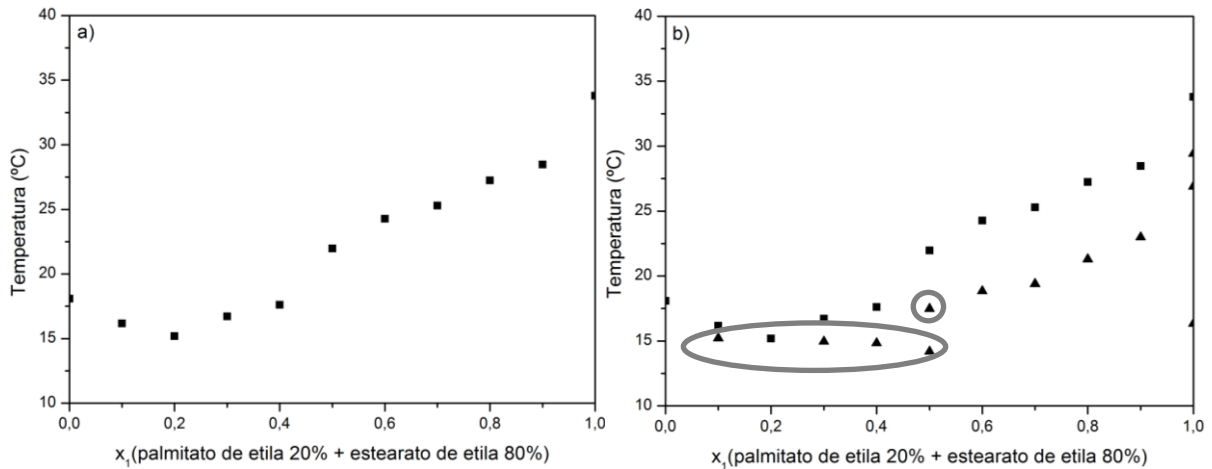


FIGURA 13 - DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E20PEH, {PALMITATO DE ETILA 20% + ESTEARATO DE ETILA 80%} (1) + HEXADECANO (2): (a) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO; (b) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E TRANSIÇÕES; ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.

FONTE: A autora (2015)

Na Figura 13a, o sistema E20PEH possui ponto eutético ( $x_1 \cong 0,2$  e  $T_e \cong 15,18^\circ\text{C}$ ) e peritético ( $x_1 \cong 0,4$  e  $T_p \cong 17,61^\circ\text{C}$ ). Os pontos são confirmados pela presença das transições destacadas na Figura 13b em  $x_1 = 0,1$ ;  $0,3$ ;  $0,4$  e  $0,5$  (eutético) e em  $x_1 = 0,5$  (peritético).

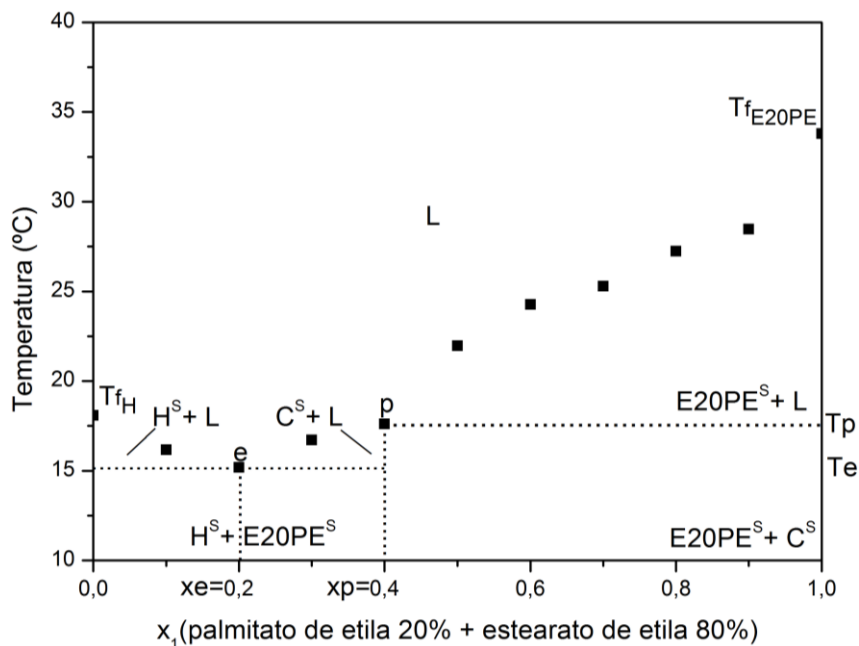


FIGURA 14 - PROVÁVEIS REGIÕES DO DIAGRAMA DE FASES E20PEH, {PALMITATO DE ETILA 20% + ESTEARATO DE ETILA 80%} (1) + HEXADECANO (2)

FONTE: A autora (2015)

**E40PEH: {palmitato de etila 40% + estearato de etila 60%} (1) + hexadecano (2)**

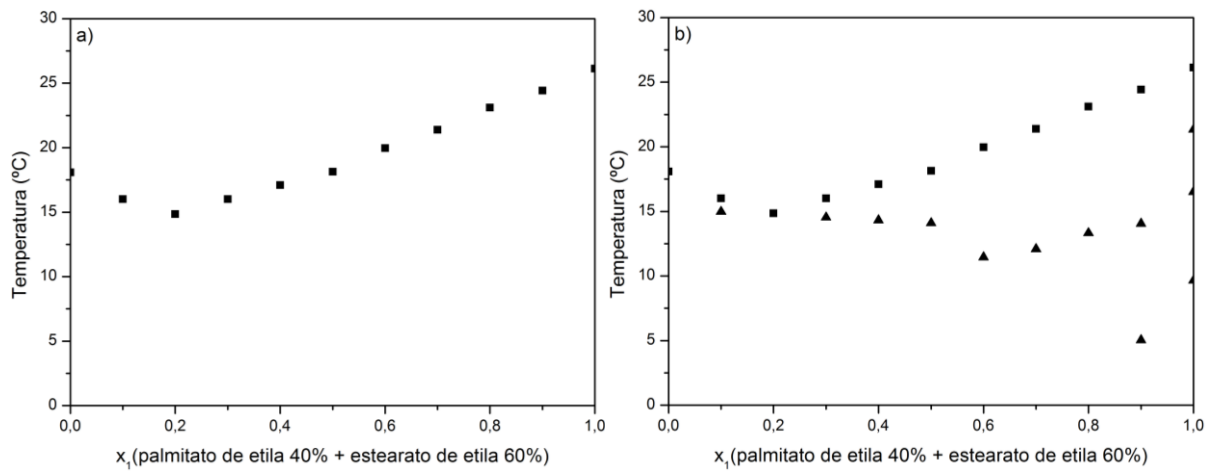


FIGURA 15 - DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E40PEH, {PALMITATO DE ETILA 40% + ESTEARATO DE ETILA 60%} (1) + HEXADECANO (2): (a) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO; (b) EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E TRANSIÇÕES; ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.

FONTE: A autora (2015)

Na Figura 15a, o sistema E40PEH apresenta um ponto eutético com composição eutética  $x_1 \cong 0,2$  e  $T_e \cong 14,85$  °C definido pelas transições em  $x_1 = 0,1; 0,3; 0,4$  e  $0,5$  (Figura 15b).

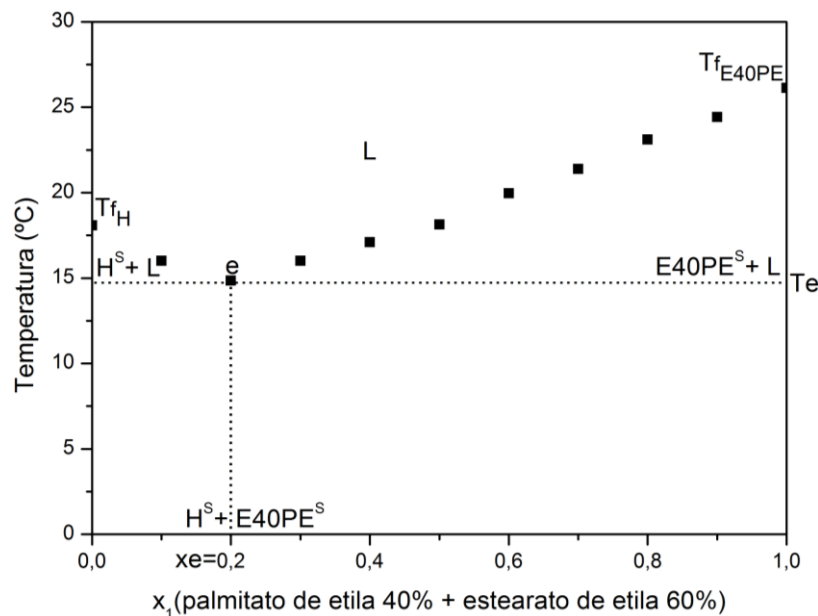


FIGURA 16 - PROVÁVEIS REGIÕES DO DIAGRAMA DE FASES E40PEH, {PALMITATO DE ETILA 40% + ESTEARATO DE ETILA 60%} (1) + HEXADECANO (2)

FONTE: A autora (2015)

**E60PEH: {palmitato de etila 60% + estearato de etila 40%} (1) + hexadecano (2)**

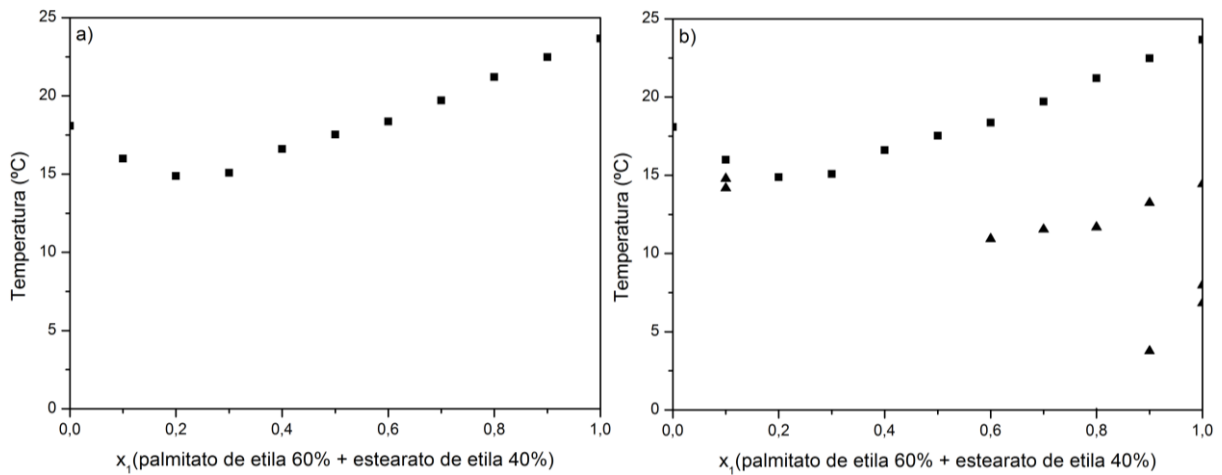


FIGURA 17 - DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E60PEH, {PALMITATO DE ETILA 60% + ESTEARATO DE ETILA 40%} (1) + HEXADECANO (2): (a) EQUÍLÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO; (b) EQUÍLÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E TRANSIÇÕES; ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.

FONTE: A autora (2015)

A Figura 17a demonstra o diagrama de fases para o sistema E60PEH. Na região de  $x_1 = 0,2$ , o ponto eutético ( $T_e \cong 14,88 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) é determinado pela transição em  $x_1 = 0,1$  (Figura 17b).

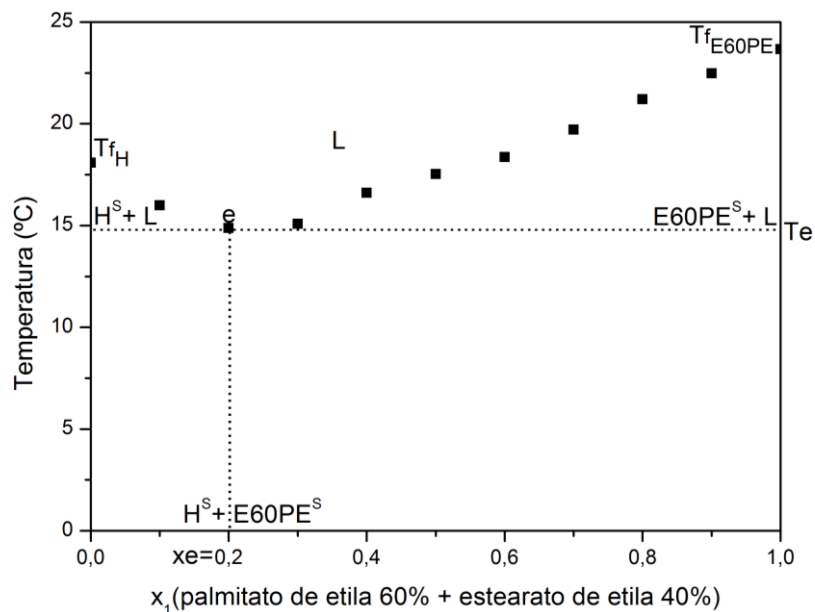


FIGURA 18 - PROVÁVEIS REGIÕES DO DIAGRAMA DE FASES E60PEH, {PALMITATO DE ETILA 60% + ESTEARATO DE ETILA 40%} (1) + HEXADECANO (2)

FONTE: A autora (2015)

**E80PEH: {palmitato de etila 80% + estearato de etila 20%} (1) + hexadecano (2)**

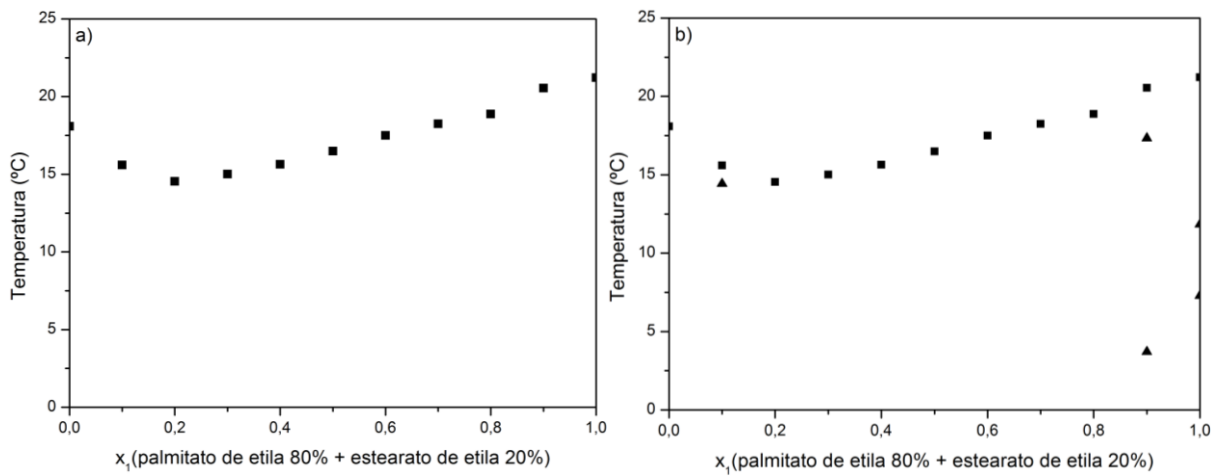


FIGURA 19 - DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E80PEH, {PALMITATO DE ETILA 80% + ESTEARATO DE ETILA 20%} (1) + HEXADECANO (2): (a) EQUÍLIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO; (b) EQUÍLIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E TRANSIÇÕES; ■ TEMPERATURA DE FUSÃO E ▲ TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO.

FONTE: A autora (2015)

Na Figura 19a, o sistema E80PEH possui um ponto eutético em  $x_1 \cong 0,2$  com temperatura de  $T_e \cong 14,54 \text{ } ^\circ\text{C}$ . O ponto eutético é confirmado pela presença da transição em  $x_1 = 0,1$  (Figura 19b).

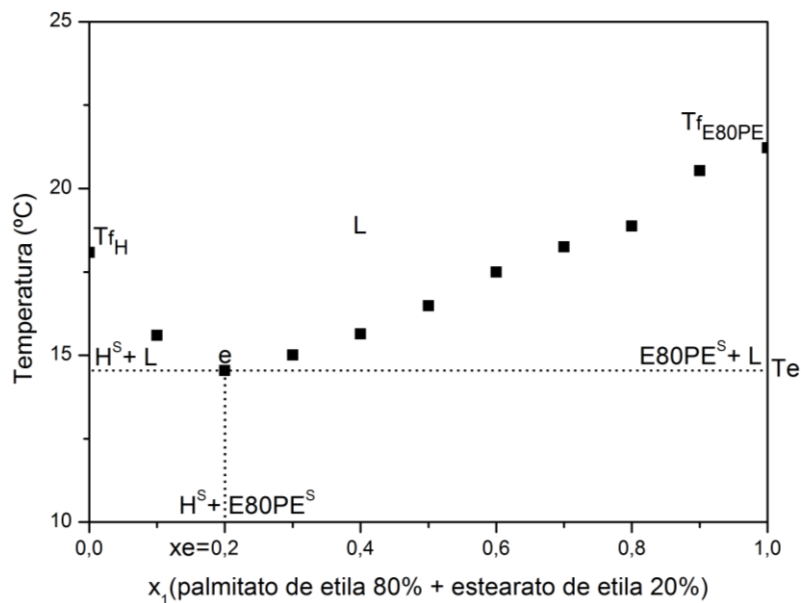


FIGURA 20 - PROVÁVEIS REGIÕES DO DIAGRAMA DE FASES E80PEH, {PALMITATO DE ETILA 80% + ESTEARATO DE ETILA 20%} (1) + HEXADECANO (2)

FONTE: A autora (2015)

Os sistemas binários e pseudo-binários definidos podem ser sobrepostos e representados em único diagrama de fases como demonstrado na Figura 21.

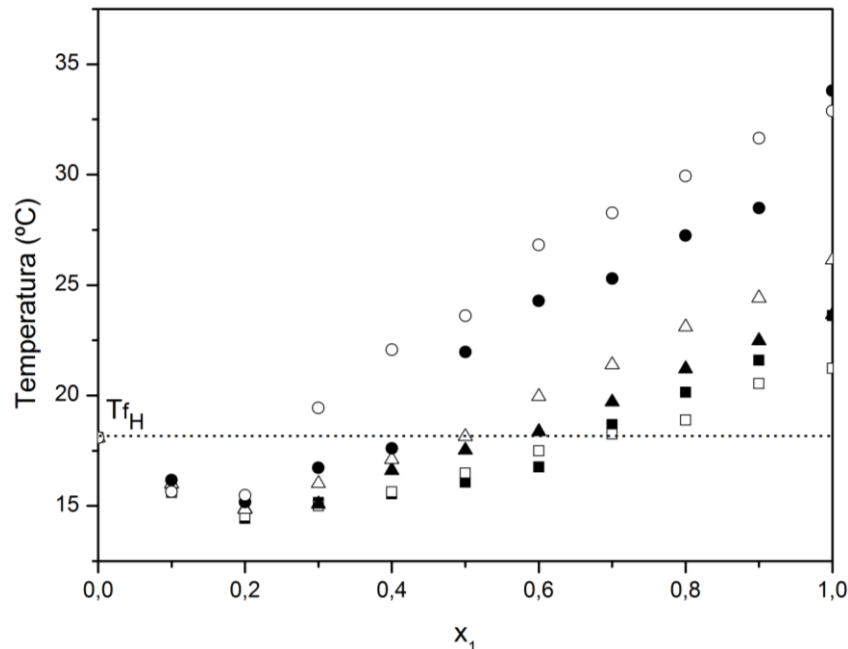


FIGURA 21 - DIAGRAMAS DE FASES, TEMPERATURA DE FUSÃO, PARA OS SISTEMAS:

- EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2);
- E80PEH, {PALMITATO DE ETILA 80% + ESTEARATO DE ETILA 20%} (1) + HEXADECANO (2);
- ▲ E60PEH, {PALMITATO DE ETILA 60% + ESTEARATO DE ETILA 40%} (1) + HEXADECANO (2);
- △ E40PEH, {PALMITATO DE ETILA 40% + ESTEARATO DE ETILA 60%} (1) + HEXADECANO (2);
- E20PEH, {PALMITATO DE ETILA 20% + ESTEARATO DE ETILA 80%} (1) + HEXADECANO (2);
- EEH, ESTEARATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2)

FONTE: A autora (2015)

Da Figura 21 é possível observar que todos os sistemas apresentam ponto eutético na região de  $x_1 \cong 0,2$ .

Em  $x_1 \leq 0,2$ , não há diferença significativa no ponto de névoa ( $T_f$ ). Dessa forma pode-se afirmar que nessa região a adição do éster provocou um abaixamento do ponto de névoa, independente do éster empregado. Em  $x_1 \geq 0,2$ , há diferença no ponto de névoa e torna-se favorável utilizar palmitato de etila ao invés do estearato de etila na mistura com hexadecano, pois acarretará em menores valores de temperatura de fusão.

Na região delimitada por  $x_1 \geq 0,2$  e  $T_1 \leq T_{fH}$ , à medida que a quantidade de palmitato de etila aumenta, uma parcela proporcional de  $x_1$  aumenta abaixo da  $T_{fH}$  (temperatura de fusão do hexadecano). Na mistura E20PEH, a composição abaixo da  $T_{fH}$  é até  $x_1 = 0,4$ , na E40PEH é  $x_1 = 0,5$ , na E60PEH  $x_1 = 0,6$  e na E80PEH

$x_1 = 0,7$ . Do ponto de vista prático, todos os pontos abaixo da linha tracejada (temperaturas iguais, ou menores que a temperatura de fusão do hexadecano) representam um impacto positivo do biodiesel na mistura com diesel, uma vez que nessa região, há diminuição do ponto de névoa.

A Tabela 4 exemplifica os principais resultados obtidos para os sistemas binários e pseudo-binários.

TABELA 4 - PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS E PSEUDO-BINÁRIOS

Sistemas	Componente (1)	Componente (2)	$T_{f_{x_1=1}}$ (°C)	Eutético		Peritético	
				$x_e$	$T_e$ (°C)	$x_p$	$T_p$ (°C)
EPH	EP	H	23,62	0,2	14,43	0,6	16,76
EEH	EE	H	32,88	0,2	15,48	-	-
E20PEH	E20PE	H	33,8	0,2	15,18	0,4	17,61
E40PEH	E40PE	H	26,14	0,2	14,85	-	-
E60PEH	E60PE	H	23,67	0,2	14,88	-	-
E80PEH	E80PE	H	21,62	0,2	14,54	-	-

FONTE: A autora (2015)

#### 4.3.3 Diagrama de fases do sistema ternário EPEH

A partir dos sistemas binários e pseudo-binários obtidos foi possível gerar o diagrama de fases ternário EPEH, palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) + hexadecano (3), como demonstrado nas Figuras 22 e 23.

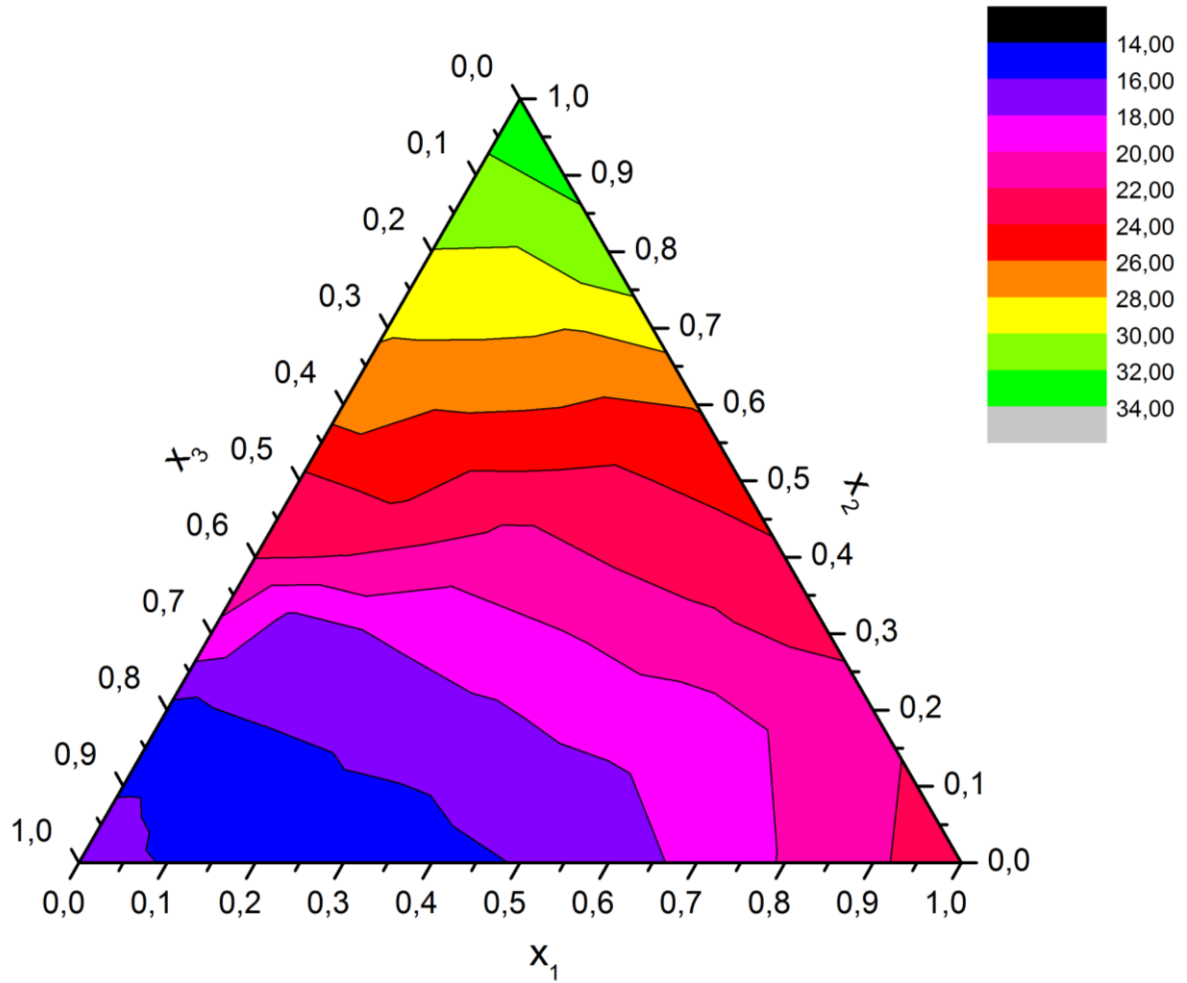


FIGURA 22 - DIAGRAMA DE FASES EM DIFERENTES NÍVEIS DE TEMPERATURA DE FUSÃO PARA O SISTEMA TERNÁRIO EPEH, PALMITATO DE ETILA (1) + ESTEARATO DE ETILA (2) + HEXADECANO (3)  
 FONTE: A autora (2015)

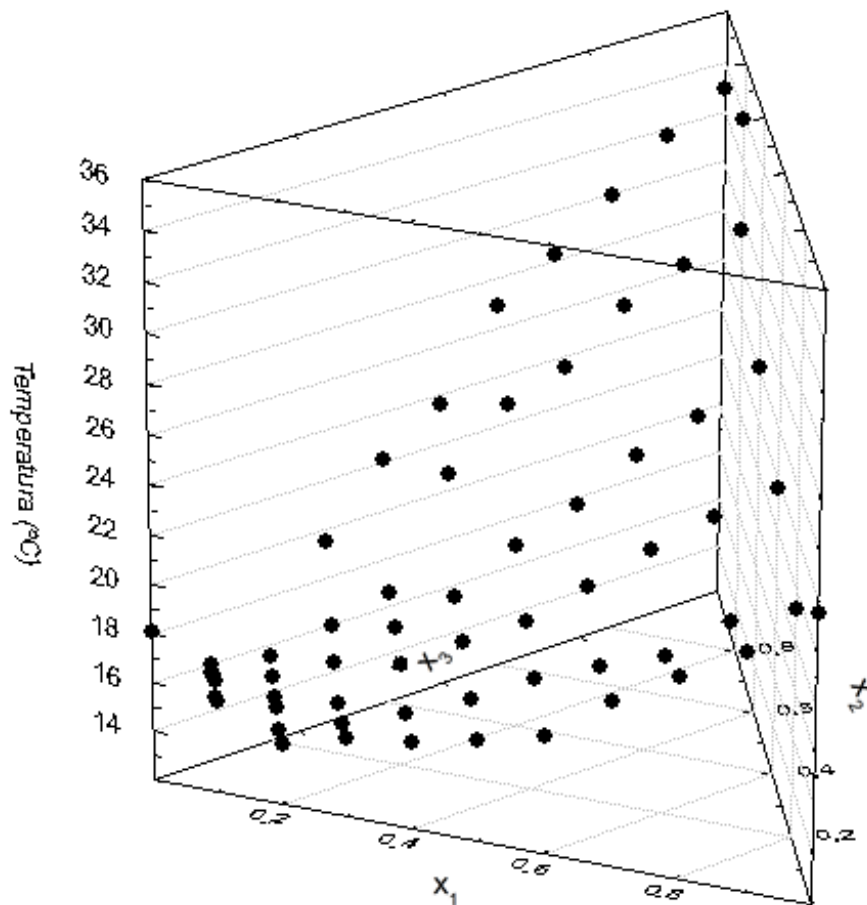


FIGURA 23 - DIAGRAMA DE FASES TRIDIMENSIONAL, TEMPERATURA DE FUSÃO, PARA O SISTEMA TERNÁRIO EPEH, PALMITATO DE ETILA (1) + ESTEARATO DE ETILA (2) + HEXADECANO (3)  
 FONTE: A autora (2015)

As Figuras 22 e 23 permitem a visualização do sistema ternário em diferentes níveis de temperatura de fusão e também na forma tridimensional, sendo que quanto maior a fração de hexadecano e palmitato de etila, menores serão os níveis de temperatura e quanto maior a fração de estearato de etila, maiores serão os níveis. A região eutética está entre as temperaturas de 14 °C e 16 °C. As composições compreendidas entre os níveis de 14 °C e 18 °C apresentam valores desejáveis de ponto de névoa, ou seja, abaixo da temperatura de fusão do hexadecano, componente representativo do diesel. Além disso, na Figura 23, também é possível observar o comportamento das misturas binárias e pseudo-binárias, já discutidas na Figura 21.



## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho avaliou-se o comportamento térmico de constituintes do biodiesel e diesel em baixas temperaturas. Teve-se como objetivo estudar o ponto de névoa (CP) a partir das transições sólido-líquido de ésteres presentes no biodiesel na mistura com o alcano representativo do diesel. Para isso, diagramas de fases de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias, pseudo-binárias e ternária foram obtidos por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Tratou-se de um estudo fundamental com sistemas sintéticos para representar o sistema real.

Foram determinados diagramas de fases de sistemas binários (EPH e EEH) e pseudo-binários (E20PEH, E40PEH, E60PEH e E80PEH) com palmitato de etila, estearato de etila e hexadecano. A partir desses sistemas foi construído o diagrama de fases ternário (EPEH).

Os diagramas de fases binários apresentaram ponto eutético na região de  $x_1 \cong 0,2$ . O sistema EPH, palmitato de etila (1) e hexadecano (2), também possui um ponto peritético em  $x_1 \cong 0,6$ . Para frações inferiores a  $x_1 \cong 0,2$ , o ponto de névoa da mistura não é influenciado pelo tipo de éster utilizado para representar o biodiesel. O efeito do tamanho da cadeia carbônica do éster se mostrou relevante somente para  $x_1 > 0,2$ , ou seja, após o ponto eutético, onde se dá preferência ao palmitato de etila, que acarreta em menores valores de ponto de névoa.

Todos os diagramas de fases pseudo-binários apresentam eutético na região de  $x_1 \cong 0,2$ . Dos sistemas estudados, apenas o E20PEH, {palmitato de etila 20% + estearato de etila 80%} (1) e hexadecano (2), tem ponto peritético ( $x_1 \cong 0,4$ ). Para frações molares acima do ponto eutético e temperaturas abaixo da temperatura de fusão do hexadecano ( $T_{f_H}$ ), conforme a quantidade de palmitato de etila aumenta nas misturas, uma fração proporcional de  $x_1$  aumenta abaixo da  $T_{f_H}$ . Na mistura E20PEH, a composição abaixo da  $T_{f_H}$  é até  $x_1 = 0,4$ , na E40PEH é  $x_1 = 0,5$ , na E60PEH  $x_1 = 0,6$  e na E80PEH  $x_1 = 0,7$ . Isso sugere que, para uma mistura com 20% de palmitato de etila e 80% de estearato de etila é possível trabalhar com até 40% de éster na mistura com o hexadecano, sem aumentar o ponto de névoa além de sua condição inicial (100% hexadecano). Já na mistura com 40% de palmitato de

etila e 60% de estearato de etila é possível trabalhar até com 50% de éster, sem aumentar o ponto de névoa, e assim sucessivamente até E80PEH.

No sistema ternário EPEH, as composições encontradas entre os níveis de 14 e 18 °C apresentaram os menores valores de ponto de névoa, sendo considerada a melhor faixa de trabalho.

Foi possível observar a partir dos resultados obtidos, que quando a quantidade de hexadecano na mistura (binária, pseudo-binária e ternária) é igual ou superior a 80% em massa, não havendo diferença no comportamento do ponto de névoa da mistura com relação o tipo do éster empregado. Tendo que os ésteres saturados são considerados pela literatura como os responsáveis pelo aumento da temperatura de fusão de misturas envolvendo biodiesel, pode-se concluir que nessa faixa de composição, tanto o palmitato de etila, quanto o estearato de etila, podem ser utilizados com segurança para representar o biodiesel, no que se refere ao ponto de névoa da mistura.

Este trabalho demonstrou com clareza e credibilidade a influência da composição no ponto de névoa da mistura biodiesel-diesel. A técnica empregada (DSC) foi adequada para este tipo de estudo, podendo a mesma ser considerada precisa e exata. Por fim, acredita-se ter contribuído para a melhor compreensão das transições sólido-líquido envolvidas nas misturas biodiesel-diesel.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aprofundar o estudo da fase sólida dos sistemas estudados para encontrar uma explicação bem fundamentada dos eventos registrados abaixo da linha *liquidus* pelo DSC.

Utilizar a difração de raios-X, de forma que se consiga determinar qual a estrutura cristalina de cada uma das fases sólidas e transições encontradas nesses diagramas.

Aplicar a espectroscopia FTIR para estudar a fase sólida desses sistemas em busca de mais informações que possam enriquecer e complementar esse estudo.

Modelar os diagramas de fases dos sistemas binários, pseudo-binário e ternário encontrados neste trabalho.

Trabalhar com novos sistemas sintéticos para a representação do diesel de petróleo.

Avaliar como os aditivos de ponto de névoa do diesel influenciam no equilíbrio sólido-líquido do sistema sintético do biodiesel.

Estudar sistemas reais de mistura de biodiesel + diesel, definir o sintético que mais se aproxima do real.

## REFERÊNCIAS

ALTIPARMAK, D. et al. **Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester**. Bioresource Technology, 241-246, 2007.

ANP. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=472>>. Acesso em: 18/02/2014

ANP. **Políticas Públicas e Economia: Cenário; Projeções; Análise de Risco e Estratégia**. IX Seminário Nacional de Biocombustível no Brasil: Responsabilidade Social Ambiental, Competitividade, Produtos e Tecnologias. Brasília, 2008.

APROBIO. **Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil**. Disponível em: <<http://www.aprobio.com.br/informacoes.html>>. Acesso em: 17/02/2014.

BAKER, W. O.; SMYTH, C. P. **The possibility of molecular rotation in the solid form of cetyl alcohol and three long-chain ethyl esters**. J. Am. Chem. Soc., 60, 1229, 1938.

BHALE, P. V.; DESHPANDE, N. V.; THOMBRE, S. B. **Improving the low temperature properties of biodiesel fuel**. Renewable Energy, 34, 794-800, 2009.

BIODISELBR. **Biodiesel: História**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acesso em: 17/02/2014

BIODISELBR. **Biodiesel: Matéria-Prima**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas/index.htm>>. Acesso em: 09/01/2015

BOELHOUWER, J. W. M.; NEDERBRAGT, G. W.; VERBERG, G. W. **Viscosity data of organic liquids**. Appl. Sci. Res. Sect. A., 2, 249, 1950.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel>>. Acesso em: 17/02/2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Protocolo de Quioto**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/biodiesel/protocolo-de-quioto>>. Acesso em: 18/02/2014.

CHESHKO, F. F.; SHVAIKA, T. N. **Syntheses and identification of esters of certain mono-and di-carboxylic acids**. Zh. Prikl. Khim, 44, 1107-1116, 1971.

CLAUDY, P. et al. **Interactions between n-alkanes and cloud point-cold filter plugging point depressants in a diesel fuel**. A thermodynamic study. Fuel, 72, 821-827, 1993.

COUTINHO, J. A. P.; RUFFIER-MERAY, V. **A new method for measuring solid-liquid equilibrium phase diagrams using calorimetry**. Fluid Phase Equilibria, 148, 147-160, 1998.

COSTA, M. C. **Determinação experimental do equilíbrio sólido-líquido de sistemas binários de ácidos graxos saturados: estudo detalhado da fase sólida**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

COSTA, M. C. et al. **The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids**. Chemistry and Physics of Lipids, 160, 85-97, 2009a.

COSTA, M. C. et al. **The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids: differing by four carbon atoms**. Chemistry and Physics of Lipids, 157, 40-50, 2009b.

COSTA, M. C. et al. **The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty acids differing by six carbon atoms**. Thermochemica Acta, 496, 30-37, 2009c.

COSTA, M. C. et al. **Phase diagrams of mixtures of ethyl palmitate with fatty acid ethyl esters**. Fuel, 91, 177-181, 2012.

DEFFET, L. **Piezometric Research. Temperatures of Fusion and Transformation**. Bull. Soc. Chim. Belg., 49, 223, 1940.

DUNN, R. O. **Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel**. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35, 481-489, 2009.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M. P. **Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 650-656, 2014.

HAASE, R.; SCHÖNERT, H. **Solid-Liquid Equilibrium**. 1ª edição, Oxford: Pergamon Press Ltd, 1969.

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

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. Série Agroindustrial, São Paulo: Secretária da Indústria e Comércio, 13, 1982.

HE, B.; MARTIN, V.; SETTERWALL, F. **Liquid–solid phase equilibrium study of tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials (PCMs) for comfort cooling storage**. *Fluid Phase Equilibria*, 212, 97-109, 2003.

ICTAC. **Confederação Internacional de Calorimetria e Análises Térmicas**. Disponível em: <<http://www.ictac.gov>>. Acesso em: 07/04/2014

IMAHARA, H.; MINAMI, E.; SAKA, S. **Thermodynamics study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition**. *Fuel*, 85, 1666-1670, 2006.

INOUE, T. et al. **Solid–liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 1. Oleic acid/stearic acid and oleic acid/behenic acid mixtures**. *Chemistry and Physics of Lipids*, 127, 143-152, 2004a.

INOUE, T. et al. **Solid–liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 2. Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid, and palmitic acid**. *Chemistry and Physics of Lipids*, 127, 161-173, 2004b.

INOUE, T. et al. **Solid–liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 3. Mixtures of oleic acid with capric acid (decanoic acid) and caprylic acid (octanoic acid)**. *Chemistry and Physics of Lipids*, 132, 225-234, 2004c.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

JOSHI, R. M.; PEEG, M. J. **Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures**. Fuel, 86, 143-151, 2007.

KAISERSBERGER, E. **DSC investigations of the thermal characterization of edible fats and oils**. Thermochemica Acta, 151, 83-90, 1989.

KOUAKOU, A. C.; MAPIHAN, K. L.; PAULY, J. **Solid-Liquid equilibria under high pressure of pure fatty acid methyl esters**. Fuel, 109, 297-302, 2012.

MATSUOKA, M.; OZAWA, R. **Determination of solid-liquid phase equilibria of binary organic systems by differential scanning calorimetry**. Journal of Crystal Growth, 96, 596-604, 1989.

MEJÍA, J. D.; SALGADO, N.; ORREGO, C. E. **Effect of blends of diesel and palm-castor biodiesels on viscosity, cloud point and flash point**. Industrial Crops and Products, 43, 791-797, 2013.

MOSER, B. R. **Impact of fatty ester composition on low temperature properties of biodiesel-petroleum diesel blends**. Fuel, 115, 500-506, 2014.

NIST. **Hexadecane**. Disponível em:  
<<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=hexadecane&Units=SI&cTP=on>>.  
Acesso em: 20/02/2014

NREL/TP-580-30004, September 2001.

NÝVLT, J. **Solid-Liquid Phase Equilibria**. Amsterdam: Elsevier, 1977.

PAQUOT, C.; SORBA-MME, J.; WIEME, N. **The phys. prop. of aliphatic esters containing eighteen carbon Atoms**. Ind. Chim. Belge., 20, 727, 1955.

PAUNOVIC, I.; MEHROTRA, A. K. **Liquid-solid phase transformation of C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, C<sub>28</sub>H<sub>58</sub> and C<sub>41</sub>H<sub>84</sub> and their binary and ternary mixtures**. Thermochemica Acta, 356, 27-38, 2000.

PÉREZ, A. **Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties**. Bioresource Technology, 101, 7375-7381, 2010.

PERKIN ELMER. **Differential Scanning Calorimetry**. Disponível em: <<http://www.perkinelmer.com/catalog/category/id/differential%20scanning%20calorimetry%20dsc%20dta>>. Acesso em: 20/06/2014.

PERKIN ELMER. **Differential Scanning Calorimetry - DSC 8500**. Disponível em: <<http://www.perkinelmer.com/Catalog/Product/ID/N5340501>>. Acesso em: 08/01/2015.

QUESADA-MEDINA, J.; OLIVARES-CARRILLO, P. **Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol**. J. of Supercritical Fluids, 56, 56-63, 2011.

RAMALHO, E. F. S. M. et al. **Low temperature behavior of poultry fat biodiesel: diesel blends**. Fuel, 93, 601-605, 2012.

RATHMANN, R. et al. **Biodiesel: uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira?**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2005.

ROBUSTILLO, M. D. et al. **Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl laurate, ethyl palmitate and ethyl estearate**. Fluid Phase Equilibria, 358, 272-281, 2013a.

ROBUSTILLO, M. D. et al. **Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl laurate, ethyl laurate and ethyl myristate**. Fluid Phase Equilibria, 361, 188-199, 2014.

ROBUSTILLO, M. D. et al. **Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl oleate, ethyl palmitate and ethyl myristate**. Fluid Phase Equilibria, 399, 58-66, 2013b.

ROLEMBERG, M. P. **Equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos e triglicerídeos: Determinação experimental e modelagem**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.



SATO, K. **Crystallization behaviour of fats and lipids - a review**. Chem. Eng. Sci., 56, 2255-2265, 2001

SMITH, J. M. e VAN NESS, H. C. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 3ª edição, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

SMITH, P. C. et al. **Alkoxylation of biodiesel and its impact on low-temperature properties**. Fuel, 88, 605-612, 2009.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Nova**. V.1., 8ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2005.

SORIANO JR, N. U., MIGO, V. P. e MATSUMURU, M. **Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel**. Fuel, 85, 25-31, 2006.

TAYAL, S. **Detection of cold flow properties of diesel and biodiesel fuel using optical sensor**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – University of Missouri, Columbia, 2006.

TEXEIRA, G. A. A. et al. **Biodiesels from beef tallow/soybean oil/babassu oil blends. Correlation between fluid dynamic properties and TMDSC data**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 106, 563-567, 2011.

VIEIRA, E. C.; GAZZINELLI, G.; MARESGUIA, M. **Bioquímica celular e biologia molecular**. 2ª edição, São Paulo: Atheneu, 1999.

WEI, D.; HAN, S.; WANG, B. **Solid-liquid phase equilibrium study of binary mixtures of n-octadecane with capric, and lauric as phase change materials (PCMs)**. Fluid Phase Equilibria, 373, 84-88, 2014.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. 3ª edição, New York: Willey, 1986.

WIBAUT, J. P.; OVERHOFF, J.; JONKER, E. W. **On the preparation of some hydrocarbons of the mixed aliphatic-aromatic and aliphatic-Alicyclic type containing 22 to 30 C-atoms**. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 62, 31, 1943.

ZHAO, P. et al. **Study on phase diagram of fatty acids mixtures to determine eutectic temperatures and the corresponding mixing proportions**. Applied Energy, 115, 483-490, 2014.

## APÊNDICE A

### CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA OS PADRÕES

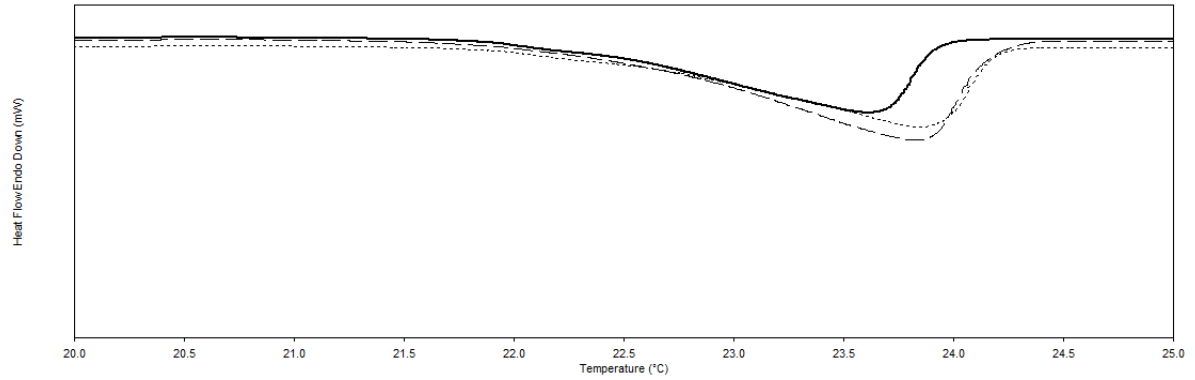


FIGURA A1 - CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O PADRÃO PALMITATO DE ETILA  
FONTE: A autora (2015)

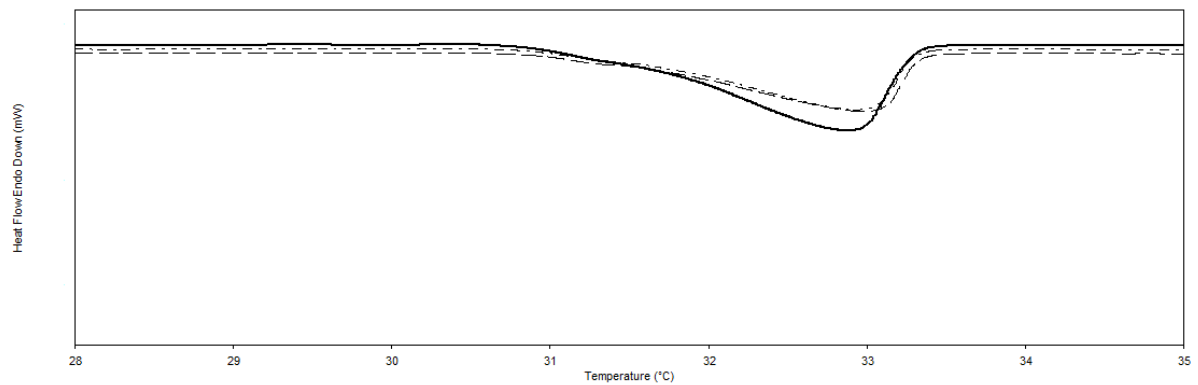


FIGURA A2 - CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O PADRÃO ESTEARATO DE ETILA  
FONTE: A autora (2015)

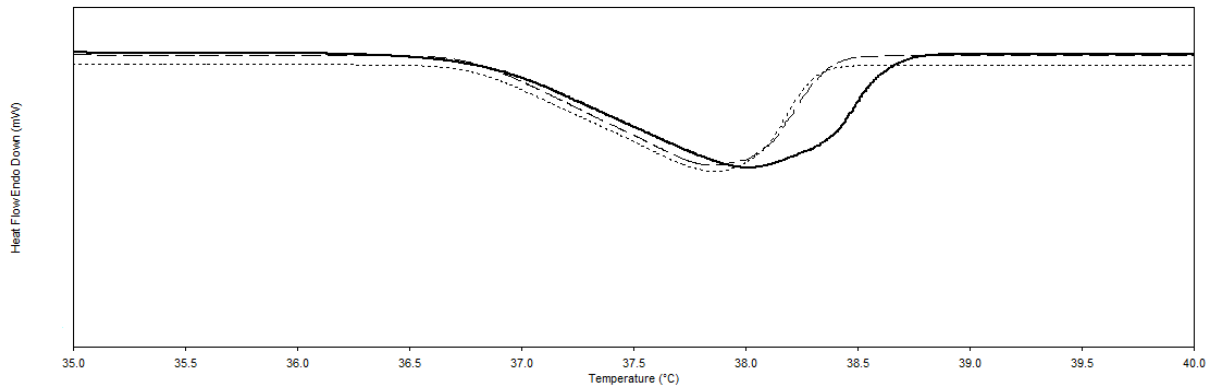


FIGURA A3 - CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O PADRÃO ESTEARATO DE METILA  
FONTE: A autora (2015)

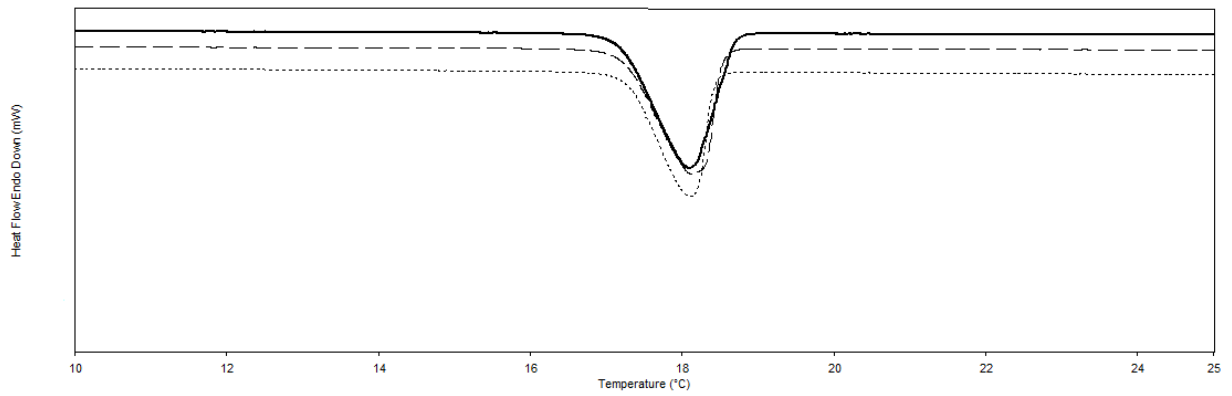


FIGURA A4 - CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O PADRÃO HEXADECANO  
FONTE: A Autora (2015)

## APÊNDICE B

### TEMPERATURAS DE FUSÃO A PARTIR DAS CURVAS DO DSC

TABELA B1 - TEMPERATURAS DE PICO ( $T_t$  - TRANSIÇÃO E  $T_f$  - FUSÃO) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC PARA O SISTEMA BINÁRIO EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2)

$x_1$	$T_t$ (°C)	$T_f$ (°C)
0		18,09
0,1	14,8	15,71
0,2		14,43
0,3		15,16
0,4		15,55
0,5		16,07
0,6		16,76
0,7	16,75	18,68
0,8	16,78	20,14
0,9	17,3	21,6
1		23,62

FONTE: A autora (2015)

TABELA B2 - TEMPERATURAS DE PICO ( $T_t$  - TRANSIÇÃO E  $T_f$  - FUSÃO) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC PARA O SISTEMA BINÁRIO EEH, ESTEARATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2)

$x_1$	$T_t$ (°C)			$T_f$ (°C)
0				18,09
0,1	13,85			15,65
0,2	13,56			15,48
0,3	13,81	15,15	15,91	17,51
0,4	13,62	14,88	16,06	18,09
0,5	13,85	15	16,1	23,61
0,6	12,82	14,85	17,08	26,82
0,7	12,95	17,08		28,27
0,8	14,18	16,65		29,94
0,9	14,17	16,34		31,65
1				32,88

FONTE: A autora (2015)

TABELA B3 - TEMPERATURAS DE PICO ( $T_t$  - TRANSIÇÃO E  $T_f$  - FUSÃO) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E20PEH, {PALMITATO DE ETILA 20% + ESTEARATO DE ETILA 80%} (1) + HEXADECANO (2)

$x_1$	$T_t$ (°C)			$T_f$ (°C)
0				18,09
0,1	15,22			16,17
0,2				15,18
0,3	14,96			16,72
0,4	14,84			17,61
0,5	14,19	17,48		21,96
0,6	18,84			24,28
0,7	19,4			25,30
0,8	21,29			27,24
0,9	23			28,48
1	16,33	26,91	29,43	33,8

FONTE: A autora (2015)

TABELA B4 - TEMPERATURAS DE PICO ( $T_t$  - TRANSIÇÃO E  $T_f$  - FUSÃO) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E40PEH, {PALMITATO DE ETILA 40% + ESTEARATO DE ETILA 60%} (1) + HEXADECANO (2)

$x_1$	$T_t$ (°C)		$T_f$ (°C)	
0				18,09
0,1	14,98			16,01
0,2				14,85
0,3	14,54			16,02
0,4	14,32			17,11
0,5	14,1			18,14
0,6	11,45			19,96
0,7	12,08			21,39
0,8	13,33			23,11
0,9	5,04	14,06		24,42
1	9,65	16,52	21,34	26,14

FONTE: A autora (2015)

TABELA B5 - TEMPERATURAS DE PICO ( $T_t$  - TRANSIÇÃO E  $T_f$  - FUSÃO) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E60PEH, {PALMITATO DE ETILA 60% + ESTEARATO DE ETILA 40%} (1) + HEXADECANO (2)

$x_1$	$T_t$ (°C)		$T_f$ (°C)	
0				18,09
0,1	14,18	14,79		16
0,2				14,88
0,3				15,09
0,4				16,61
0,5				17,53
0,6	10,94			18,37
0,7	11,55			19,71
0,8	-0,23	11,69		21,21
0,9	3,77	13,25		22,48
1	6,83	7,98	14,45	23,67

FONTE: A autora (2015)

TABELA B6 - TEMPERATURAS DE PICO ( $T_t$  - TRANSIÇÃO E  $T_f$  - FUSÃO) A PARTIR DAS CURVAS DO DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E80PEH, {PALMITATO DE ETILA 80% + ESTEARATO DE ETILA 20%} (1) + HEXADECANO (2)

$x_1$	$T_t$ (°C)		$T_f$ (°C)
0			18,09
0,1	14,43		15,6
0,2			14,54
0,3			15,01
0,4			15,64
0,5			16,49
0,6			17,5
0,7			18,25
0,8			18,88
0,9	3,71	17,34	20,54
1	7,29	11,84	21,22

FONTE: A autora (2015)

## APÊNDICE C

## CURVAS OBTIDAS POR DSC

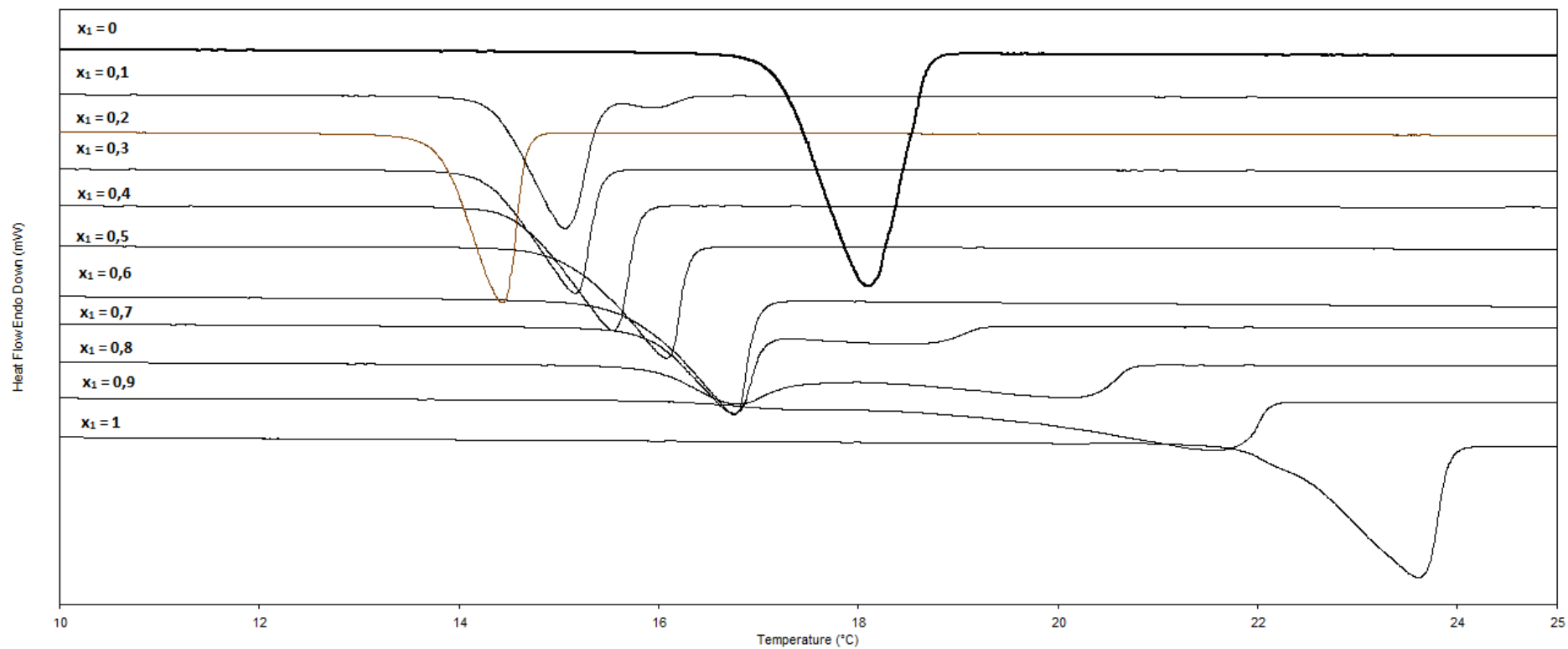


FIGURA C1 - CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA BINÁRIO EPH, PALMITATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2)  
FONTE: A autora (2015)



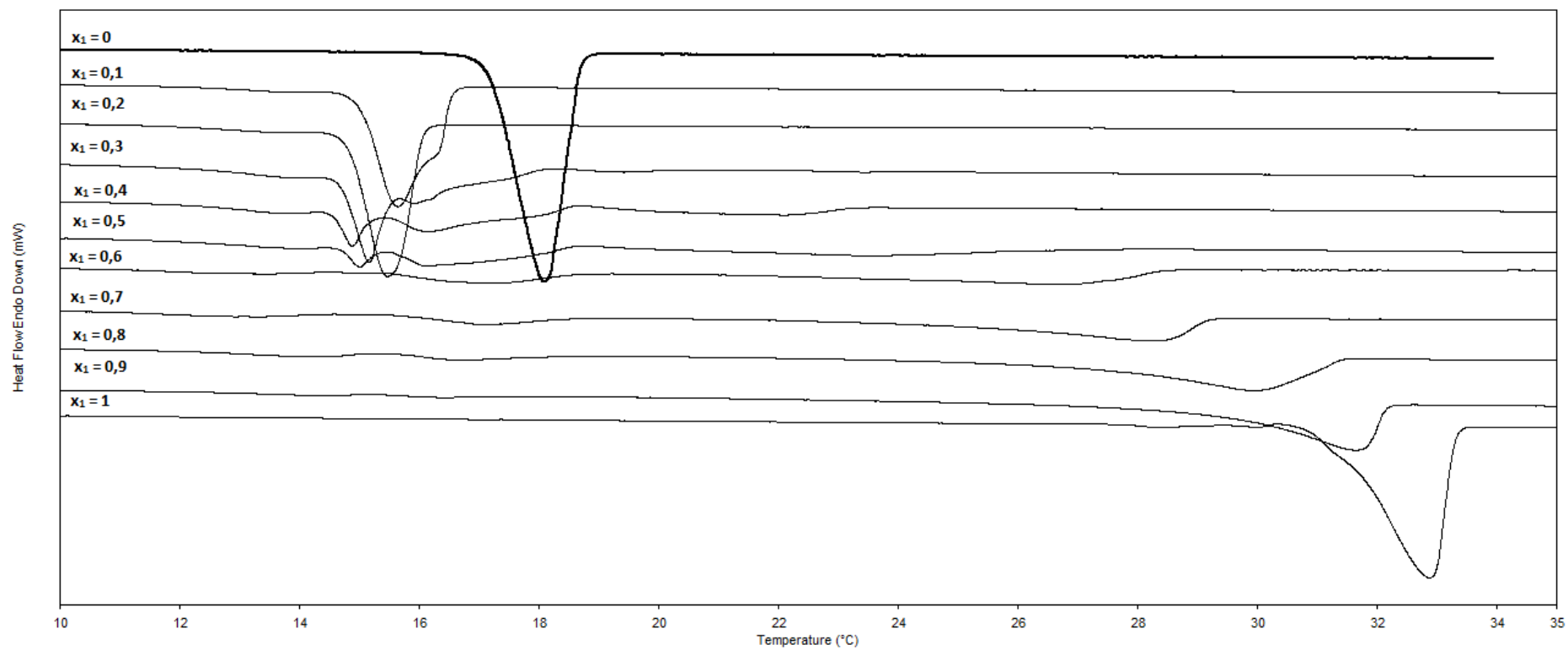


FIGURA C2 - CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA BINÁRIO EEH, ESTEARATO DE ETILA (1) + HEXADECANO (2)  
FONTE: A autora (2015)

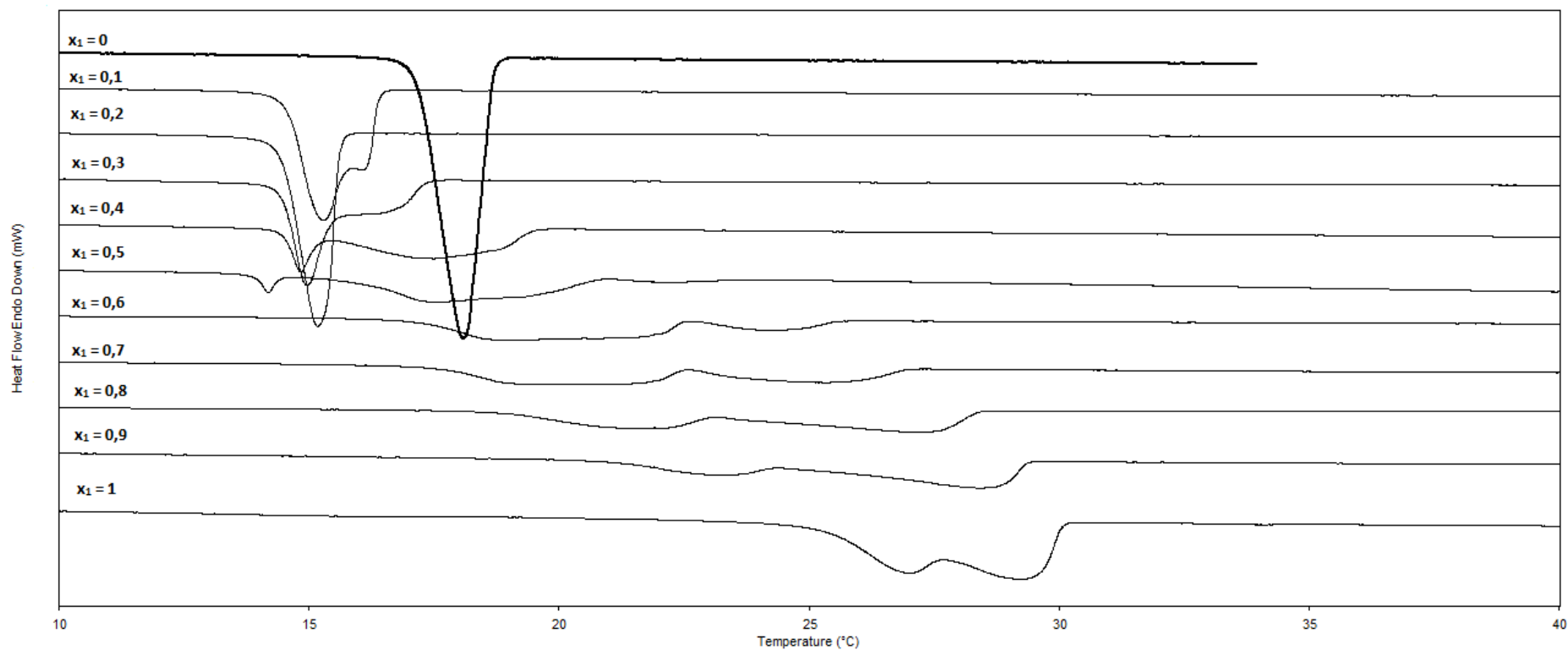


FIGURA C3 - CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E20PEH, {PALMITATO DE ETILA 20% + ESTEARATO DE ETILA 80%}  
(1) + HEXADECANO (2)  
FONTE: A autora (2015)

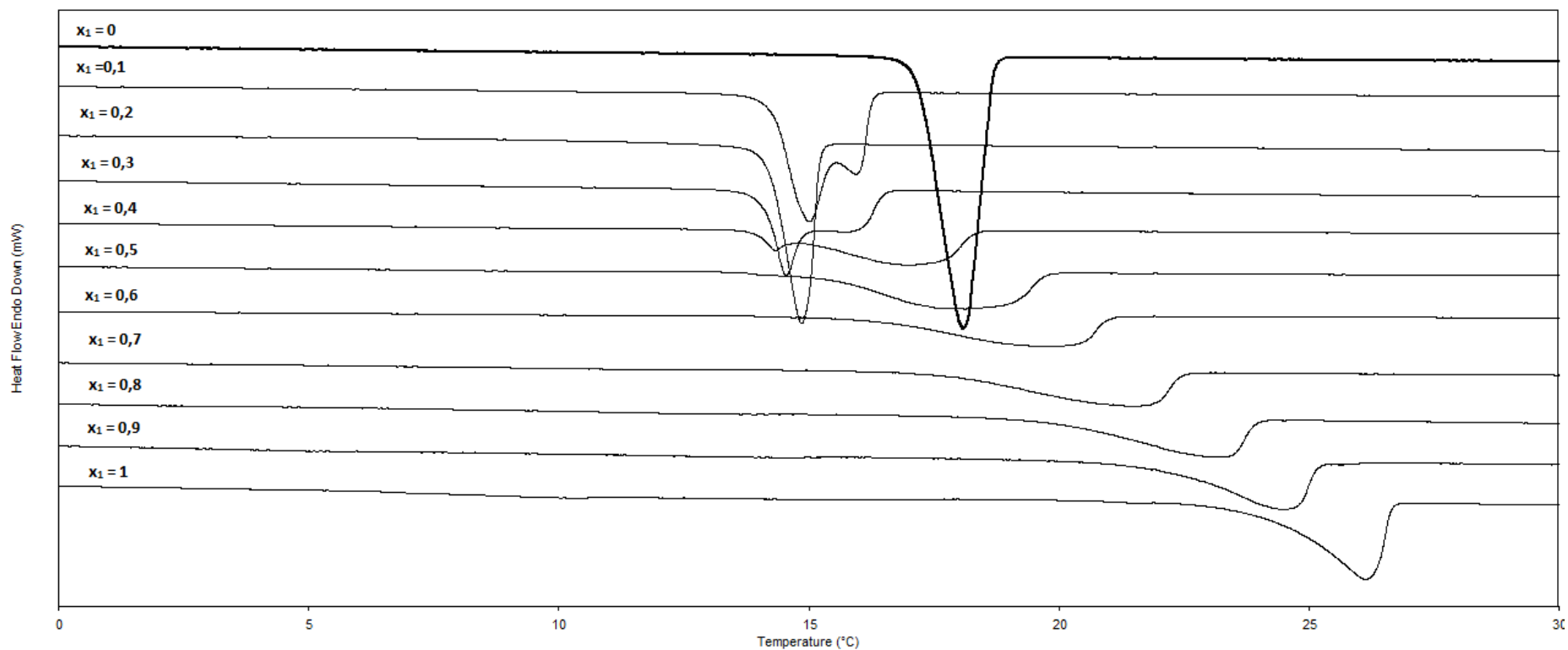


FIGURA C4 - CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E40PEH, {PALMITATO DE ETILA 40% + ESTEARATO DE ETILA 60%}  
(1) + HEXADECANO (2)  
FONTE: A autora (2015)

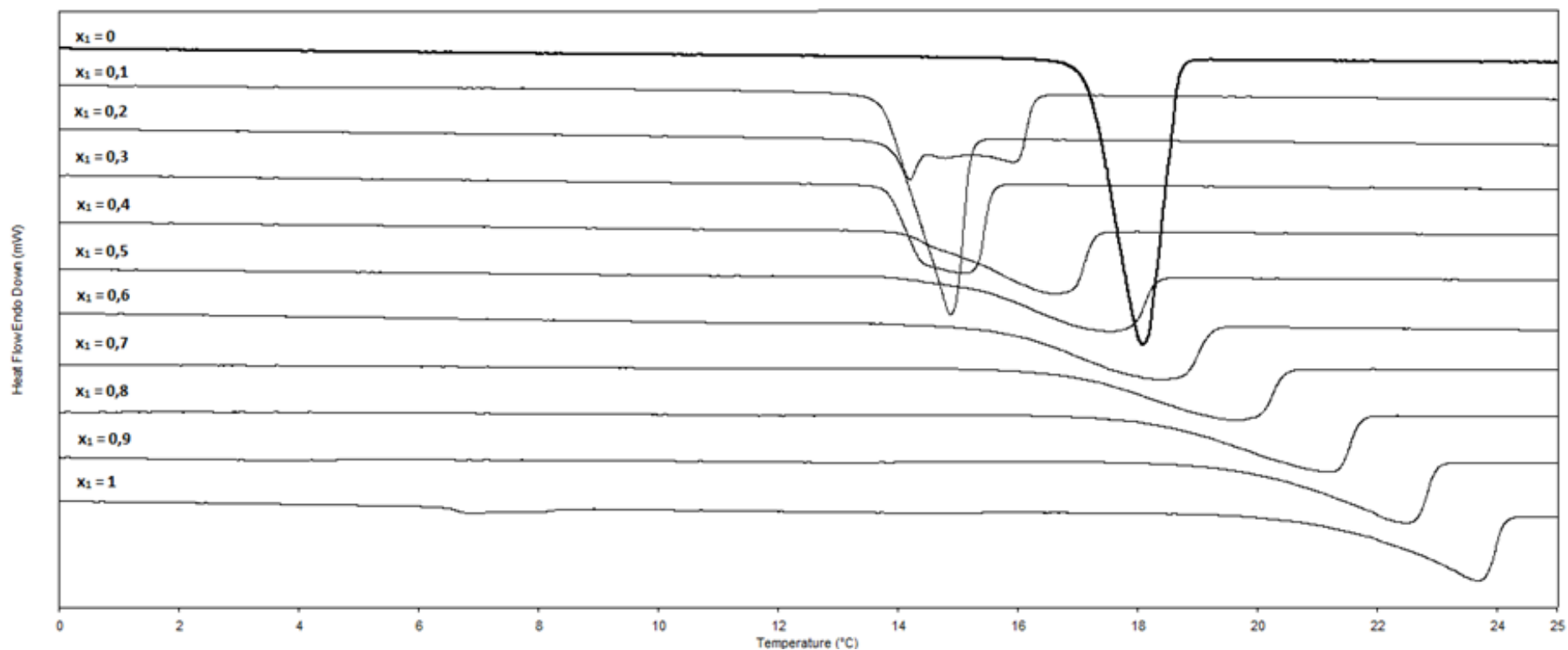


FIGURA C5 - CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E60PEH, {PALMITATO DE ETILA 60% + ESTEARATO DE ETILA 40%} (1) + HEXADECANO (2)  
FONTE: A autora (2015)

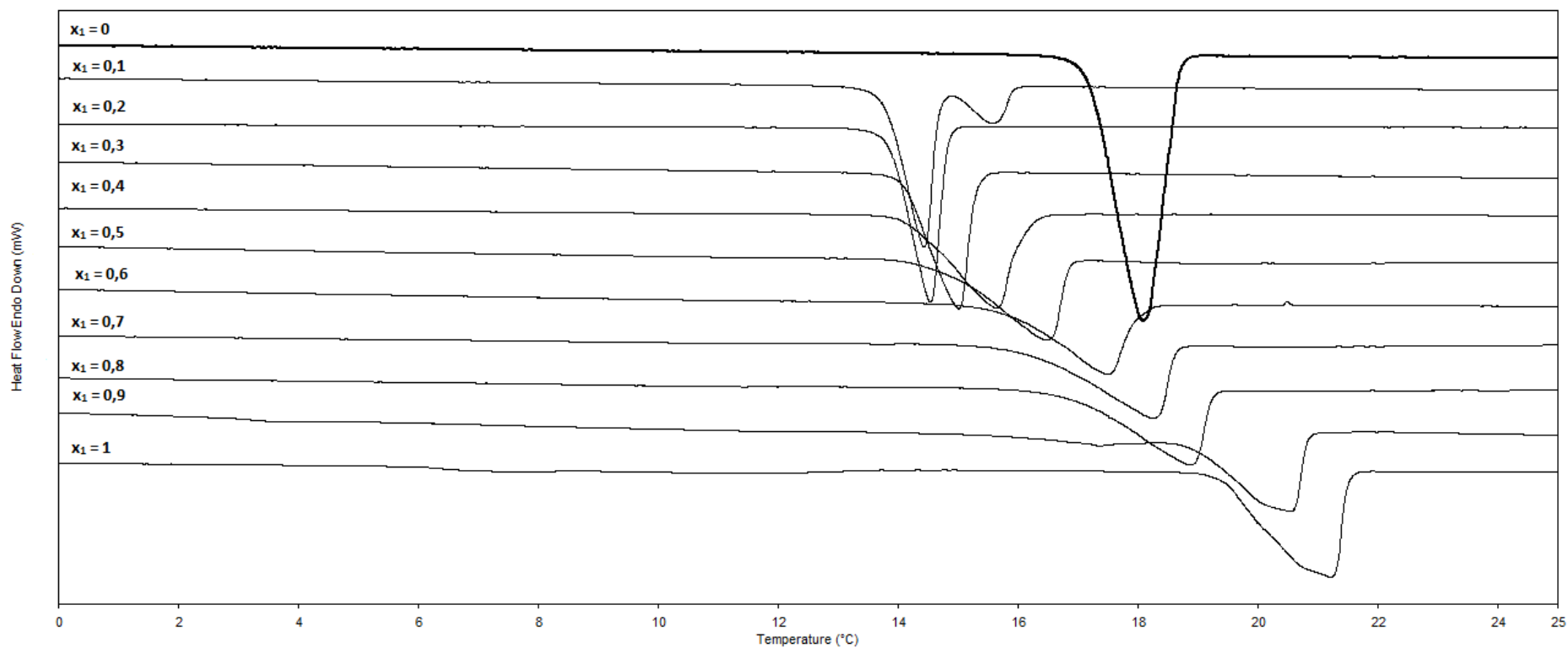


FIGURA C6 - CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO E80PEH, {PALMITATO DE ETILA 80% + ESTEARATO DE ETILA 20%} (1) + HEXADECANO (2)  
FONTE: A autora (2015)