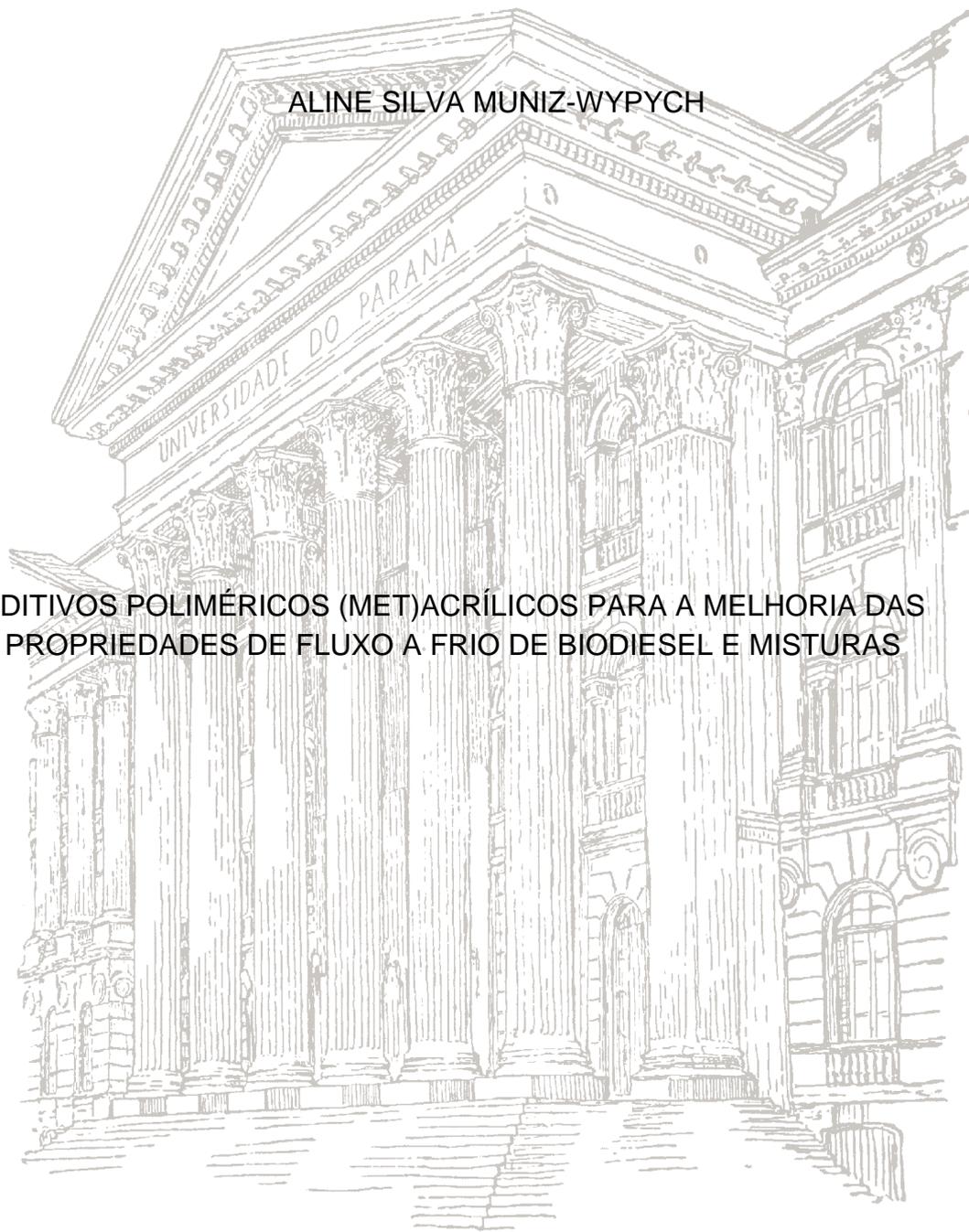


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALINE SILVA MUNIZ-WYPYCH

ADITIVOS POLIMÉRICOS (MET)ACRÍLICOS PARA A MELHORIA DAS  
PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DE BIODIESEL E MISTURAS



CURITIBA

2012

ALINE SILVA MUNIZ-WYPYCH

ADITIVOS POLIMÉRICOS (MET)ACRÍLICOS PARA A MELHORIA DAS  
PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DE BIODIESEL E MISTURAS

Dissertação apresentada como requisito Parcial à obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química – Área de Química Orgânica, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira

Co-orientador: M.Sc. Angelo Roberto dos Santos Oliveira

CURITIBA

2012

Este Projeto de Dissertação de Mestrado foi desenvolvido no LEQUIPE - Laboratório de Química de Polímeros e Síntese Orgânica do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

---

M966a

Muniz-Wypych, Aline Silva

Aditivos poliméricos (met)acrílicos para a melhoria das propriedades de fluxo a frio de biodiesel e misturas/ Aline Silva Muniz-Wypych. – Curitiba, 2012.

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

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2012.

Orientador: Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira – Co-orientador: Angelo Roberto dos Santos Oliveira.

Bibliografia: p. 106-108.

1. Biocombustíveis. 2. Mecânica dos fluidos. 3. Aditivos. 4. Polímeros. I. Universidade Federal do Paraná. II. César-Oliveira, Maria Aparecida Ferreira. III. Oliveira, Angelo Roberto dos Santos. IV. Título.

CDD: 665.37

---

TERMO DE APROVAÇÃO

**ADITIVOS POLIMÉRICOS (MET)ACRÍLICOS PARA A MELHORIA DAS PROPRIEDADES  
DE FLUXO A FRIO DE BIODIESEL E MISTURAS**

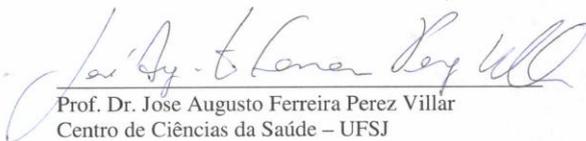
por

**ALINE SILVA MUNIZ**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:

  
Prof.ª Dr.ª Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof. Dr. Jose Augusto Ferreira Perez Villar  
Centro de Ciências da Saúde – UFSJ

  
Prof.ª Dr.ª Ana Luísa Lacava Lordello  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 23 de março de 2012.

## Dedicatória

Aos meus pais: Luciene Maria da Silva Muniz e Lindoarte Muniz de Almeida (+)

Ao meu esposo Paulo Roberto Borges Wypych

Ao meu irmão Denis da Silva Muniz.

## AGRADECIMENTOS

Ao término deste Trabalho, que pra mim foi muito gratificante, só me resta agradecer.

Agradeço aos meus familiares por terem me moldado, ensinado e me capacitado para que eu chegasse até aqui. Vocês são, e sempre serão os meus mais preciosos tesouros.

Agradeço à minha mãe Luciene pelo exemplo de coragem, força, dedicação, companheirismo, confiança e amor, por ter me encorajado a sempre ir em frente, por nunca me deixar desistir, por sempre acreditar em mim, por ter me deixado errar e acertar, por ter me mostrado que o amor vem acima de tudo, por ter me escutado, por ter falado, por ter sorrido e chorado junto comigo e por ter esse sorriso que nunca sai de cena.

Ao meu pai Lindoarte (em memória), por ter me ensinado em 09 anos o que muitos não ensinam em uma vida inteira para os seus filhos, me ensinou que posso conseguir tudo que almeja o meu coração, basta fechar os meus olhos, falar com Deus, ter fé, acreditar em mim e em minha capacidade, me ensinou a ser quem sou, me mostrou que com fidelidade, perseverança, união e amor podemos encontrar a felicidade.

Agradeço ao meu irmão Denis (manin), que esteve presente em todos os momentos da minha vida, sendo meu conselheiro, amigo, companheiro, me ensinando como pular os obstáculos que pareciam enormes, sempre me mostrou um caminho que eu não conseguia enxergar.

Agradeço ao meu marido Paulo Roberto, que desde a minha graduação entendeu minha ausência, minhas noites mal dormidas, meus altos e baixos, por ter tido paciência e carinho, ter me dado apoio, sendo meu alicerce nessa caminhada por me ensinar que podemos nos superar a cada dia, amo você.

Agradeço à minha orientadora, Profa. Dra. Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira por ter me dado o privilégio de fazer parte da família LEQUIPE, por ser uma *mãe científica* dedicada e atenciosa, por sempre me ouvir, por me aconselhar, por ter me ensinado que devemos lutar e nunca desistir, por ter acreditado em mim e em minha capacidade, por não ter me deixado desistir do

meu sonho, por estar sempre presente e por todo o conhecimento que me foi transmitido.

Agradeço ao meu co-orientador M.Sc. Angelo Roberto dos Santos Oliveira, pela disposição em discutir o projeto, por estar sempre presente, pela atenção, dedicação, pelos ensinamentos e principalmente pelos seus questionamentos (“*e aí dona Aline, alguma novidade? Alguma novidade?*”).

Agradeço ao Prof. Dr Claudiney Soares Cordeiro, Profa. Dra. Ana Luísa Lacava Lordello e Prof. Dr. José Augusto Ferreira Perez Villar, pelas contribuições como membros componentes das Bancas Examinadoras.

Agradeço as instituições de fomento, CNPq, MCT e à FINEP (através dos Convênios FINEP: 01.06.1021.00 - Rede ARMAZBIODI e 01.08.0442.00 - Rede BIODARMAZI, 01.06.1208.00- Rede COPRODUTOS, CNPq 574689/2008-7) pelo apoio financeiro para a execução deste Trabalho, e à CAPES/REUNI pela concessão da bolsa.

Agradeço a todos que contribuíram para a conclusão deste Trabalho, direta e indiretamente, Programa de Pós Graduação, Laboratório de Síntese Orgânica, Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, Laboratório de Produtos Naturais e Ecologia Química, aos professores e funcionários técnico-administrativos da UFPR e do Departamento de Química

Agradeço à Profa. Dra. Sônia Faria Zawadzki e à Simone Adriane da Silva pela realização das análises de DSC e ao Thiago Silva pela ajuda no equipamento de GPC, ao LACAUT e ao LAMIR pelas análises de CFPP e TGA, respectivamente.

Agradeço ao Prof Dr Luiz Pereira Ramos e ao CEPESQ por ter sempre aberto as portas para a utilização dos equipamentos, assim como a realização de análises.

Agradeço à Profa. Ana Luísa e à Profa. Cida pelos anos trabalhados na prática de docência. Aprendi muito durante este tempo e pela amizade desde a graduação.

Agradeço aos meus avós: Vó Balta, Vô Tino, Vó Quina(+) e Vô José(+). O abraço de vocês sempre foi meu refúgio, o lugar onde eu me sentia segura, de onde eu nunca queria sair, amo e sempre vou amar vocês.

Agradeço às minhas tias maravilhosas e meus tios queridos, por terem acreditado em mim, sempre me incentivaram, me apoiaram e elogiaram. Cada elogio de vocês fez para mim toda a diferença. Aos meus amados primos, primas que amo tanto, mesmo longe fisicamente o amor de vocês me encontra e me dá forças para continuar.

Agradeço à minha tia Maria Muniz, que na ausência do meu pai, foi o apoio da minha mãe, sempre ao lado dela ajudando a nos educar, sempre nos deu meios para cursarmos boas escolas e desde sempre incentivando e ensinando a estudar. Ensinou-me, não com palavras, mas com a sua vida, que a independência está diretamente relacionada à liberdade e só estudando eu poderia alcançar essa liberdade.

Agradeço às minhas amigas dos laboratórios vizinhos LABPOL e PN pela amizade e o café da tarde: Agne, Carolina (Fumiga), Carolina (Tozzi), Simone, Nelissa, Thalita, Profa Beatriz e Profa Ana.

Às minhas queridas amigas que mesmo de longe sempre torceram por mim: Andréa Rios Muniz, Ana Paula Muniz, Cinthya Gracielle Montalvão, Danília AlvesTeixeira, Graziella Gomes, Jaisa Angelica Vieira Da Mata, Juliana Alves, Juliana Barreto, Larissa Karla Caetano, Letícia Lima Neves, Kelly Muniz, Roberta Souza, Silvia Souza, Vanessa Zanella, Viviane Souza, minhas queridas, todas vocês cada uma à sua maneira, no seu tempo e em seu momento, me ouviu, me ajudou, apoiou e acreditou em mim. Amo vocês e amo nosso Goiás!

Agradeço ao meu sogro Roberto, sogra Irma Cristina, sobrinha Gabriela e à Ana Paula, pelo apoio e amizade incondicional.

Às amigadas que fiz aqui em Curitiba que vou levar comigo para onde eu for: Alessandra Vieira, Agne Roani, Carolina Kovalski, Edislei Maria, Hevellyn Milani, Jaqueline Marques, Juliana Rossetim, Simone Adriane, Viviane Bonifácio.

Aos meus amigos e irmãos de célula: Carol, Eduardo, Ana Clara, Maria Fernanda, Adriano, Karine, Fausto, Tony, Daniela, Rose e Sidney, por todo apoio e carinho dados a mim e à minha família.

Agradeço aos amigos e companheiros da *família* LEQUIPE: Agne Roani, Angelo Roberto, Maria Aparecida César-Oliveira, Douglas Oliveira, Fernando Ferraz, George Sakae, Henrique Lazzarotto, Mayara Costa, Thomas Mitchel e

Vitor Vlnieska, mas acima de tudo agradeço a Deus por Ele ter me dado o privilégio de conhecer todos vocês e poder trabalhar em um lugar onde eu sempre me senti acolhida, aonde minhas perguntas sempre vinham seguidas de respostas ou até mesmo de um questionamento, um lugar que aprendi muito e, quem sabe, pude passar algo para alguém, onde eu não tinha medo de errar porque errar às vezes me levava a algo novo e isso sempre me deu força para continuar tentando.

A todos vocês a minha sincera gratidão!

**“A fé é o firme fundamento das coisas que se esperam, e a prova das coisas que não se vêem.” Hebreus 11:1**

## RESUMO

Diversos estudos apontam o uso de biocombustíveis para serem utilizados como substitutos aos combustíveis derivados de petróleo, uma vez que durante a combustão da gasolina e do óleo diesel ocorrem emissões de gases, tais como: hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, materiais particulados e óxidos de enxofre, que são agravantes do efeito estufa e causadores da chuva ácida. O biodiesel é um biocombustível que pode ser proveniente de óleo vegetal e de gordura animal, considerado ideal para substituir o óleo diesel por ser atóxico, não conter enxofre em sua composição, sendo ambientalmente correto. Em regiões mais frias o biodiesel tende a solidificação, devido ao tamanho e a variedade das cadeias, causando problemas no armazenamento e no transporte, a utilização de aditivos anticongelantes homopoliméricos e copolímeros da classe dos (met)acrilatos de alquila, vem sendo investigada com o escopo de melhorar as propriedades de fluxo a frio de combustíveis, o que foi o foco deste Trabalho. Utilizando o éster etílico de soja (EES-B100), o aditivo M14 foi o mais eficiente promovendo um abaixamento do PP (ponto de fluidez) para  $-12^{\circ}\text{C}$ . Com base neste resultado optou-se por investigar copolímeros de TDMA com monômeros que geraram bons aditivos para o óleo diesel, visando o estudo da relação estrutura-atividade. Sendo assim, os copolímeros obtidos fixando-se o TDMA e variando-se o acrilato de alquila mostraram bom desempenho tanto para o EES-B100 (M14A14, PP=  $-10^{\circ}\text{C}$ ) quanto para as misturas, B5 (M14A18, PP=  $-36^{\circ}\text{C}$ ) e B20 (M14A14, PP=  $-37^{\circ}\text{C}$ ), com destaque para o aditivo M14A18 que baixou o PP do B5 e B20 para  $-19^{\circ}\text{C}$  a  $-20^{\circ}\text{C}$  com apenas 25ppm de aditivo. Estes resultados viabilizam a incorporação de quantidades maiores de biodiesel etílico de soja no óleo diesel brasileiro, que os atuais B5, permitindo o aumento do mercado nacional para o biodiesel, uma vez que o B20 pode ser facilmente aceito não só no mercado nacional, mas também no cenário internacional, com o uso destes aditivos. O mesmo estudo foi realizado utilizando o éster metílico de palma, os aditivos A12 e M14 foram eficientes para o EMP-B5 reduzindo para  $-22^{\circ}\text{C}$  e  $-18^{\circ}\text{C}$  e para o EMP-B20 mostrando uma redução de  $-13^{\circ}\text{C}$  e  $-11^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Os copolímeros acrílicos-co-metacrílicos como por exemplo o M14A12, mostrou um bom desempenho para as misturas, B5 (M14A12, PP=  $-35^{\circ}\text{C}$ ) e B20 (M14A12, PP=  $-14^{\circ}\text{C}$ ), sendo ativo para o EMP-B5 em até 25ppm. Atualmente as propriedades de fluxo a frio do biodiesel de palma não permitem sua utilização nos atuais B5. Com a adição do aditivo M14A12 surge a possibilidade de utilização do biodiesel de palma assim como a incorporação no mercado competitivo com a soja para ser utilizado juntamente com o óleo diesel nos atuais B5. O uso de quantidades maiores de biodiesel favorece a agregação de valor às matérias-primas nacionais, desenvolve a indústria nacional, amplia a geração de emprego e renda em sua cadeia produtiva, além de ser uma fonte energética renovável e favorece a redução das emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa.

Palavras-chave: Biocombustíveis. Propriedades de fluxo a frio. Aditivos poliméricos.

## ABSTRACT

Several researches has been shown the biofuels as replacer for petroleum-based fuels, mainly because during combustion of petrol and diesel, occurring gases emissions such as hydrocarbons, carbon monoxide, carbon dioxide, particulate matter and sulfur oxides, which are aggravating the greenhouse effect and cause of acid rain. Biodiesel is a biofuel that can be derived from vegetable oil and animal fat, considered ideal to replace the diesel oil to be non-toxic, does not contain sulfur in its composition, being environmentally friendly. In colder regions biodiesel tends to solidify, due to the size and variety of chains, causing problems in storage and transport, the use of homopolymer and copolymer antifreeze class additives of (meth) acrylic acid alkyl with has been investigated the scope of improving the cold flow properties of fuel, which has been the focus of this work. Using soy ethyl ester (ESS-B100), the M14 was the most effective additive promoting a lowering of PP (pour point) to  $-12^{\circ}\text{C}$ . Based on this result it was decided to investigate TDMA copolymers with monomers that have generated good additive for diesel oil in order to study the structure-activity relationship. Thus, copolymers obtained by fixing the TDMA and varying the alkyl acrylate showed good performance for both ESS-B100 (M14A14, PP =  $-10^{\circ}\text{C}$ ) and for the blends B5 (M14A18, PP =  $-36^{\circ}\text{C}$ ) and B20 (M14A14, PP =  $-37^{\circ}\text{C}$ ), especially the M14A18 additive lowered the B5 and B20 for PP  $-19^{\circ}\text{C}$  to  $-20^{\circ}\text{C}$  with only 25ppm additive. These results enable the incorporation of greater amounts of soy ethyl biodiesel in Brazilian diesel oil, which current B5, allowing the increase of the domestic market for biodiesel, since B20 can easily be accepted not only in the domestic market, but also internationally, with the use of these additives. The same study was performed using the methyl ester of palm, the A12 and M14 were effective additives for EMP-B5 reduced to  $-22^{\circ}\text{C}$  and  $-18^{\circ}\text{C}$  and for EMP-B20 showing a reduction of  $-13^{\circ}\text{C}$  and  $-11^{\circ}\text{C}$ , respectively. The acrylic-co-methacrylic copolymers such as M14A12 showed good performance for the blends B5 (M14A12, PP =  $-35^{\circ}\text{C}$ ) and B20 (M14A12, PP =  $-14^{\circ}\text{C}$ ), being active for the EMP-up B5 25ppm. Currently palm biodiesel cold flow properties do not allow their use in current B5. With the addition of the additive M14A12 arises the possibility of using palm biodiesel and the inclusion in a competitive market with soybeans to be used in conjunction with diesel oil present in B5. The use of greater amounts of biodiesel, favors adding value to domestic raw materials, develop national industry, contributes to the generation of employment and income in its production chain, in addition to being a renewable energy source and helps reduce greenhouse gas emissions responsible for the greenhouse effect.

Key-words: Biofuels. Cold flow properties. Polymeric additives.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL (MISTURA DE ÉSTERES GRAXOS DE ALQUILA).....	27
FIGURA 2: DIAGRAMA DE UM POLÍMERO TIPO PENTE [ADAPTADO DE RUDNICK, 2008]. <sup>[10]</sup> .....	31
FIGURA 3: ESPECTRO DE FTIR DO ÁCIDO METACRÍLICO E DO PMAA, FILME LIQUIDO SOBRE CÉLULA DE ZnSe.....	46
FIGURA 4: ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H (200 MHZ, CD <sub>3</sub> OD) DO POLI(ÁCIDO METACRÍLICO).....	47
FIGURA 5: ESPECTRO DE RMN DE <sup>13</sup> C (200 MHZ, CD <sub>3</sub> OD) DO POLI(ÁCIDO METACRÍLICO).....	48
FIGURA 6: ESPECTROS DE FTIR DO ÁCIDO ACRÍLICO (AA) E POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) (PAA) FILME LÍQUIDO EM CÉLULA DE KBr.....	50
FIGURA 7: ESPECTROS DE FTIR DOS POLIACRILATOS EM FILME SÓLIDO SOB CÉLULA DE KBR.....	54
FIGURA 8: ESPECTROS DE FTIR DOS POLIMETACRILATOS EM FILME SÓLIDO SOB CÉLULA DE KBR.....	54
FIGURA 9: ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H (200 MHZ, CDCL <sub>3</sub> ) DO POLI(METACRILATO DE TETRADECILA).....	55
FIGURA 10: ESPECTRO DE RMN DE <sup>13</sup> C (50 MHZ, CDCL <sub>3</sub> ) DO POLI(METACRILATO DE TETRADECILA).....	56
FIGURA 11: ESPECTROS DE FTIR DOS MONÔMEROS METACRILATO DE METILA (MMA), METACRILATO DE OCTILA (OCTMA) E METACRILATO DE DODECILA (DODMA).....	58
FIGURA 12: ESPECTROS DE FTIR DOS MONÔMEROS METACRILATO DE TETRADECILA (TDMA), METACRILATO DE HEXADECILA (HDMA), METACRILATO DE OCTADECILA (ODMA).....	58

FIGURA 13: ESPECTRO DE RMN DE 1H EXPANDIDO (200 MHZ, CDCL3) DO METACRILATO DE TETRADECILA (TDMA). .....	60
FIGURA 14: ESPECTRO DE RMN DE 13C (50 MHZ, CDCL3) DO TDMA .....	61
FIGURA 15: ESPECTRO DE RMN DEPT 13C (50 MHZ, CDCL3) DO METACRILATO DE TETRADECILA TDMA .....	61
FIGURA 16: ESPECTROS DE FTIR DO METACRILATO DE TETRADECILA-CO-ÁCIDO ACRÍLICO (4M14AA), METACRILATO DE TETRADECILA-CO-ACRILATO DE OCTILA (4M14A8), METACRILATO DE TETRADECILA-CO-ACRILATO DE DODECILA (4M14A12) EM FILME SÓLIDO SOB CÉLULA DE KBR.....	64
FIGURA 17: ESPECTROS DE FTIR DO METACRILATO DE TETRADECILA-CO-ACRILATO DE TETRADECILA (4M14A14), METACRILATO DE TETRADECILA-CO-ACRILATO DE HEXADECILA (4M14A16), METACRILATO DE TETRADECILA-CO-ACRILATO DE OCTADECILA (14A12) EM FILME SÓLIDO SOB CÉLULA DE KBR.....	65
FIGURA 18: ESPECTRO DE RMN DE 1H (400 MHZ, CDCL3) DO POLI(ACRILATO DE DODECILA-CO-METACRILATO DE TETRADECILA) (4M14A12).....	66
FIGURA 19: ESPECTRO DE RMN DE 13C QUANTITATIVO (100 MHZ, CDCL3) DO POLI(ACRILATO DE DODECILA-CO-METACRILATO DE TETRADECILA) – 4M14A12. ....	67
FIGURA 20: ESPECTRO DE DEPT 135 (50 MHZ, CDCL3) DO POLI(ACRILATO DE DODECILA-CO-METACRILATO DE TETRADECILA) – 4M14A12.....	68
FIGURA 21: CURVAS DE TGA DO POLI(ACRILATO DE OCTILA) – A8, POLI(METACRILATO DE OCTILA) – M8 E POLI(METACRILATO DE TETRADECILA) – M14.....	70
FIGURA 22: CURVAS DE TGA DOS POLI(ACRILATO DE DODECILA) – A12, POLI(ACRILATO DE TETRADECILA) – A14, POLI(ACRILATO DE HEXADECILA) – A16 E POLI(ACRILATO DE OCTADECILA) – A18. ....	70
FIGURA 23: CURVAS DE TGA DOS COPOLÍMEROS (MET)ACRÍLICOS. ....	71

FIGURA 24: : TERMOGRAMAS DOS ÉSTERES POLIMÉRICOS .....	72
FIGURA 25: TERMOGRAMA DO ÉSTER POLIMÉRICO M14A12, NAS DIFERENTES CURVAS DE AQUECIMENTO. ....	74
FIGURA 26: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O POLI(ACRILATO DE DODECILA).....	75
FIGURA 27: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O POLI(METACRILATO DE TETRADECILA). ....	75
FIGURA 28: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O POLI(ACRILATO DE DODECILA-CO-METACRILATO DE TETRADECILA).....	76
FIGURA 29: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP), PARA O ÉSTER METÁLICO DE PALMA ADITIVADO COM OS COPOLÍMEROS (MET)ACRÍLICOS.....	79
FIGURA 30: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA O ÉSTER METÁLICO DE PALMA ADITIVADO COM OS COPOLÍMEROS (MET)ACRÍLICOS.....	80
FIGURA 31: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA O ÉSTER METÁLICO DE PALMA EMP-B100 ADITIVADO COM OS HOMOPOLÍMEROS. ....	80
FIGURA 32: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA O ÉSTER METÁLICO DE PALMA ADITIVADO COM OS HOMOPOLÍMEROS. ....	81
FIGURA 33: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMP-B5 ADITIVADA COM OS COPOLÍMEROS.....	82
FIGURA 34: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMP-B5 ADITIVADA COM OS COPOLÍMEROS.....	83
FIGURA 35: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMP-B5 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS.....	83
FIGURA 36: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMP-B5 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS.....	84
FIGURA 37: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMP-B20 ADITIVADA COM OS COPOLÍMEROS.....	85

FIGURA 38: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMP-B20 ADITIVADA COM OS COPOLÍMEROS.....	86
FIGURA 39: VALORES DE PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA MISTURA EMP-B20 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS. ....	86
FIGURA 40: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMP-B20 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS.....	87
FIGURA 41: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMS-B100 COM O USO DOS HOMOPOLÍMEROS. ....	88
FIGURA 42: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMS-B100 COM O USO DOS HOMOPOLÍMEROS. ....	88
FIGURA 43: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMS-B100 COM O USO DOS COPOLÍMEROS.....	89
FIGURA 44: : VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMS-B100 COM O USO DOS COPOLÍMEROS.....	89
FIGURA 45: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMS-B5 ADITIVADAS COM HOMOPOLÍMEROS. ....	90
FIGURA 46: : VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMP-B5 COM O USO DOS HOMOPOLÍMEROS. ....	91
FIGURA 47: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMS-B5 COM O USO DOS COPOLÍMEROS.....	91
FIGURA 48: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMS-B5 ADITIVADA COM COPOLÍMEROS. ....	92
FIGURA 49: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMS-B20 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS. ....	93
FIGURA 50: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMP-B20 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS. ....	93
FIGURA 51: : VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMS-B20 ADITIVADA COM COPOLÍMEROS. ....	94
FIGURA 52: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMS-B20 ADITIVADA COM COPOLÍMEROS.....	94

FIGURA 53: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA O ÉSTER ETÍLICO DE SOJA EES-B100 COM OS HOMOPOLÍMEROS.....	95
FIGURA 54: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA O ÉSTER ETÍLICO DE SOJA EES-B100 COM OS HOMOPOLÍMEROS.....	96
FIGURA 55: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EES-B100 COM OS COPOLÍMEROS. ....	96
FIGURA 56: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EES-B100 COM OS COPOLÍMEROS.....	97
FIGURA 57: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EES-B5 COM OS HOMOPOLÍMEROS.....	98
FIGURA 58: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EES-B5 COM OS HOMOPOLÍMEROS .....	98
FIGURA 59: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EES-B5 COM OS COPOLÍMEROS .....	99
FIGURA 60: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EES-B5 COM OS COPOLÍMEROS.....	99
FIGURA 61: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EES-B20 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS.....	101
FIGURA 62: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EES-B20 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS.....	101
FIGURA 63: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EES-B20 ADITIVADA COM COPOLÍMEROS.....	102
FIGURA 64: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EES-B20 ADITIVADA COM COPOLÍMEROS.....	102
FIGURA 65: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ PARA O ÓLEO DIESEL DO TIPO INTERIOR UTILIZANDO OS HOMOPOLÍMEROS.....	104
FIGURA 66: VALORES DO PONTO DE NÉVOA PARA O ÓLEO DIESEL DO TIPO INTERIOR UTILIZANDO OS HOMOPOLÍMEROS.....	104
FIGURA 67: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ PARA O ÓLEO DIESEL DO TIPO INTERIOR UTILIZANDO OS COPOLÍMEROS.....	105

FIGURA 68: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ PARA O ÓLEO DIESEL DO TIPO INTERIOR UTILIZANDO OS COPOLÍMEROS. ....	105
FIGURA 69: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ PARA O ÓLEO DIESEL DO TIPO METROPOLITANO UTILIZANDO OS HOMOPOLÍMEROS. ....	106
FIGURA 70: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ PARA O ÓLEO DIESEL DO TIPO METROPOLITANO UTILIZANDO OS COPOLÍMEROS. ....	106

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES EM ALGUNS ÓLEOS VEGETAIS .....	28
TABELA 2: CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA A POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO METACRÍLICO.....	36
TABELA 3: CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA A POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO. ....	37
TABELA 4: CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA A COPOLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO E METACRILATO DE TETRADECILA (AA:TDMA) .....	40
TABELA 5: CONDIÇÕES E RENDIMENTOS DAS REAÇÕES DE SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO METACRÍLICO) .....	45
TABELA 6: CONDIÇÕES E RENDIMENTOS DAS REAÇÕES DE SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO ACRÍLICO).....	49
TABELA 7: CONDIÇÕES REACIONAIS DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO PMAA E PAA. ....	52
TABELA 8: REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO-CO-METACRILATO DE TETRADECILA. ....	62
TABELA 9: ESTERIFICAÇÃO DO POLI(ÁCIDO ACRÍLICO-CO-METACRILATO DE ALQUILA).....	63
TABELA 10: RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS ÉSTERES POLIMÉRICOS POR GPC.....	68
TABELA 11: VALORES DA TEMPERATURA DE FUSÃO (TM) DOS ÉSTERES POLIMÉRICOS A12, A14, M14, M14A12 E M14A16.....	73
TABELA 12: ANÁLISE POR GPC DOS TRIGLICERÍDEOS PRESENTES NAS MISTURAS DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS DE SOJA E PALMA.....	77

TABELA 13: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP), PONTO DE NÉVOA (CP) E PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO (CFPP) NA PRESENÇA DOS ADITIVOS TESTADOS.....	78
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AA – Ácido acrílico

A8 – Poli(acrilato de octila)

A12 - Poli(acrilato de dodecila)

A14 - Poli(acrilato de tetradecila)

A16 - Poli(acrilato de hexadecila)

A18 - Poli(acrilato de octadecila)

BPO – Peróxido de benzoíla

$\text{CDCl}_3$  – Clorofórmio deuterado

CP – Ponto de névoa

CFPP - Ponto de entupimento de filtro a frio

$\text{CD}_3\text{OD}$  – Metanol deuterado

CEPESQ/UFPR – Centro de Pesquisa em Química Aplicada da UFPR

DQUI/UFPR - Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DODMA – Metacrilato de dodecila

EES – Éster etílico de soja

EMS – Éster metílico de soja

EMP – Éster metílico de palma

FTIR - Espectrometria na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

GPC – Cromatografia de permeação em gel

HDMA – Metacrilato de hexadecila

$I_a$  – Índice de acidez

LAMIR/UFPR – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas

LEQUIPE – Laboratório de Química de Polímeros e Síntese Orgânica

MMA – Metacrilato de metila

M8 - Poli(metacrilato de octila)

M12 - Poli(metacrilato de dodecila)

M14 - Poli(metacrilato de tetradecila)  
M14A8 – Poli(acrilato de octila-co-metacrilato de tetradecila)  
M14A12 – Poli(acrilato de dodecila-co-metacrilato de teradecila)  
M14A16 - Poli(acrilato de hexadecila-co-metacrilato de tetradecila)  
M14A18 - Poli(acrilato de octadecila-co-metacrilato de tetradecila)  
Mn – Massa molar numérica média  
Mw – Massa molar ponderal média  
OCTMA – Metacrilato de octadecila  
ODMA – Metacrilato octadecila  
PAA - Poli(ácido acrílico)  
P(AA-TDMA)- Poli(acido acrílico-co-metacrilato de tetradecila)  
PP – Ponto de fluidez  
PPD - Pour Point Depressants  
PCM - Paraffin Cristal Modification  
PTSA - Ácido *p*-toluenossulfônico  
PMAA - Poli(ácido metacrílico)  
RMN – Ressonância Magnética Nuclear  
RMN de <sup>13</sup>C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono  
RMN de <sup>1</sup>H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio  
T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea  
TGA – Análise Termogravimétrica  
T<sub>m</sub> – Temperatura de fusão  
TDMA – Metacrilato de tetradecila  
XRD – Difração de raio X

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	25
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	33
2.1. OBJETIVO GERAL.....	33
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	33
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	34
3.1 REAGENTES E SOLVENTES .....	34
3.2 EQUIPAMENTOS .....	34
3.3 SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO METACRÍLICO) (PMAA).....	36
3.4 SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) (PAA).....	37
3.5 SÍNTESE DOS ÉSTERES HOMOPOLIMÉRICOS.....	38
3.5.1 Esterificação do poliácido utilizando o álcool como solvente .....	38
3.5.2 Esterificação do poliácido utilizando tolueno como solvente .....	38
3.6 SÍNTESE DOS MONÔMEROS METACRÍLICOS.....	39
3.7 SÍNTESE DOS ÉSTERES COPOLIMÉRICOS.....	40
3.7.1 Síntese do poli(ácido acrílico-co-metacrilato de tetradecila).....	40
3.7.2 Esterificação do poli(ácido acrílico-co-metacrilato de tetradecila).....	41
3.8 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS.....	41
3.8.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) .....	41
3.8.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	42
3.8.3 Cromatografia por permeação em gel (GPC) .....	42
3.8.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	42
3.8.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	43
3.8.6 Difração de Raio X (XRD).....	43
3.8.7 Caracterização do Biodiesel por GPC.....	44
3.8.8 Determinação do ponto de fluidez e ponto de névoa (PP e CP) .....	44
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	45
4.1 SÍNTESE DOS POLIÁCIDOS (MET)ACRÍLICOS.....	45
4.2 SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO METACRÍLICO) – PMAA .....	45
4.3 SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) – PAA.....	49

4.4 SÍNTESE DOS ÉSTERES POLIMÉRICOS .....	50
4.4.1 Esterificação do poliácido utilizando o álcool como solvente .....	50
4.4.2 Esterificação dos poliácidos utilizando tolueno como solvente .....	51
4.5 SÍNTESE DO MONÔMERO METACRÍLICO .....	57
4.6 SÍNTESE DE ADITIVOS (MET)ACRÍLICOS POR COPOLIMERIZAÇÃO. ..	62
4.6.1 Síntese do poli(ácido acrílico-co-metacrilato de tetradecila).....	62
4.7 MÉTODOS COMPLEMENTARES DE CARACTERIZAÇÃO .....	68
4.7.1. Cromatografia de permeação em gel - GPC .....	68
4.7.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	69
4.7.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	71
4.7.4 Difração de Raio X (XRD) .....	74
4.7.5 Caracterização do Biodiesel por GPC.....	76
4.8 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO (CFPP) .....	77
4.9 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) E PONTO DE NÉVOA (CP).....	78
4.9.1 Éster Metílico de Palma – EMP .....	79
4.9.2 Éster Metílico de Soja – EMS.....	87
4.9.3 Éster Etílico de Soja – EES .....	95
4.9.4 Óleo Diesel.....	103
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES .....</b>	<b>107</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>109</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas causadas pelo aquecimento global e a disputa cada vez maior pelas reservas de petróleo, concentradas em determinados locais do mundo e a instabilidade política dessas regiões, têm incentivado a busca por novas formas de geração de energia, dando início a pesquisas visando combustíveis derivados de biomassa, que possam ser usados como substitutos ao óleo diesel mineral. [1-3]

A extração de petróleo em uma região, além das alterações econômicas, gera um grande impacto ambiental. Quando em terra provoca degradação e alterações no solo e no mar podem ocorrer vazamentos prejudicando a fauna e a flora da região. A utilização dos derivados de petróleo é impactante no que se refere à degradação ambiental, o que tem preocupado os ambientalistas, assim como a sociedade. [4]

O transporte é um dos maiores responsáveis pela emissão de poluentes atmosféricos, por dependerem da combustão de derivados de petróleo, tais como: gasolina e óleo diesel. Diversos estudos apontam o uso de biocombustíveis para a redução de emissões de gases causadores do efeito estufa, tais como: hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, materiais particulados e óxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ ) responsáveis pela chuva ácida. [3-6]

Por ser um combustível biodegradável e ser proveniente de fontes renováveis, não ser tóxico, ser livre de enxofre em sua composição, além de melhorar a qualidade das emissões durante o processo de combustão, reduzindo quantitativamente e qualitativamente os níveis de poluição ambiental é considerado ambientalmente correto. Os biocombustíveis contribuem para o ciclo do carbono na atmosfera, uma vez que o  $\text{CO}_2$  emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas que irão dar origem a eles, fazendo assim com que ocorra um balanço total na diminuição das emissões de  $\text{CO}_2$ . [6-8]

Atualmente os estudos de aplicação de biodiesel em motores tratores agrícolas e em ônibus, têm se mostrado promissores e viáveis, por ser um bom

lubrificante (66% melhor do que o petrodiesel), além de ser um combustível biodegradável, seguro em sua utilização, manuseio e armazenamento, prolonga a vida útil do motor por diminuir o desgaste em longo prazo. <sup>[9]</sup>

Sendo assim, o biodiesel pode ser utilizado em motores a diesel automotivos ou estacionários, podendo ser usado puro ou misturado ao petrodiesel em diversas proporções. Vale salientar que essas misturas não são caracterizadas como biodiesel, a mistura de 5% de biodiesel no diesel de petróleo é chamada de B5 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. Uma vez que o mesmo é perfeitamente miscível no diesel, pode se adaptar as tecnologias atuais dos motores ciclo-diesel, se mostrando uma alternativa ao diesel de petróleo <sup>[10-12]</sup>

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da Agência Nacional do Petróleo, que passou desde então a denominar ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. <sup>[13]</sup>

A produção de biodiesel pode ser através de diversas matérias primas tais como: semente de algodão, colza, coco, pinhão manso, dendê palma, girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, soja, na forma dos óleos vegetais virgens, óleos residuais de culinária (óleo usado em frituras) e gordura animal (gordura de frango, sebo bovino, banha de porco e óleo de peixe), por serem relativamente baratos devido ao subproduto gerado pela indústria alimentícia <sup>[9, 14]</sup>

Geralmente fatores como a economia local, geografia e o clima, determinam quais óleos vegetais apresentam maior interesse e melhor potencial para emprego como biodiesel. Para a obtenção de biodiesel é necessário que óleos vegetais e gorduras animais sejam modificados através de reações de: transesterificação, esterificação, craqueamento ou hidrocraqueamento, com o objetivo de diminuir a viscosidade e o tamanho das cadeias. <sup>[2, 3, 15]</sup>

A transesterificação dos triacilgliceróis presentes nos óleos é realizada em três etapas consecutivas e reversíveis, onde o óleo ou gordura são colocados na presença de um catalisador e álcool de cadeia curta para dar origem aos ésteres alquílicos. Já na esterificação ocorre reação de um ácido

graxo com um álcool para originar os ésteres. No craqueamento existe a quebra das moléculas de óleo ou gordura que leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos semelhantes ao diesel convencional e de compostos oxigenados e, por fim, o hidrocraqueamento é um craqueamento na presença de moléculas de hidrogênio que gera o H-Bio<sup>[2, 3, 15, 16]</sup>

Dentre os métodos de obtenção de biodiesel o mais utilizado é a transesterificação, utilizando metanol ou etanol, por serem os álcoois de cadeia curta que possuem maior disponibilidade comercial, menor custo e possuírem maior reatividade frente a esse tipo de reação. O Brasil é auto-suficiente em etanol, mas segue a tendência internacional quanto à predominância da rota metílica. A FIGURA 1 mostra como exemplo a obtenção de biodiesel através da transesterificação. <sup>[2, 17, 18]</sup>

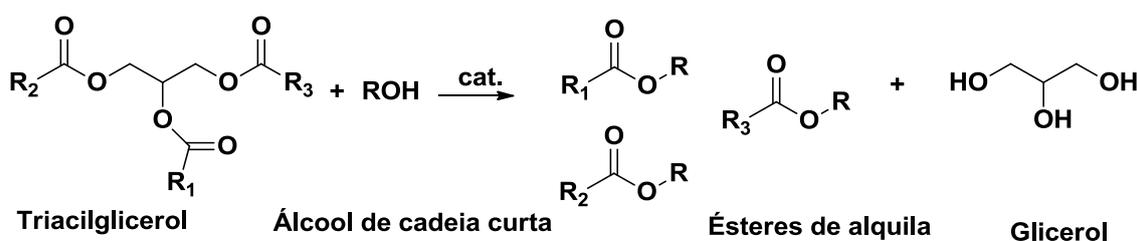


FIGURA 1: REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE BODIESEL (MISTURA DE ÉSTERES GRAXOS DE ALQUILA).

A mistura de ésteres produto da modificação dos óleos vegetais, não pode ser chamada de biodiesel, para ser biodiesel este produto derivado de qualquer matéria-prima, deve seguir alguns parâmetros físico-químicos que assegurem sua qualidade, tais como: massa específica a 20°C, viscosidade cinemática a 40°C, teor de água, ponto de fulgor, estabilidade a oxidação, teor de ésteres, dentre outros, que podem ser encontrados na Resolução ANP 4 de 02.02.2010, da Agência Nacional do Petróleo (ANP). <sup>[12]</sup>

Para a ANP, a mamona é uma oleaginosa que não se enquadra nos parâmetros técnicos do biocombustível, devido à alta viscosidade. A composição química do biocombustível varia de acordo com cada matéria prima que deu origem a ele, na maioria das vezes os óleos vegetais apresentam em sua composição, uma grande quantidade de ácidos graxos

insaturados, conferindo ao biodiesel formado uma maior viscosidade, sendo que as estruturas moleculares dos ésteres podem variar no tamanho da cadeia carbônica, na quantidade e posição das insaturações<sup>[2, 14, 19]</sup>

Devido à variedade de matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel, o mesmo possui a composição química variada de acordo com a matéria prima que deu origem a ele, como pode ser visto na Tabela 1.

TABELA 1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES EM ALGUNS ÓLEOS VEGETAIS

	PALMÍTICO C16	ESTEÁRICO C18	OLEICO C18:1(N9)	LINOLEICO C18:2(N9,12)	LINOLÊNICO C18:3(N9,12,15)
Ponto de fusão	63°C	70°C	16°C	-5°C	-17°C
Algodão	17-31	1-4	13-44	33-59	0,1-2,1
Amendoim	6-16	1,3-6,5	35-72	13-45	<1
Dendê	32-59	1,5-8	27-52	5-14	<1,5
Soja	7-14	1,4-5,5	19-30	44-62	4-11
Girassol	3-10	1-10	14-65	20-75	<0,7
Oliva	7,5-20	0,5-3,5	56-83	3,5-20	<1,5

Quanto maior a porcentagem de ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais, menor a tendência à solidificação, uma vez que as insaturações interferem no arranjo cristalino, fazendo com que ocorra a diminuição das forças de Van der Waals, diminuindo assim seu ponto de fusão [20-22]

O tamanho da cadeia e o grau de insaturação estão relacionados com as propriedades físicas e químicas do biodiesel formado, quanto maior a quantidade de insaturações presentes na composição do biodiesel maior a tendência à polimerização e oxidação levando à formação de compostos de decomposição como ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, peróxidos e álcoois, podendo causar problemas no motor, assim como comprometimento da qualidade do biodiesel, alguns dos fatores que afetam a qualidade são: luz, temperatura, peróxidos e o tamanho da área de superfície entre o biodiesel e o ar durante o armazenamento, os aditivos antioxidantes são utilizados para prevenir a perda da qualidade do biodiesel. [20, 23]

Matérias-primas que possuem um maior teor de ésteres graxos saturados originam biodiesel com características físicas que diminuem a

possibilidade de oxidação e conferem a ele, propriedades de fluxo a frio ruins, sendo que o mesmo pode solidificar em baixas temperaturas, problema esse que pode ser solucionado com a utilização de aditivos anticongelantes [20, 24]

A viabilidade comercial do biodiesel ao longo de todo o ano pode ser afetada pelo desempenho a baixas temperaturas, particularmente em regiões climáticas de temperaturas moderadas, pois quedas bruscas na temperatura ambiente promovem o aumento da viscosidade e a cristalização dos ésteres graxos saturados que, eventualmente, podem causar o entupimento de filtros de óleo e sistemas de injeção, podem prejudicar o armazenamento e o transporte da produção por promover a formação de depósito sólido em tanques de armazenamento e dutos, dificultando ou impedindo o bombeamento e transporte do óleo, além de promover o fracionamento do produto originalmente armazenado com consequente alteração de suas propriedades [14]

O comportamento do biodiesel frente à redução da temperatura ambiente pode ser monitorado pelo ponto de entupimento de filtro a frio (Cold filter plugging point - CFPP) que é a maior temperatura em que o biodiesel B100, não flui através de um filtro padronizado, ou leva mais de 60 segundos para passar através desse filtro, além do monitoramento do ponto de névoa e do ponto de fluidez. [22, 25]

Com a redução da temperatura se inicia a formação de cristais no óleo, devido ao agrupamento de cadeias hidrocarbônicas longas. A temperatura na qual existe um número suficiente de cristais com diâmetros superiores a 0,5 mm é denominada de ponto de névoa (Cloud Point – CP). À medida que os cristais vão sendo formados com a contínua redução da temperatura, tem-se uma rede cristalina que aprisiona o óleo fazendo com que o mesmo pare de fluir, alcançando assim a temperatura denominada de ponto de fluidez (Pour point – PP). [14, 26]

Valores mais elevados de ponto de fluidez são observados para o biodiesel oriundo de óleos e gorduras que apresentam elevados teores de cadeias hidrocarbônicas saturadas compondo os triacilgliceróis, como é o caso do biodiesel de palma (PP = 16°C, metílico; 6°C, etílico) e de sebo bovino (PP = 15°C, metílico; 12°C, etílico) ambos possuem propriedades de fluxo a frio ruins. [27, 28]

Como visto, tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel varia segundo a matéria-prima que lhe deu origem, e ainda, com o álcool utilizado na reação. Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado [29, 30]

Ésteres poliméricos vêm sendo amplamente estudados para utilização como aditivos poliméricos anticongelantes para óleo diesel, diferentes tipos de aditivos são estudados devido uma grande diversidade na composição deste tipo de óleo combustível. O biodiesel, por analogia, apesar de apresentar menor diversidade estrutural, no que diz respeito a tamanho de cadeia e grupos funcionais, apresenta uma complexidade similar ao diesel em sua estrutura, no que se refere à nucleação de cristais [14, 31]

Atualmente, diversos aditivos comerciais são utilizados para melhorar as propriedades de fluxo do óleo diesel e permitir sua comercialização em condições de temperatura mais baixa. Porém um aditivo eficiente para a redução do ponto de fluidez (PP) geralmente não apresenta bons resultados sobre o ponto de névoa (CP), devido aos mecanismos de ação diferenciados [32, 33]

O mesmo comportamento tem sido observado com relação aos aditivos comercializados para a melhoria das propriedades de fluxo a frio do biodiesel. Entretanto, o desempenho destes aditivos tem se mostrado bem inferior, sendo necessárias elevadas concentrações de aditivo para a redução dos valores de CP e PP em poucos graus. [19, 29]

Os polimetacrilatos foram os primeiros aditivos anticongelantes poliméricos a serem estudados e comercializados, em 1930 pela Empresa Hass, e ainda são atualmente a empresa predominante. A FIGURA 2 mostra uma representação esquemática de como é a estrutura de um redutor de ponto de fluidez, em linhas gerais. [28]

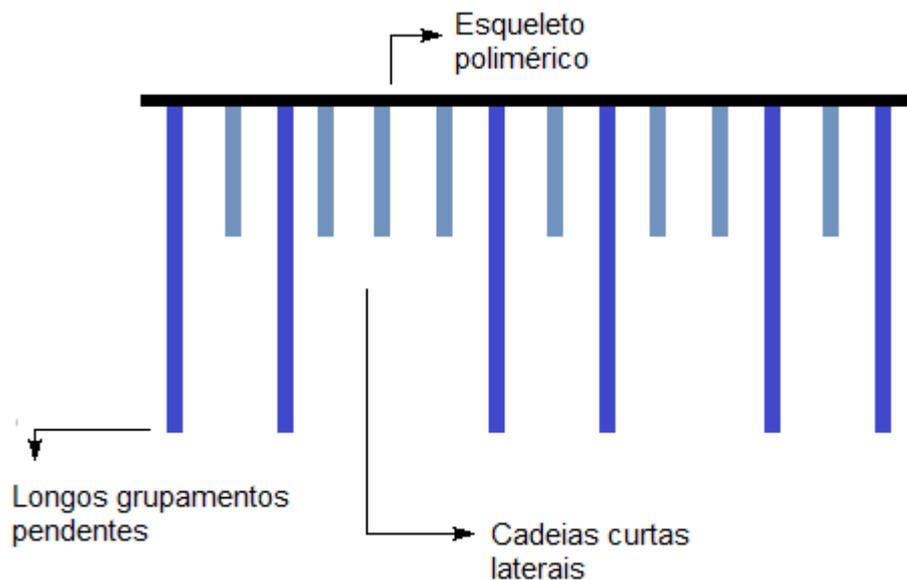


FIGURA 2: DIAGRAMA DE UM POLÍMERO TIPO PENTE [ADAPTADO DE RUDNICK, 2008].  
[28]

Os redutores do ponto de fluidez (Pour Point Depressants - PPD) inibem o crescimento cristalino eliminando a aglomeração, fazendo assim com que o tamanho das partículas seja reduzido, sendo capazes de adsorver ou co-cristalizar logo após a nucleação, onde as cadeias laterais curtas inibem a formação de cristais e a longa inibe o crescimento dos mesmos. Os PPD atualmente predominantes no mercado são copolímeros de etileno e éster de vinila; polimetacrilatos; poliácridatos; copolímeros de estireno e maleato de alquila e copolímeros de acetato de vinila e maleato de alquila. [9, 26, 29, 33-35]

Os modificadores de cristalização parafínica (Paraffin Cristal Modification - PCM) são utilizados na indústria do petróleo atuando no processo de cristalização, nucleação, crescimento ou aglomeração, orientando a formação de cristais maiores e mais compactos, mudando a cristalização do material. Os mais utilizados são copolímeros de etileno e éster vinílico, poliácridatos de alquila de cadeia longa, polietilenos, poliácridatos/metacrilatos com anidrido maleico, entre outros [33, 35]

Há evidências de que a estrutura dos cristais formados em biodiesel puro sob resfriamento lento é similar à observada em petrodiesel, indicando que esses aditivos podem ser utilizados tanto para a redução do ponto de fluidez quanto para a redução do ponto de névoa em biodiesel, embora tenham sido estudados mais amplamente em petrodiesel. Porém, a literatura mostra a utilização destes aditivos em elevadas concentrações (geralmente superior a

1000 ppm), justificando a necessidade de desenvolvimento de aditivos mais eficientes. [27, 36]

Um eficiente aditivo polimérico redutor do ponto de fluidez deve ser um polímero ou copolímero linear, por exemplo, os (met)acrílicos onde se varia razões molares de metacrilato de alquila: metacrilato de metila, levando em consideração a massa molar média do polímero formado, grupamentos hidrocarbônicos pendentes suficientemente longos acima de 14 átomos de carbonos que possuam interação com as parafinas e as cadeias mais curtas atuam como espaçadores entre o lado maior das cadeias encaixando melhor nas redes da estrutura cristalina tendo diferentes comprimentos de cadeia lateral e concentrações adequadas ou seja que exista uma distância entre as cadeias hidrocarbônicas pendentes; possuem em sua estrutura molecular uma cadeia polimérica com flexibilidade e estabilidade química; o grau de cristalinidade do aditivo ou seja a natureza amorfa ou cristalina do aditivo. [14, 28, 32, 33]

Há relatos quanto à síntese, caracterização e avaliação de copolímeros, onde se observou uma grande redução no ponto de fluidez das amostras de óleo diesel com a aplicação dos aditivos da classe dos copolímeros metacrílicos. Porém não há investigação relatada dos mesmos aditivos que apresentem características químicas e físico-químicas necessárias à solução do problema de forma a retardar e/ou modificar a cristalização dos constituintes do biodiesel e também do óleo vegetal. [27, 34, 36]

Sendo assim, a síntese de copolímeros através da esterificação de poliácido acrílico e metacrílico, para a produção de materiais poliméricos de baixas massas molares e longos segmentos hidrocarbônicos pendentes na cadeia polimérica, está sendo proposta neste Trabalho, visando à obtenção de aditivos redutores do ponto de névoa e de fluidez de óleos combustíveis do tipo biodiesel e suas misturas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a síntese de homopolímeros e copolímeros acrílicos e metacrílicos, através da modificação química de poliácidos e de reações de copolimerização, visando à obtenção de ésteres poliméricos de baixa massa molar, com grupamentos longos pendentos, características essas adequadas para aplicação como redutores do ponto de névoa e de fluidez de biodiesel e misturas.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Síntese de ésteres como polímeros acrílicos e metacrílicos, por modificação química do poli(ácido acrílico), e do poli(ácido metacrílico) com álcoois de diferentes tamanhos de cadeia;
- ✓ Síntese de ésteres copoliméricos acrílicos e metacrílicos, de variadas composições, por copolimerização de ácidos e ésteres monoméricos de diferentes tamanhos de cadeia;
- ✓ Obtenção de polímeros com baixa massa molar para avaliação do efeito da massa molar sobre o desempenho como aditivo;
- ✓ Avaliação do desempenho dos ésteres poliméricos obtidos como aditivos redutores do ponto de névoa e de fluidez de biodiesel etílico de soja, metílico de palma, assim como em suas misturas biodiesel/petrodiesel B5 e B20.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES E SOLVENTES

O éster metílico de palma B100, utilizado neste Trabalho foi doado pela AGROPALMA (teor de ésteres de alquila = 98%). O biodiesel etílico de soja, assim como o biodiesel metílico de soja, foram sintetizados pelo grupo de pesquisa LEQUIPE.

O óleo diesel do tipo interior (1800ppm de enxofre, avermelhado) e o óleo diesel do tipo metropolitano (500ppm de enxofre, amarelo claro), utilizados neste Trabalho, foram doados pela REPAR/PETROBRAS. Os dados de caracterização completa foram solicitados, porém não foram fornecidos.

Todos os reagentes e solventes utilizados: propanona, metil-etil-cetona, tolueno, xileno, metacrilato de metila, ácido acrílico e ácido metacrílico, foram purificados e secos de acordo com a literatura. <sup>[37]</sup>Os demais reagentes e solventes foram utilizados como recebidos.

#### 3.2 EQUIPAMENTOS

Além dos equipamentos e aparelhagens comumente utilizadas em laboratórios de pesquisa, foram usados neste Trabalho:

- ✓ Equipamento de análise por espectroscopia no infravermelho BOMEM MB-100 – DQUI/UFPR;
- ✓ Equipamento de análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear – BRUKER – modelo AC 200 (200 MHz) – DQUI/UFPR;
- ✓ Calorímetro de Varredura Diferencial - DSC - Netzsch modelo 200 F3 Maia® - DQUI/UFPR;
- ✓ Estufa a vácuo, Precision Scientific - DQUI/UFPR;
- ✓ Analisador Termogravimétrico - TGA - Mettler-Toledo, modelo TGA-SDTA 851e – LAMIR/UFPR.

- ✓ Difratorômetro de Raios X, XRD-6000, Lab X, Shimadzu (DQUI/UFPR);
- ✓ BIORAD - Excalibur Series FTS 3500GX (DQUI/UFPR) e BOMEM MB-100 (DQUI/UFPR).
- ✓ Espectrômetro BRUKER – AC200 (200MHz - DQUI/UFPR) e BRUKER – AC400 (400MHZ - DQUI/UFPR).
- ✓ Cromatográfico composto por cromatógrafo líquido Waters 1515, com detector por índice de refração (Waters 2487) e colunas TSK Gel 1000 e Styragel 100, acopladas em série (CEPESQ/UFPR).
- ✓ Equipamento Mettler-Toledo, modelo TGA-SDTA 851e (LAMIR/UFPR).
- ✓ Equipamento Netzsch modelo 200 F3 Maia<sup>®</sup> (CEPESQ/UFPR).
- ✓ Equipamento Difratorômetro de Raios X, XRD-6000, Lab X, Shimadzu (DQUI/UFPR);
- ✓ Cromatógrafo a líquido Waters 1515, com detector por índice de refração (Waters 2487) e colunas TSK Gel 2000 e 1000 acopladas em série;
- ✓ Equipamento Mini-Pour/Cloud Point Tester – TANAKA, modelo MPC-102L (LEQUIPE/UFPR).

## METODOLOGIA

Os diversos ésteres poliméricos foram propostos neste estudo foram obtidos por diferentes metodologias que permitiram estudar o efeito das variáveis sintéticas na estrutura dos produtos.

A seguir estão descritas as condições de reações utilizadas para a obtenção dos produtos desenvolvidos:

### 3.3 SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO METACRÍLICO) (PMAA)



As condições de reação de polimerização dos monômeros ácidos foram inicialmente estudadas para o ácido metacrílico de acordo com a Tabela 2.

TABELA 2: CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA A POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO METACRÍLICO.

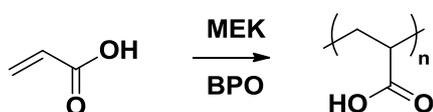
REAÇÃO	SOLVENTE	T (°C)	CONCENTRAÇÃO	$\Delta T$ (H)
I	2-butanona	75	3 mol/L	0,25
II	2-butanona	80	1 mol/L	3
III	2-butanona	80	1 mol/L	17
IV	propanona	75	1 mol/L	4
V	propanona	75	1 mol/L	6
VI	propanona	80	1 mol/L	3
VII	propanona	80	1 mol/L	17

O poli(ácido metacrílico) foi obtido por polimerização, via radicalar, do ácido metacrílico (MAA - 5mL; 59mmol), em um balão de fundo redondo, acoplado a um condensador de refluxo e agitação magnética em atmosfera de  $N_2$ , usando peróxido de benzoíla (BPO - 0,126g; 0,52mmol) como iniciador,

variando o tempo de reação, solvente e concentração do meio reacional, conforme os dados da Tabela 2.

Após o tempo de reação estabelecido, o produto foi purificado por solubilização em etanol e precipitação em acetona. O PMAA obtido foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (FTIR), em filme sólido sobre célula de ZnSe, e por ressonância magnética nuclear (RMN de  $^1\text{H}$  e RMN de  $^{13}\text{C}$ ) em metanol deuterado.

### 3.4 SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) (PAA)



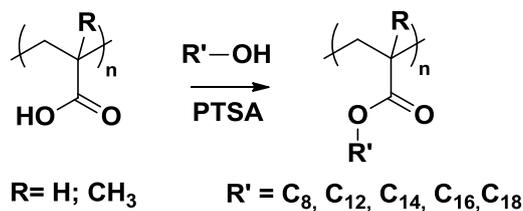
O poli(ácido acrílico) foi obtido por polimerização via radicalar do ácido acrílico (AA - 5mL; 72,9mmol), sob refluxo e agitação magnética em atmosfera de  $\text{N}_2$  e peróxido de benzoíla (BPO - 0,176g; 0,726mmol) como iniciador. As reações foram realizadas em meio reacional na concentração de 1mol/L, de acordo com as condições mostradas na Tabela 3.

TABELA 3: CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA A POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO.

REAÇÃO	SOLVENTE	T (°C)	$\Delta\text{T}$ (H)
I	2-butanona	80	17
II	2-butanona	75	20
III	Propanona	75	24
IV	Propanona	80	20
V	Propanona	85	17
VI	Propanona	75	24

Após o tempo de reação o produto foi solubilizado em acetona e precipitado em água deionizada. O PAA obtido foi caracterizado por FTIR, em filme sólido sobre célula de KBr.

### 3.5 SÍNTESE DOS ÉSTERES HOMOPOLIMÉRICOS



#### 3.5.1 Esterificação do poliácido utilizando o álcool como solvente

A esterificação do poli(ácido acrílico) foi realizada utilizando o PAA (1g, 13mmol de unidades repetitivas), ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA - 0,247g; 1,3mmol) e 30 mL de etanol, numa aparelhagem de destilação “short”, por 16h à 85°C. O álcool que não reagiu foi destilado a vácuo e os produtos que foram solúveis em metanol foram precipitados em acetona, os insolúveis em metanol foram solúveis em acetona e precipitados em etanol.

Este procedimento também foi utilizado para a obtenção de diversos ésteres poliméricos utilizando, separadamente, álcoois primários de diferentes tamanhos de cadeia (propílico, pentílico, octílico e dodecílico) e diferentes tempos de reação (24h, 36h, 42h e 72h).

O mesmo procedimento foi realizado para a esterificação do poli(ácido metacrílico) – PMAA

#### 3.5.2 Esterificação do poliácido utilizando tolueno como solvente

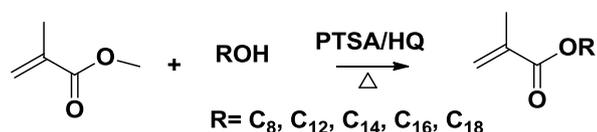
As reações de esterificação dos poliácidos foram realizadas com diferentes proporções molares poliácido: álcool (octílico, dodecílico, tetradecílico, hexadecílico e octadecílico), tempos e temperaturas de reação.

Primeiramente foi estudado a esterificação para o poli(ácido acrílico) como material de partida, onde o PAA (1g; 13mmol de UR), ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA - 0,247g; 1,3mmol) e quantidade de tolueno suficiente para uma concentração do meio reacional de 0,43mol/L. Os reagentes foram adicionados a um balão de duas bocas, acoplado ao Dean-Stark e mantido sob refluxo e agitação magnética com diferentes temperaturas.

Ao término da reação, o meio reacional foi purificado duas vezes por solubilização em clorofórmio e precipitação em etanol, lavado a quente, seco em estufa a 60°C, caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 200MHz), e RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 50MHz), FTIR em filme sólido sobre célula de KBr e por cromatografia de permeação em gel (GPC).

As reações de esterificação do poli(ácido metacrílico) (PMAA) (1g; 13mmol de UR), foram realizadas, seguindo as demais condições estudadas para o poli(ácido acrílico) (PAA).

### 3.6 SÍNTESE DOS MONÔMEROS METACRÍLICOS

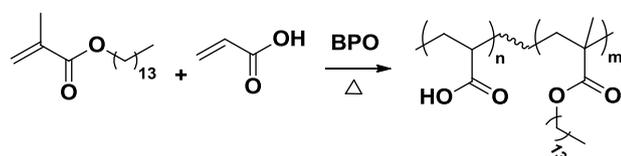


A síntese dos metacrilatos de alquila foi realizada baseada no procedimento descrito por César-Oliveira <sup>[34]</sup>, no qual a transesterificação do metacrilato de metila (MMA – 125mmol) foi feita em um meio reacional com álcool de diferentes tamanhos de cadeia (25mmol), hidroquinona (2,48mmol) como inibidor de polimerização e ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA - 2,47mmol) como catalisador.

Após 17h de reação o metacrilato de metila que não reagiu foi destilado a vácuo e então o meio reacional foi solubilizado em hexano e purificado por filtração em coluna, utilizando silicato de magnésio ativado como fase estacionária. O produto foi levado à estufa a 60°C para evaporação do solvente e caracterizado por FTIR em filme sólido sobre célula de KBr, RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 200 MHz).e RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 50 MHz).

### 3.7 SÍNTESE DOS ÉSTERES COPOLIMÉRICOS

#### 3.7.1 Síntese do poli(ácido acrílico-co-metacrilato de tetradecila)



O poli(ácido acrílico-co-metacrilato de tetradecila) foi obtido por copolimerização radicalar do ácido acrílico (AA - 0,5g; 7,08mmol) com metacrilato de tetradecila (TDMA - 2g; 7,08mmol), usando propanona como solvente, sob refluxo e agitação magnética em atmosfera de N<sub>2</sub>, durante 20 horas. Foi utilizado BPO como iniciador e diferentes concentrações dos componentes do meio reacional foram investigados nas várias reações realizadas. As condições reacionais estão descritas na Tabela 4.

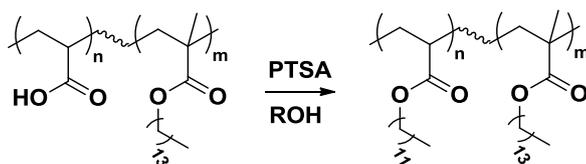
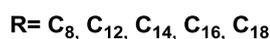
Ao final de cada reação o produto foi precipitado em água deionizada, deixado em geladeira durante 24 horas. O precipitado foi separado do sobrenadante, seco em estufa a vácuo e então caracterizado por FTIR em filme sólido sobre célula de KBr.

TABELA 4: CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA A COPOLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO E METACRILATO DE TETRADECILA (AA:TDMA)

REAÇÃO	CONC. DO MR <sup>A</sup>	INICIADOR <sup>B</sup>	T (°C)	PRODUTO
A	1mol/L	1%	65	P(AA-TDMA)A
B	1mol/L	1%	90	P(AA-TDMA)B
C	0,5mol/L	2%	65	P(AA-TDMA)C
D	0,75mol/L	2%	65	P(AA-TDMA)D
E	1mol/L	2%	65	P(AA-TDMA)E
F	1mol/L	2%	75	P(AA-TDMA)F

(a) concentração do meio reacional expressa em quantidade de matéria de monômeros por litro de solução; (b) porcentagem molar, em relação à quantidade de matéria de monômeros.

### 3.7.2 Esterificação do poli(ácido acrílico-co-metacrilato de tetradecila)



A esterificação do poli(ácido acrílico-co-metacrilato de tetradecila) foi realizada utilizando como produto de partida o M14AA (1g; 2,82mmol de UR), ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA - 0,072g; 4,1mmol), 1-octanol (1,8g; 14mmol) e 30ml de xileno ou tolueno. O balão de duas bocas foi acoplado ao Dean-Stark e mantido sob refluxo e agitação magnética durante 24h.

Ao término da reação, o meio reacional foi purificado duas vezes por solubilização em clorofórmio e precipitação em etanol, lavado a quente e seco em estufa a 60°C.

Os produtos foram caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 200MHz) e RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 50MHz), FTIR em filme sólido sobre célula de KBr e por GPC. Este procedimento também foi utilizado para a obtenção dos demais ésteres poliméricos utilizando, separadamente, álcoois primários de diferentes tamanhos de cadeia: 1-dodecanol (0,52g; 14mmol), 1-tetradecanol (2,65g; 14mmol), 1-hexadecanol (2,04g, 14mmol), 1-octadecanol (3,82g, 14mmol).

## 3.8 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS.

### 3.8.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

Todos os materiais de partida e produtos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em equipamento BIORAD - Excalibur Series FTS 3500GX (DQUI/UFPR) e BOMEM MB-100 (DQUI/UFPR). Os espectros foram obtidos com 32 varreduras. $\text{min}^{-1}$ , com resolução de  $2\text{cm}^{-1}$ , na faixa de  $400$  a  $4000\text{cm}^{-1}$ .

As amostras foram preparadas na forma de um filme líquido sobre célula de KBr ou ZnSe, na forma de pastilha formada por prensagem da amostra sólida dispersa em KBr em pó ou na forma de filme sólido sobre célula de KBr.

### 3.8.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) e de carbono (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) foram realizadas em um espectrômetro BRUKER – AC200 (200MHz - DQUI/UFPR) e BRUKER – AC400 (400MHZ - DQUI/UFPR). Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram expressos em ppm, tendo como referência o tetrametil-silano (TMS). As amostras foram preparadas em tubos de análise de 5mm, utilizando clorofórmio e metanol deuterados como solvente, conforme o caso.

### 3.8.3 Cromatografia por permeação em gel (GPC)

As análises por GPC foram realizadas em um sistema cromatográfico composto por cromatógrafo líquido Waters 1515, com detector por índice de refração (Waters 2487) e colunas TSK Gel 1000 e Styragel 100, acopladas em série (CEPESQ/UFPR). A fase móvel correspondeu ao tetrahydrofurano (THF), a uma vazão de  $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e temperatura das colunas ajustadas a  $40^\circ\text{C}$ . Cerca de 10mg de amostra foram dissolvidas em 1mL de THF e analisadas por 30min. O peso molecular dos polímeros foi determinado através do método de calibração universal, empregando-se padrões monodispersos de poliestireno ( $k=0,0001179$  e  $\alpha=0,74$ ).

### 3.8.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando-se o equipamento Mettler-Toledo, modelo TGA-SDTA 851e (LAMIR/UFPR). Aproximadamente 10mg foram colocadas em um cadinho de alumínio e aquecidas de  $30^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ , numa taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio.

### 3.8.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada utilizando-se o equipamento Netzsch modelo 200 F3 Maia<sup>®</sup> (CEPESQ/UFPR). As amostras foram pesadas, ao décimo de miligrama (aproximadamente 10mg) e colocadas em cadinhos de alumínio, os quais foram fechados e colocados dentro da célula calorimétrica do equipamento. Os termogramas foram obtidos na faixa de temperatura de -100°C a 100°C, sob um resfriamento lento a 2°C.min<sup>-1</sup> e resfriamento brusco de 50°C.min<sup>-1</sup>. As amostras foram submetidas à seguinte programação de temperatura:

1) Aquecimento a uma taxa de 10°C.min<sup>-1</sup>, a partir da temperatura ambiente até 100°C; 2) Isotherma de 2 minutos a uma taxa de 10°C.min<sup>-1</sup>, a partir da temperatura ambiente até 100°C; 3) Resfriamento lento a uma taxa de 2°C.min<sup>-1</sup>, com nitrogênio líquido até -100°C; 4) Aquecimento a uma taxa de 10°C.min<sup>-1</sup>, a partir da temperatura ambiente até 100°C; 5) Resfriamento brusco a uma taxa de 50°C.min<sup>-1</sup>, com nitrogênio líquido até -100°C; 6) Aquecimento a uma taxa de 10°C.min<sup>-1</sup>, de -100°C até 100°C.

### 3.8.6 Difração de Raio X (XRD)

Para a análise pela técnica de difração de raios X, foi utilizado o equipamento Difractômetro de Raios X, XRD-6000, Lab X, Shimadzu (DQUI/UFPR), onde os polímeros obtidos foram depositados sobre porta-amostras de vidro neutro. As amostras foram analisadas em uma varredura de 3 a 45 ou de 3 a 70, valores de 2θ, com operação do aparelho de 40kV e 40mA (radiação Cu-Kα, λ = 1,5418 Å) e com uma velocidade de varredura de 2°.min<sup>-1</sup>, na geometria Bragg-Bretano de q-2q.

### 3.8.7 Caracterização do Biodiesel por GPC

Para a avaliação do grau de conversão dos triacilglicerídeos presentes no óleo, a cromatografia de exclusão de alta eficiência foi empregada. Utilizou-se um cromatógrafo a líquido Waters 1515, com detector por índice de refração (Waters 2487) e colunas TSK Gel 2000 e 1000 acopladas em série. A fase móvel corresponde ao tetrahidrofurano (THF), a uma vazão de  $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e temperatura das colunas ajustadas a  $40^\circ\text{C}$ . Cerca de 10mg de amostra foram dissolvidas em 1mL de THF e analisadas por 26min.

### 3.8.8 Determinação do ponto de fluidez e ponto de névoa (PP e CP)

As análises de desempenho dos aditivos como redutores dos pontos de fluidez e névoa foram realizadas em analisador automático, segundo a norma ASTM D7683 para CP e para o PP segundo a norma ASTM D6749. Os ensaios foram realizados nas amostras de éster metílico e etílico de soja, éster metílico de palma, éster metílico de sebo, assim como em misturas biodiesel-diesel B5 e B20, usando óleo diesel interior fornecido pela REPAR/Petrobras em duplicata aditivadas nas concentrações de 1000, 500, 100, 50 e 25 ppm, no equipamento Mini-Pour/Cloud Point Tester – TANAKA, modelo MPC-102L (LEQUIPE/UFPR).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SÍNTESE DOS POLIÁCIDOS (MET)ACRÍLICOS

A metodologia escolhida para a síntese dos poliácidos visava à obtenção de produtos de baixa massa molar através da precipitação dos mesmos, no meio reacional, à medida que os polímeros são formados.

O solvente foi escolhido com o intuito de controlar a massa molar do polímero formado, de modo que o monômero ácido fosse solúvel e o polímero, insolúvel. Para este fim, a 2-butanona assim como propanona foram os solventes mais indicados. <sup>[38]</sup>

### 4.2 SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO METACRÍLICO) – PMAA

A Tabela 5 mostra os rendimentos e as condições experimentais estudadas para a formação do poli(ácido metacrílico).

TABELA 5: CONDIÇÕES E RENDIMENTOS DAS REAÇÕES DE SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO METACRÍLICO)

REAÇÃO	SOLVENTE	T (°C)	CONC. DO MR	$\Delta T$ (H)	RENDIMENTO
I	2- butanona	75	3 mol/L	0,25	53%
II	2- butanona	80	1 mol/L	3	48%
III	2- butanona	80	1 mol/L	17	90%
IV	Propanona	75	1 mol/L	4	39%
V	Propanona	75	1 mol/L	6	48%
VI	Propanona	80	1 mol/L	3	29%
VII	Propanona	80	1 mol/L	17	80%

Na condição de reação I, embora o rendimento tenha sido bom, o meio reacional muito concentrado fez com que as cadeias poliméricas saíssem de solução muito rapidamente provocando projeção do produto, sendo assim uma

condição reacional de difícil controle. A condição de reação III foi a que proporcionou o melhor rendimento (90%).

A formação do poli(ácido metacrílico) foi evidenciada principalmente pela aparência física do produto obtido, uma vez que o monômero é líquido e solúvel no solvente e o polímero é um sólido insolúvel. Ao final da reação foi observada a formação de um sólido branco no meio reacional que, após purificado e seco em estufa a vácuo deu origem a um sólido branco e fino.

A Figura 3 mostra como exemplo o espectro de FTIR do monômero ácido metacrílico e de uma das amostras do poli(ácido metacrílico), uma vez que todos os produtos poliméricos (PMAA), após purificação tiveram o mesmo perfil.

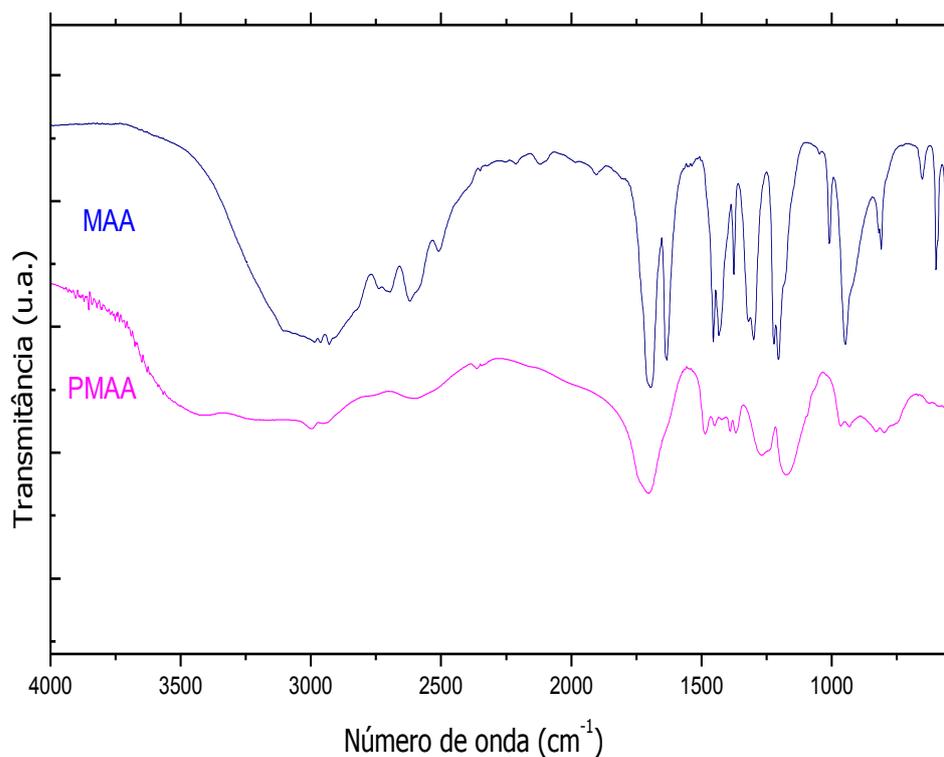


FIGURA 3: ESPECTRO DE FTIR DO ÁCIDO METACRÍLICO E DO PMAA, FILME LIQUIDO SOBRE CÉLULA DE ZnSe.

A formação do produto foi comprovada por FTIR, por comparação com os espectros dos produtos de partida, principalmente pelo desaparecimento da banda de C=C do monômero (1620-1630 cm<sup>-1</sup>).

As Figuras 4 e 5 mostram como exemplo os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de um dos PMAA obtidos, após a purificação do mesmo.

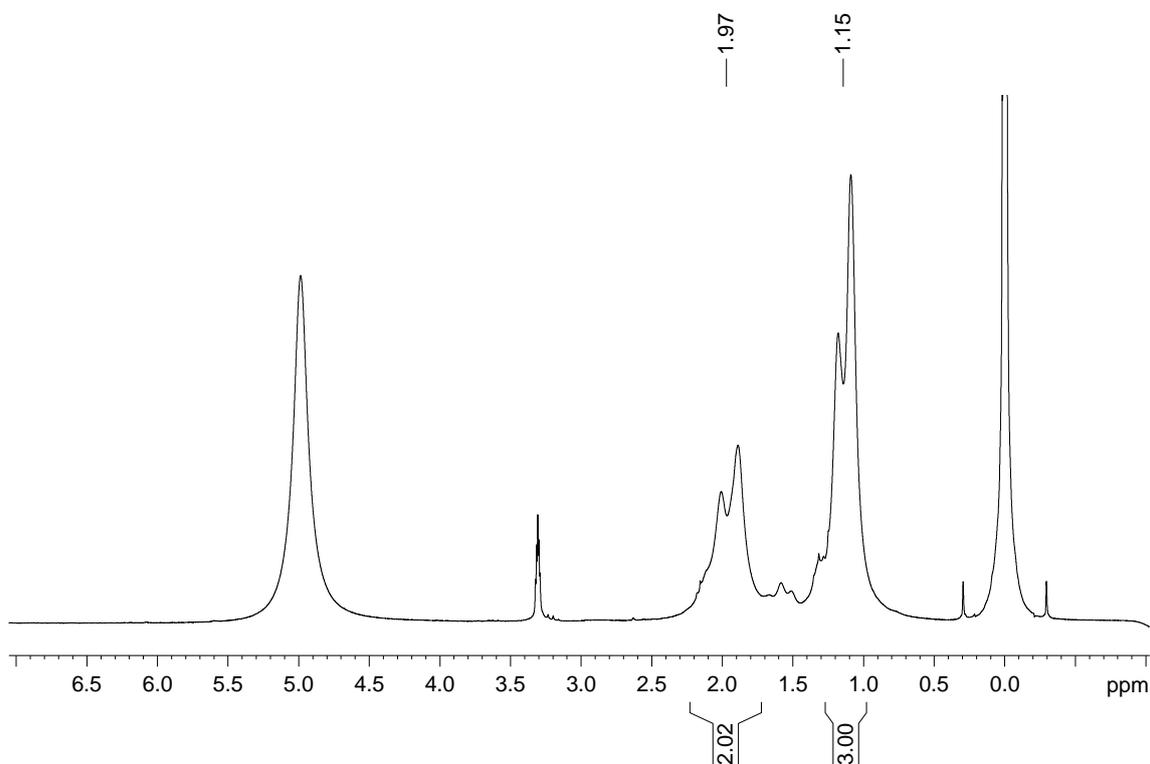


FIGURA 4: ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) DO POLI(ÁCIDO METACRÍLICO).

A formação do poli(ácido metacrílico) pode ser comprovada por RMN de  $^1\text{H}$ , onde há sinais de hidrogênios ( $-\text{CH}_2$ ) presentes no esqueleto polimérico em 1,97ppm integrando para dois hidrogênios e na região de 1,15ppm, integrando para três hidrogênios( $-\text{CH}_3$ ) sendo a metila presente no esqueleto polimérico, assim como a ausência de sinal de hidrogênios ligados a  $\text{Csp}^2$  na região de 6ppm presente nos monômeros, comprovam a formação e a pureza do poli(ácido metacrílico) PMAA.

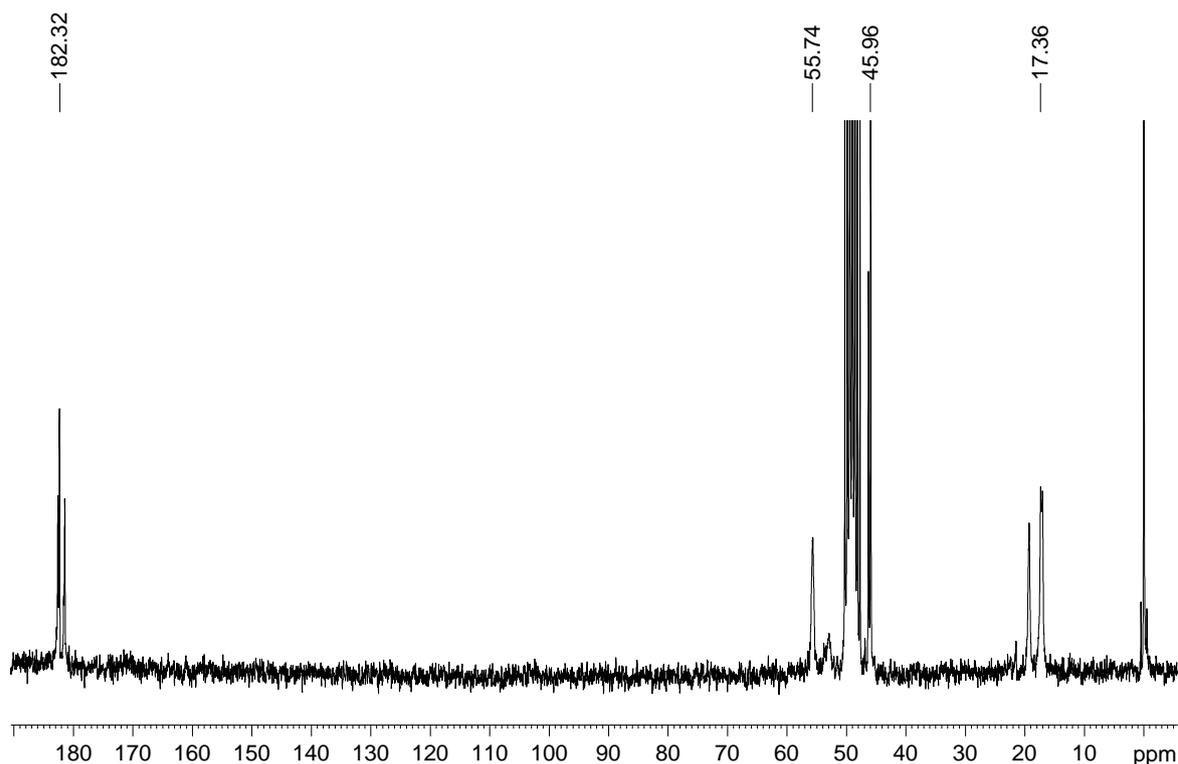
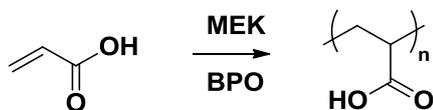


FIGURA 5: ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) DO POLI(ÁCIDO METACRÍLICO).

O RMN de  $^{13}\text{C}$  mostra a formação do produto polimérico assim como sua pureza, pela presença de sinais na região de 45,9ppm referentes aos carbonos metilênicos presentes no esqueleto polimérico, sinais em 55,4ppm referentes aos carbonos quaternários do esqueleto polimérico, sinais em 182,3ppm referentes à carbonila do poli(metacrilato de metila) PMAA e sinais em 17,3ppm referentes às metilas do esqueleto polimérico, assim como a ausência de sinais de carbono  $\text{Csp}^2$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) na região de 135ppm e 125ppm que estão presentes nos monômeros e ausentes no produto polimérico,

### 4.3 SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) – PAA



Com base nos resultados obtidos previamente na polimerização do MAA, os tempos de reação investigados para a síntese do PAA tiveram início em 17 horas, por ser tempo que originou o melhor rendimento. A Tabela 6 mostra as condições de reação da formação do poli(ácido acrílico), assim como os respectivos rendimentos obtidos nas determinadas concentrações, solventes e tempos de reações.

TABELA 6: CONDIÇÕES E RENDIMENTOS DAS REAÇÕES DE SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO ACRÍLICO).

REAÇÃO	SOLVENTE	T (°C)	$\Delta T$ (H)	RENDIMENTO
I	2- butanona	80	17	87%
II	2- butanona	75	20	79%
III	Propanona	75	24	82%
IV	Propanona	80	20	92%
V	Propanona	85	20	95%
VI	Propanona	75	24	96%

Para a síntese do poli(ácido acrílico) (PAA) os melhores rendimentos foram obtidos com o uso da propanona e a melhor condição de reação foi a VI, gerando 96% de rendimento, numa menor temperatura de reação embora tenha necessitado de uma maior quantidade de tempo. A formação do produto PAA foi evidenciada pela mudança de características físicas no produto, uma vez que o monômero ácido acrílico (AA) era solúvel e o produto poli(ácido acrílico) PAA se tornou insolúvel no solvente utilizado. O produto polimérico foi purificado através de precipitação e seco em estufa a vácuo, gerando resíduo sólido. O composto foi caracterizado através das análises de FTIR como mostrado na Figura 6.

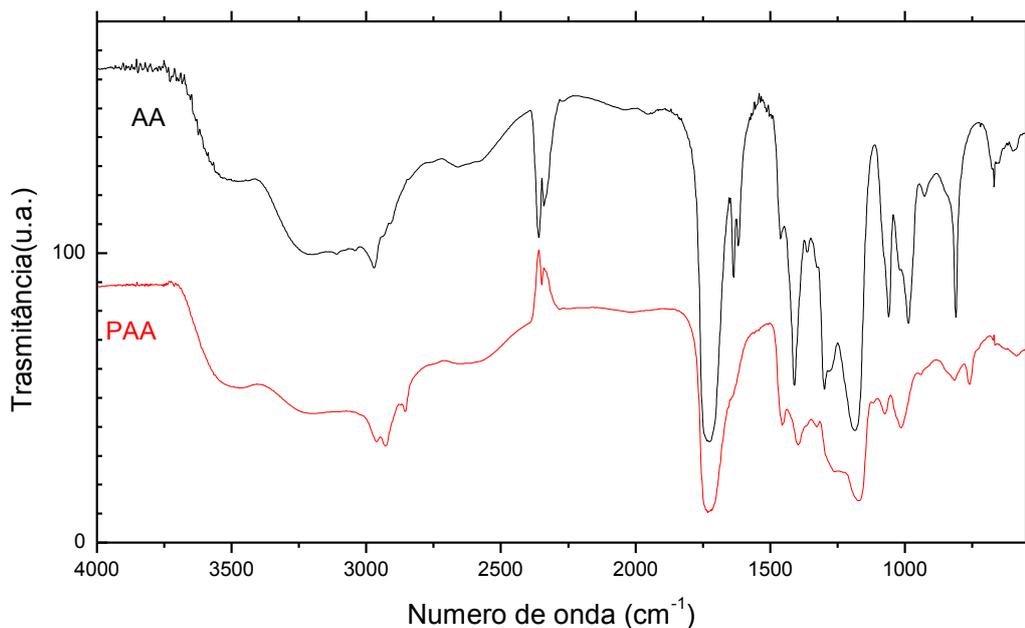
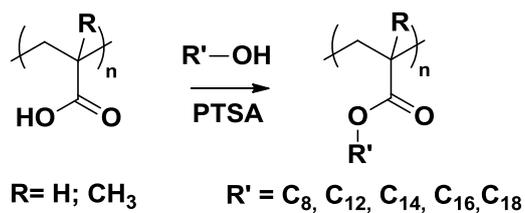


FIGURA 6: ESPECTROS DE FTIR DO ÁCIDO ACRÍLICO (AA) E POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) (PAA) FILME LÍQUIDO EM CÉLULA DE KBr.

A formação do poli(ácido acrílico) PAA, foi inicialmente comprovada por FTIR, quando o espectro foi comparado com o do produto de partida ácido acrílico (AA). Observou-se que houve polimerização devido ao desaparecimento do estiramento de C=C do monômero (1620-1630  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### 4 4 SÍNTESE DOS ÉSTERES POLIMÉRICOS

##### 4.4.1 Esterificação do poliácido utilizando o álcool como solvente



As reações de esterificação do poli(ácido metacrílico) (PMAA) não se mostraram satisfatórias, apesar das variáveis estudadas (tempo, quantidade molar de álcool) e das várias tentativas realizadas para cada variável estudada. Não foi detectada a formação do produto de esterificação, mostrando que a metila presente no esqueleto polimérico interferiu de maneira a dificultar a esterificação.

Realizar uma modificação química em polímeros é um processo bem mais difícil que em moléculas pequenas, uma vez que o tamanho das cadeias dos polímeros representa um impedimento estérico adicional que dificulta a modificação.

Normalmente é utilizada uma metodologia já conhecida para moléculas pequenas e tenta-se adaptar esta metodologia para as moléculas grandes. No caso desta reação específica de esterificação, pode-se afirmar que a presença da metila em cada unidade repetitiva da cadeia polimérica dificultou ainda mais a reação de esterificação, dificultando a aproximação do álcool para o ataque nucleofílico.

Já as reações que utilizaram poli(ácido acrílico) (PAA) como reagente de partida, apresentaram produtos de esterificação, embora tenham apresentado baixos rendimentos. As baixas temperaturas utilizadas nas reações, limitação esta promovida pelos álcoois utilizados também como solventes, podem ter ocasionado a não esterificação ou o baixo rendimento dos ésteres poliméricos.

Concluiu-se que o investimento nesta metodologia não estava gerando os resultados desejados. Optou-se então por investigar a utilização de um solvente inerte no meio reacional.

#### 4.4.2 Esterificação dos poliácidos utilizando tolueno como solvente

Diversas condições experimentais com diferentes proporções molares, temperaturas e tempos de reação variados, foram investigadas visando elevada recuperação de produto totalmente esterificado, ou seja, que produzissem resultados satisfatórios na esterificação dos poliácidos (met)acrílicos PMAA e PAA.

A Tabela 7 mostra as condições reacionais para a formação dos produtos homopoliméricos, onde foram investigadas diferentes concentrações molares de poliácido: álcool, temperatura e tempo de reação.

As reações de esterificação do poli(ácido metacrílico) PMAA foram dificultadas à medida que se aumentou o tamanho da cadeia de álcool utilizado na reação, necessitando de temperaturas mais elevadas, assim como maior quantidade de catalisador, em relação à esterificação utilizando o poli(ácido acrílico) PAA.

Na esterificação do poli(ácido metacrílico) PMAA utilizando álcoois com até 14 átomos de carbono, foi necessária a utilização de temperaturas mais elevadas e maiores tempos de reação, para a obtenção de bons rendimentos em produtos totalmente esterificados. A esterificação não foi observada quando se utilizou álcoois de 16 e 18 carbonos, mesmo com um excesso de álcool e temperaturas acima de 200°C.

Os ésteres poliméricos obtidos foram caracterizados por FITR, RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$ , DSC, TGA, DRX e GPC. A determinação do grau de esterificação dos ésteres poliméricos foi realizada por titulação ácido-base, verificando a total conversão dos grupos ácidos em grupos ésteres, de todos os produtos sintetizados.

TABELA 7: CONDIÇÕES REACIONAIS DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO PMAA E PAA.

PRODUTO DE PARTIDA	ÁLCOOL	POLIÁCIDO:ÁLCOOL*	T(°C)	$\Delta\text{T(H)}$
PAA	Octílico	1:7	135	19
PAA	Octílico	1:5	135	19
PAA	Dodecílico	1:3	135	24
PAA	Dodecílico	1:5	170	24
PAA	Dodecílico	1:6	135	24
PAA	Tetradecílico	1:3	200	16
PAA	Tetradecílico	1:5	180	48
PAA	Hexadecílico	1:5	200	24
PAA	Hexadecílico	1:5	200	44
PAA	Octadecílico	1:3	185	24
PMAA	Octílico	1:3	190	24
PMAA	Octílico	1:5	190	24

PMAA	Dodecílico	1:3	200	24
PMAA	Tetradecílico	1:3	200	16
PMAA	Tetradecílico	1:5	200	48
PMAA	Tetradecílico	1:5	200	24
PMAA	Hexadecílico	1:3	190	24
PMAA	Hexadecílico	1:3	210	24
PMAA	Hexadecílico	1:5	210	24
PMAA	Hexadecílico	1:6	210	24
PMAA	Octadecílico	1:3	200	24
PMAA	Octadecílico	1:5	200	24
PMAA	Octadecílico	1:6	200	24

Os espectros de FTIR dos poliacrilatos e polimetacrilatos apresentaram basicamente o mesmo perfil, com exceção das intensidades relativas dos sinais de C-H da cadeia hidrocarbônica pendente ( $3000$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$ ), que foram mais intensas nos produtos de cadeia hidrocarbônica mais longa, tomando como referência os sinais de carbonila de cada espectro.

Os espectros de FTIR dos ésteres poliméricos, quando comparados com os espectros dos reagentes de partida, mostraram também total esterificação dos poliácidos, principalmente devido ao desaparecimento dos sinais típicos das O-H das unidades de ácido (principalmente os da região de  $3600$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ ), e a modificação do perfil do sinal largo da carbonila de ácido carboxílico (centrado em  $1700\text{ cm}^{-1}$ ) mostrando agora os sinais típicos de carbonila de éster ( $1738\text{ cm}^{-1}$ ) e o aparecimento dos sinais de C-O-C de éster ( $1167\text{ cm}^{-1}$ ), como mostram as Figuras 7 e 8.

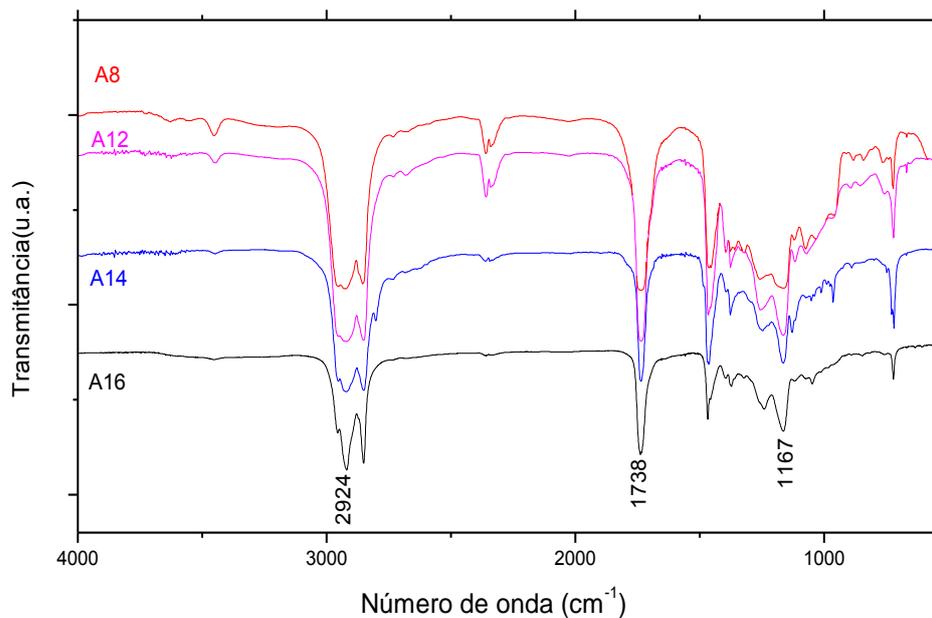


FIGURA 7: ESPECTROS DE FTIR DOS POLIACRILATOS EM FILME SÓLIDO SOB CÉLULA DE KBR.

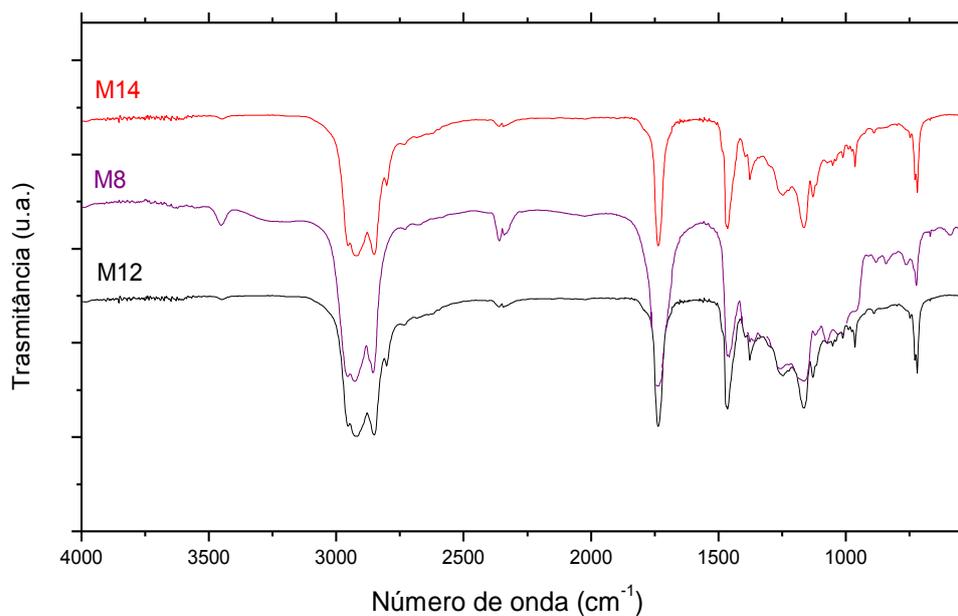


FIGURA 8: ESPECTROS DE FTIR DOS POLIMETACRILATOS EM FILME SÓLIDO SOB CÉLULA DE KBR.

Todos os ésteres poliméricos sintetizados foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (200 MHz) e carbono (50 MHz) em clorofórmio deuterado. Uma vez que o perfil dos espectros de RMN foi muito semelhante, as Figuras 9 e 10 mostram, como exemplo, os espectros do produto poli(metacrilato de tetradecila).

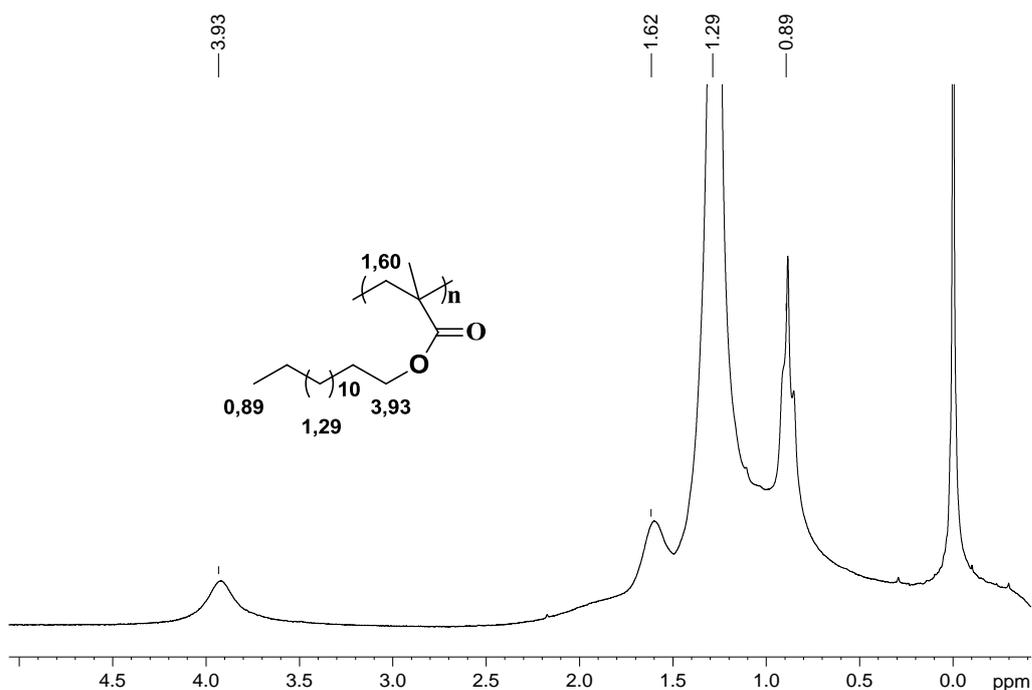


FIGURA 9: ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup>H (200 MHZ, CDCL<sub>3</sub>) DO POLI(METACRILATO DE TETRADECILA).

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H indicam produtos esterificados, uma vez que não há sinais de hidrogênios ligados a carbono  $\text{sp}^2$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) de monômeros (6ppm), mostram a presença de sinais característico de hidrogênio do carbono oximetilênico ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$ ) presente nos (met)acrilatos de alquila (3,93ppm), o sinal relativo aos metilenos do esqueleto polimérico (1,60ppm); sinais relativos aos grupos metilenos do grupamento alquila pendente na cadeia polimérica (1,29ppm) e sinais relativos aos grupos metilas (0,89ppm).

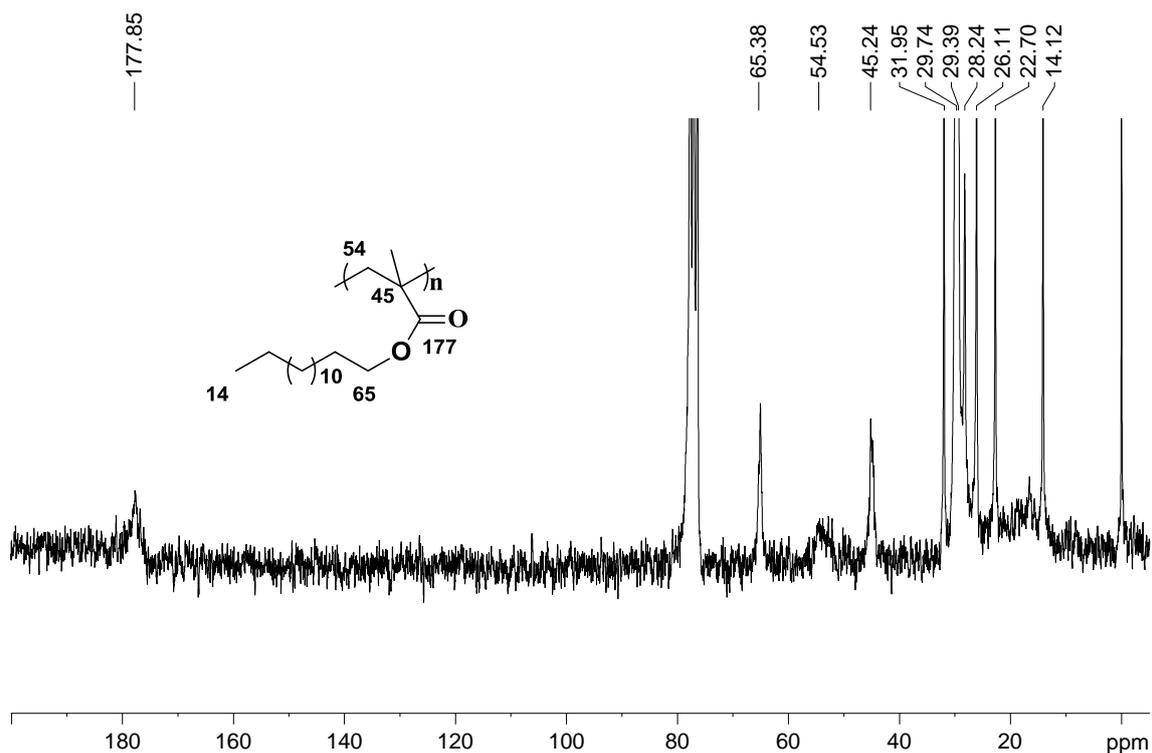


FIGURA 10: ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) DO POLI(METACRILATO DE TETRADECILA).

A Figura 10 mostra o espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  onde foi possível observar sinais de carbonila de éster (C=O 177,8ppm), carbono oximetilênico (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-R 65,3ppm), metilenos do esqueleto polimérico (-CH<sub>2</sub>- 45,2ppm), carbono quaternário do esqueleto polimérico (54,4ppm), sinais metilênicos do grupamento alquil pendente (de 22,7 a 32ppm) e o grupamento metila terminal (-CH<sub>3</sub> 14ppm).

#### 4.5 SÍNTESE DO MONÔMERO METACRÍLICO

Nesta etapa do projeto ainda não se tinha resultados de quais ésteres homopoliméricos resultariam em melhor desempenho quanto à aplicação como aditivo anticongelante, desta forma a síntese de monômeros metacrílicos (metacrilatos de octila, dodecila, tetradecila, hexadecila, octadecila) foram realizadas para acumulação de produto.

Dentre os homopolímeros sintetizados o que tivesse melhor desempenho frente à redução do ponto de fluidez dos diferentes óleos testados, o monômero equivalente seria escolhido para ser utilizado na reação de copolimerização com o ácido acrílico dando origem a um copolímero ácido que seria posteriormente esterificado para gerar o copolímero (met)acrílico de diferentes tamanhos de cadeia.

Os monômeros metacrílicos foram sintetizados baseados na metodologia descrita por César-Oliveira [2002] com algumas modificações na etapa de purificação. Diversas reações foram realizadas em busca de melhores rendimentos, utilizando silicato de magnésio ativado para a purificação dos monômeros. Deste modo foi possível obter rendimentos em torno de 90%.

As Figuras 11 e 12 mostram os espectros do metacrilato de metila (MMA), metacrilato de octila (OCTMA), metacrilato de dodecila (DODMA), metacrilato de tetradecila (TDMA), metacrilato de hexadecila (HDMA), metacrilato de octadecila (ODMA).

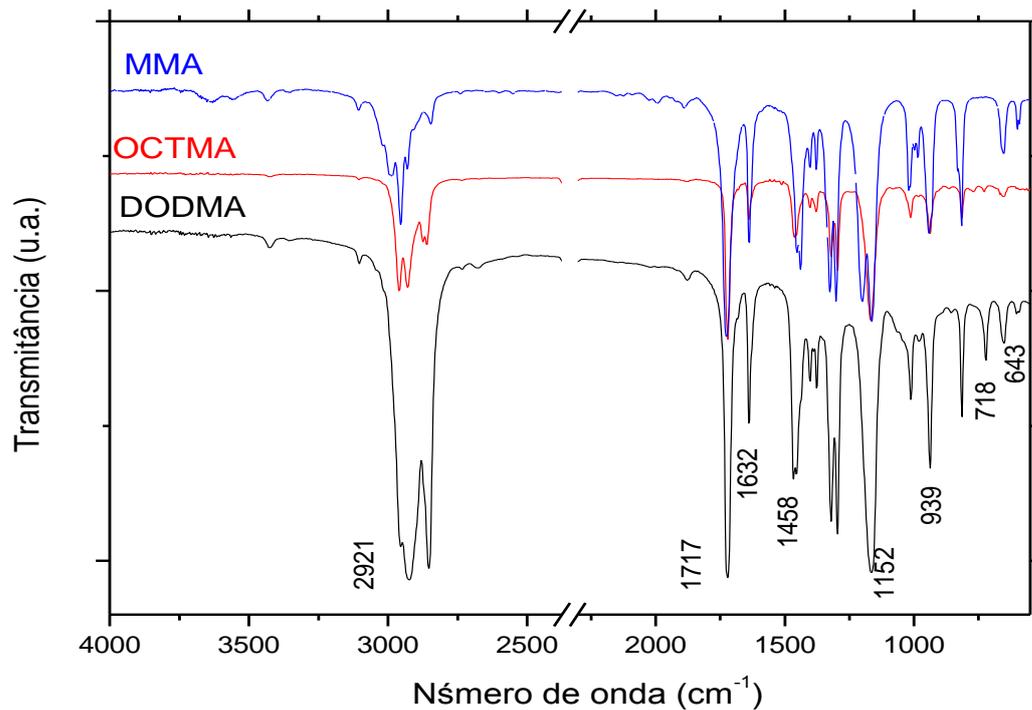


FIGURA 11: ESPECTROS DE FTIR DOS MONÔMEROS METACRILATO DE METILA (MMA), METACRILATO DE OCTILA (OCTMA) E METACRILATO DE DODECILA (DODMA)

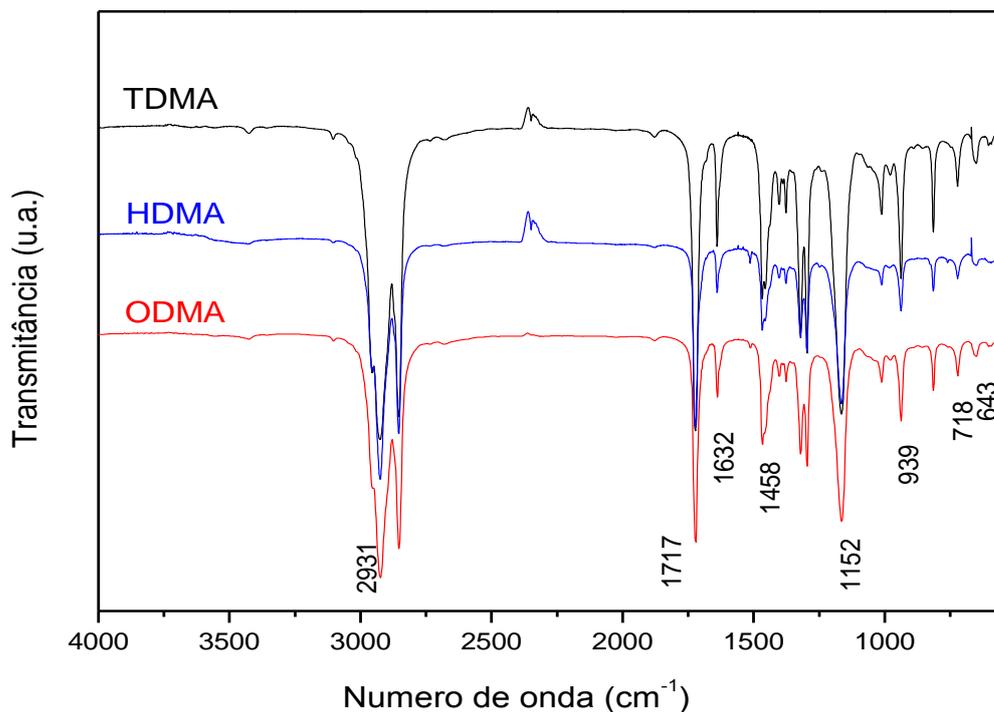


FIGURA 12: ESPECTROS DE FTIR DOS MONÔMEROS METACRILATO DE TETRADECILA (TDMA), METACRILATO DE HEXADECILA (HDMA), METACRILATO DE OCTADECILA (ODMA)

Através dos espectros de FTIR foi possível observar a formação dos produtos, onde os monômeros obtidos possuem estiramentos C-H mais intensos ( $2931\text{cm}^{-1}$ ) em relação ao produto de partida metacrilato de metila (MMA), ou seja à medida que aumenta o tamanho do grupamento alquila aumenta a intensidade do estiramento nessa região, tendo como referência interna a banda de carbonila, assim como a ausência banda típica de estiramento OH livre ( $3362\text{cm}^{-1}$ ), confirmando a pureza dos produtos .

Outras bandas podem ser observadas no FTIR que mostram a estiramento da carbonila de éster ( $1717\text{cm}^{-1}$ ), pico de estiramento de C=C ( $1632\text{cm}^{-1}$ ), vibração de dobramento pico largo e fraco de C-O-H ( $1458\text{cm}^{-1}$ ), vibrações de estiramentos C-O com ligações simples ( $1152\text{cm}^{-1}$ ), estiramento C-C ( $939\text{cm}^{-1}$ ), movimento de rocking associado com quatro ou mais grupos  $\text{CH}_2$  em uma cadeia aberta denominado cadeia longa ( $718\text{cm}^{-1}$ ) e dobramento fora do plano =C-H ( $627\text{cm}^{-1}$ ).

A Figura 13 mostra como exemplo, o espectro do TDMA, onde é possível observar um duplo quarteto em 6,10ppm integrando para 1 hidrogênio, com acoplamento (J) de 0,96Hz e 1,93Hz; um duplo quarteto em 5,55ppm com acoplamento (J) de 1,58Hz e 1,67Hz, relativos aos hidrogênios  $\text{H}_1$  e  $\text{H}_2$ ; um tripleto integrando para 2 hidrogênios em 4,13ppm, relativo aos hidrogênios metilênicos  $\text{H}_4$  ligados ao oxigênio do grupo éster; na região de 1,67ppm um tripleto integrando para 2 hidrogênios  $\text{H}_5$ ; um singleto em 1,26ppm referentes aos hidrogênios metilênicos  $\text{H}_6$  e um tripleto em 0,87ppm referentes aos hidrogênios da metila do grupamento alquila ( $\text{H}_7$ ).

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) dos monômeros metacrílicos apresentaram basicamente o mesmo de multiplicidade dos sinais assim como dos deslocamentos químicos, com exceção das integrais referentes aos hidrogênios metilênicos dos diferentes monômeros.

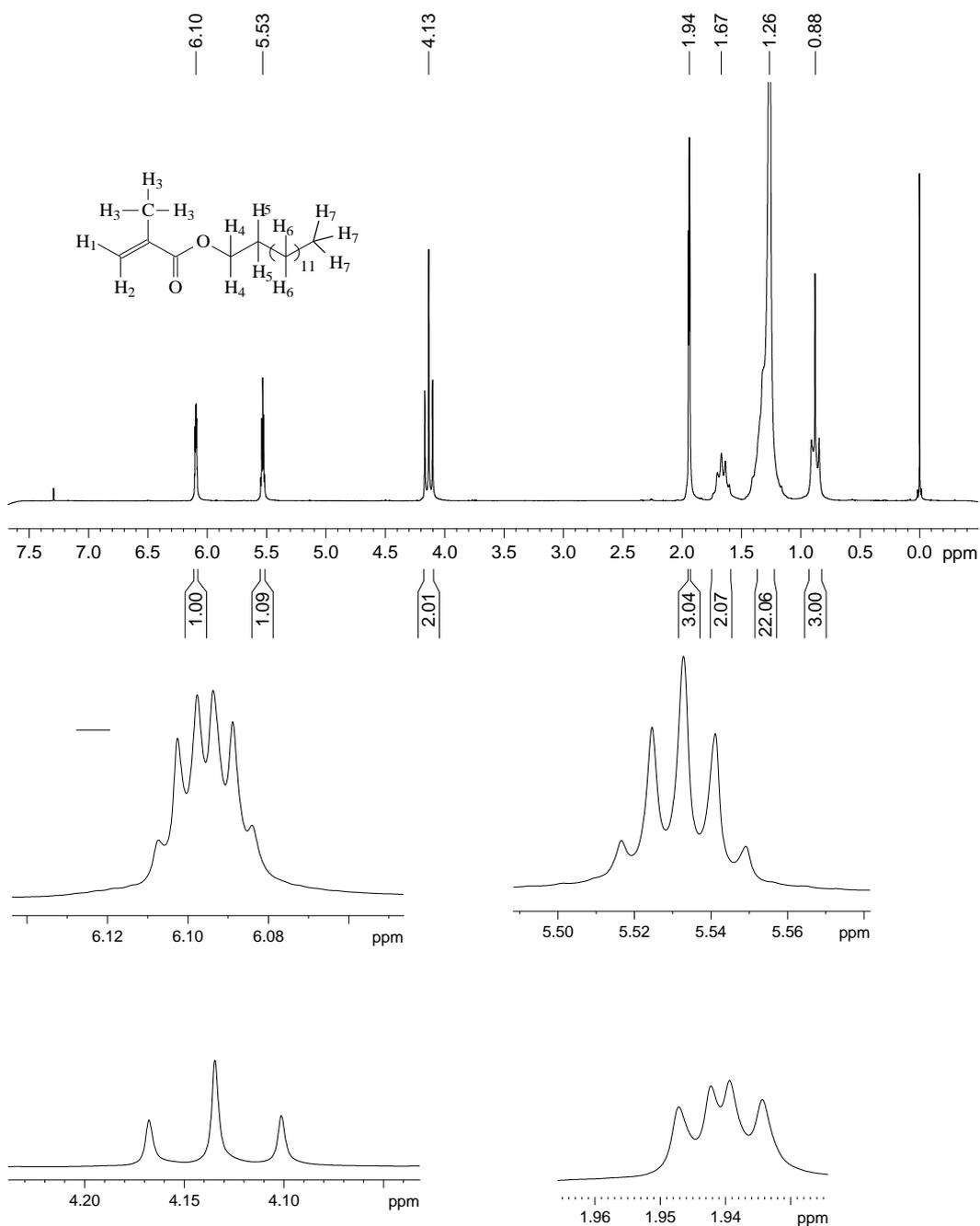
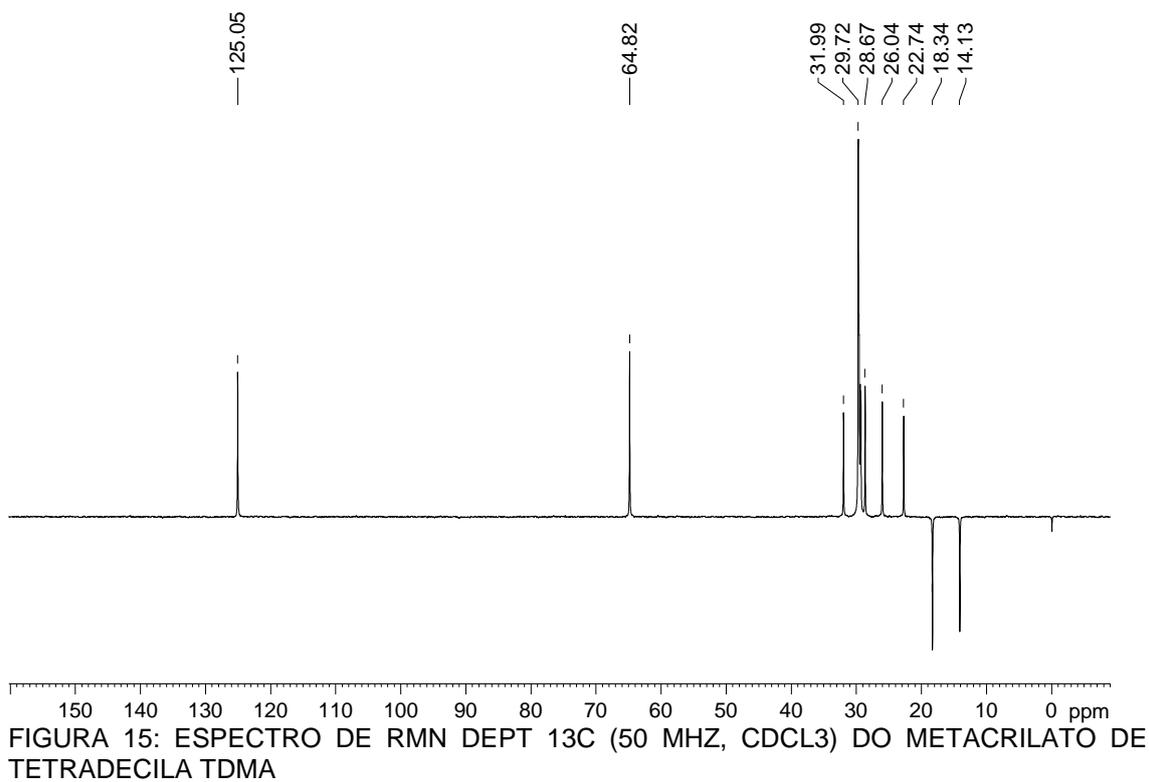
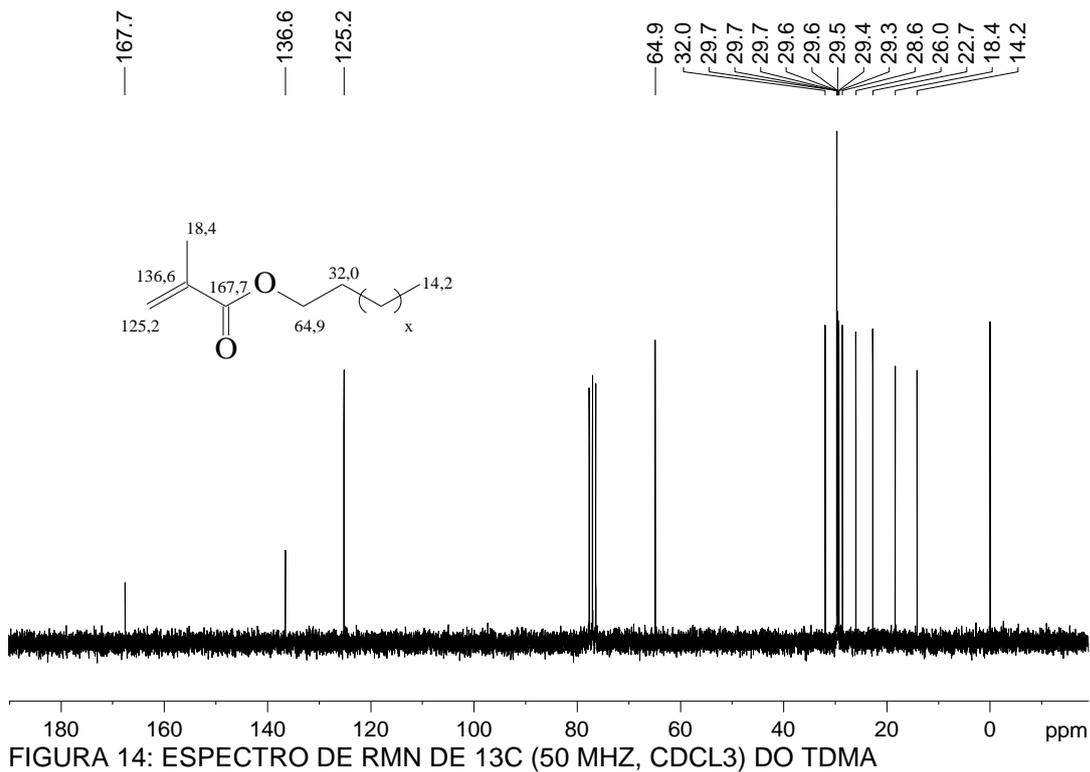


FIGURA 13: ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup>H EXPANDIDO (200 MHZ, CDCL<sub>3</sub>) DO METACRILATO DE TETRADECILA (TDMA).

Através da análise dos espectros de RMN de <sup>13</sup>C e DEPT 135 (Figuras 14 e 15) foi possível observar sinais de carbonila de éster C=O (167,7ppm), carbono oximetilênico O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-R (64,9ppm), carbonos metilênicos CH<sub>2</sub> do grupamento alquil (32,0 a 18,4ppm), sinais de carbono sp<sup>2</sup> da dupla terminal (136,6 e 125,2ppm), carbono metilênico da dupla (125,2ppm), sinal referente ao grupamento metila terminal (14,2ppm) .



## 4.6 SÍNTESE DE ADITIVOS (MET)ACRÍLICOS POR COPOLIMERIZAÇÃO.

### 4.6.1 Síntese do poli(ácido acrílico-co-metacrilato de tetradecila)

Ao atingir esta etapa do projeto, diversos polímeros inicialmente sintetizados já haviam sido avaliados com relação ao desempenho na redução dos pontos de névoa e fluidez de alguns óleos. O poli(metacrilato de tetradecila), dentre os homopolímeros metacrílicos sintetizados, foi o que promoveu a maior redução no ponto de fluidez do biodiesel metílico de soja, por este motivo foi o escolhido para ser copolimerizado com o ácido acrílico para posteriores reações de esterificação, utilizando a técnica de controle de massa molar, por este Trabalho desenvolvida.

As reações de copolimerização para a formação do poli(ácido acrílico-co-metacrilato de tetradecila) foram estudadas na proporção molar de 1:1 (AA:TDMA). As condições de reação utilizadas na síntese do copolímero de ácido acrílico e metacrilato de tetradecila denominado P(AA-TDMA)F foram as que geraram o produto com a maior solubilidade em tolueno e também o produto puro. A Tabela 8 mostra alguns produtos sintetizados e suas características de solubilidade, assim como as principais condições de reação.

TABELA 8: REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO-CO-METACRILATO DE TETRADECILA.

PRODUTO	CONC.DO MR	BPO*	SOLÚVEL	INSOLÚVEL	T(°C)
P(AA-TDMA)A	1 mol/L	1%	-----	THF, hexano, DCM acetona, etanol	65
P(AA-TDMA)B	1 mol/L	1%	-----	THF, hexano, DCM acetona, etanol	90
P(AA-TDMA)C	0,5mol/L	2%	Acetona	Água	65
P(AA-TDMA)D	0,75mol/L	2%	Acetona	Água	65
P(AA-TDMA)E	1mol/L	2%	-----	THF, DCM, hexano acetato de etila, acetona, etanol,	65
P(AA-TDMA)F	1mol/L	2%	Tolueno,clorofórmio Hexano1:1acetona	Água	75

\* porcentagem molar

A reação que gerou o produto P(AA-TDMA)F foi a que apresentou o melhor rendimento, assim como o melhor comportamento frente à solubilidade, por ser mais solúvel em maior parte dos solventes testados. Os produtos P(AA-TDMA)A, P(AA-TDMA)B, P(AA-TDMA)E, não foram solúveis nos solventes testados na Tabela 8.

Não foi possível realizar a determinação do índice de acidez para esse copolímero ácido e, conseqüentemente, não foi possível determinar o teor de UR ácidas/massa de amostra, que nos permitiria calcular a composição do copolímero. Isso se deu porque durante a titulação o polímero saía de solução, ocluindo polímero que ainda não havia reagido, dificultando assim a visualização da viragem e afetando a confiabilidade do método.

#### 4.6.2 Síntese do poli(acrilato de alquila-co-metacrilato de tetradecila)

Os copolímeros ácidos foram posteriormente esterificados utilizando-se álcoois de vários tamanhos de cadeia ( $C_8$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ) para a obtenção de variados ésteres alquílicos, a partir da mesma matriz polimérica. Os experimentos mais significativos podem ser vistos na Tabela 9, que mostra algumas reações utilizando alguns dos poli(ácido acrílico-co-metacrilato de tetradecila).

TABELA 9: ESTERIFICAÇÃO DO POLI(ÁCIDO ACRÍLICO-CO-METACRILATO DE ALQUILA).

PRODUTO PARTIDA	DE	ÁLCOOL	SOLVENTE	PRODUTO
P(AA-TDMA)B		Octílico	Xileno	M14 A8 (B1)
P(AA-TDMA)B		Octílico	Tolueno	M14 A8 (B2)
P(AA-TDMA) B		Dodecílico	Xileno	M14 A12 (B3)
P(AA-TDMA) E		Tetradecílico	Xileno	M14A14(E)
P(AA-TDMA)F		Octílico	Tolueno	M14A8
P(AA-TDMA)F		Dodecílico	Tolueno	M14 A12
P(AA-TDMA)F		Tetradecílico	Tolueno	M14 A14
P(AA-TDMA)F		Hexadecílico	Tolueno	M14A16
P(AA-TDMA)F		Octadecílico	Tolueno	M14A18

Foi observada a formação de produtos totalmente esterificados, tanto na utilização de xileno quanto de tolueno como solventes.

As reações de esterificação utilizando o P(AA-TDMA)F como produto de partida, geraram produtos totalmente esterificados o que pode ser comprovado por titulação ácido-base.

As Figuras 16 e 17 mostram os espectros de FTIR do copolímero ácido que deu origem aos ésteres copoliméricos: o poli(ácido acrílico-co-metacrilato de tetradecila) - M14AA, assim como os espectros de FTIR dos produtos: os copolímeros (met)acrílicos: poli(acrilato de octila-co-metacrilato de tetradecila) - M14A8; poli(acrilato de dodecila-co-metacrilato de tetradecila) - M14A12; poli(acrilato de tetradecila-co-metacrilato de tetradecila) - M14A14; poli(acrilato de hexadecila-co-metacrilato de tetradecila) - M14A16 e poli(acrilato de octadecila-co-metacrilato de tetradecila) - M14A18.

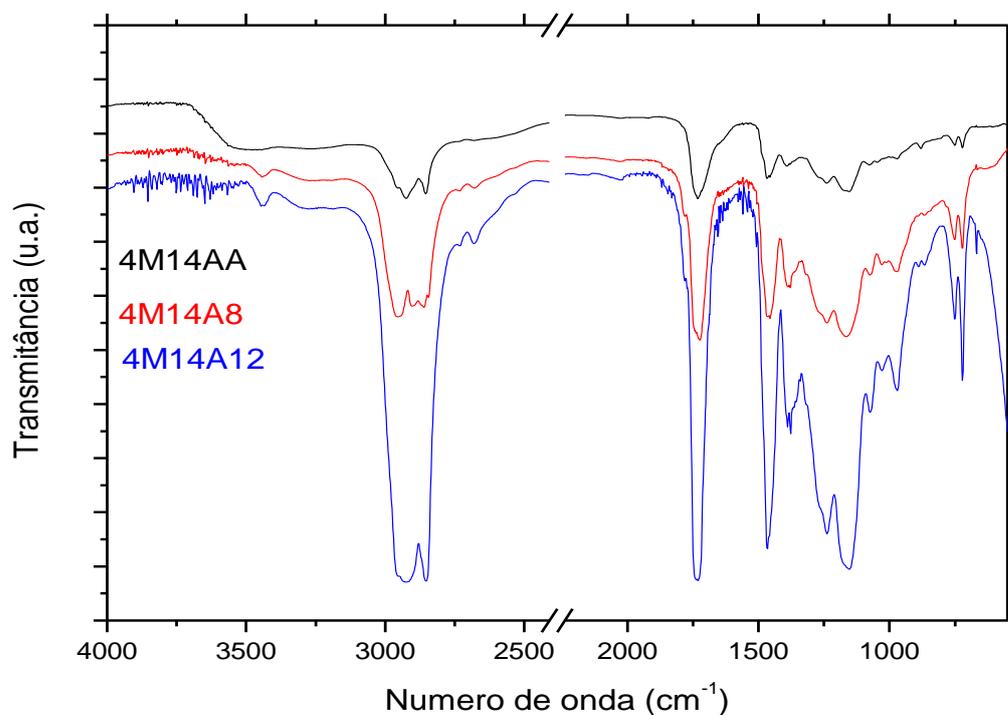


FIGURA 16: ESPECTROS DE FTIR DO METACRILATO DE TETRADECILA-CO-ÁCIDO ACRÍLICO (4M14AA), METACRILATO DE TETRADECILA-CO-ACRILATO DE OCTILA (4M14A8), METACRILATO DE TETRADECILA-CO-ACRILATO DE DODECILA (4M14A12) EM FILME SÓLIDO SOB CÉLULA DE KBR.

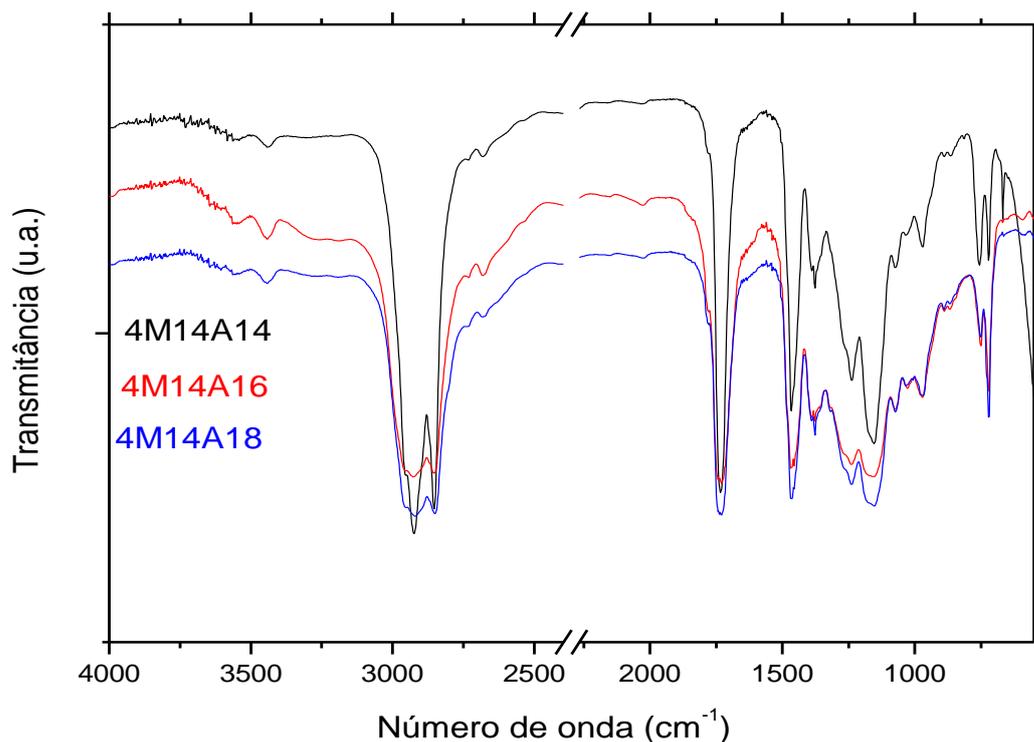


FIGURA 17: ESPECTROS DE FTIR DO METACRILATO DE TETRADECILA-CO-ACRILATO DE TETRADECILA (4M14A14), METACRILATO DE TETRADECILA-CO-ACRILATO DE HEXADECILA (4M14A16), METACRILATO DE TETRADECILA-CO-ACRILATO DE OCTADECILA (14A12) EM FILME SÓLIDO SOB CÉLULA DE KBR.

Foram realizadas análises por ressonância magnética nuclear de todos os copolímeros (met)acrílicos e, devido à semelhança entre eles, as Figuras 18, 19 e 20 mostram, como exemplos, os espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e DEPT 135 do poli(acrilato de dodecila-co-metacrilato de tetradecila) – 4M14A12.

A determinação da composição do copolímero utilizando RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  quantitativo, vem sendo estudada por Brar e colaboradores desde 1988. De acordo com KIM [2002] e Brar [2007], os hidrogênios do esqueleto polimérico nos acrilatos possuem um deslocamento em 2,64ppm, os hidrogênios referentes a metila do esqueleto polimérico em 1,11ppm, o que pode ser visto no poli(acrilato de dodecila-co-metacrilato de tetradecila). [39, 40]

Pela integração desses sinais pode-se concluir que a composição do copolímero é de 1:1 (acrilato:metacrilato), uma vez que o sinal em 2,64ppm integra pra 1 hidrogênio e o sinal em 1,11ppm integra para três hidrogênios,

mostrando que na composição da cadeia polimérica existe 1 hidrogênio acrilato para 3 hidrogênios da metila do metacrilato.

Através da análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 18) foi possível observar a formação do produto polimérico pelos deslocamentos químicos dos hidrogênios do metileno ligado ao carbono oximetilênico ( $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$  3,92ppm), os hidrogênios metilenos do esqueleto polimérico ( $-\text{CH}_2$  1,60ppm), assim como os hidrogênios metilenos dos grupamentos alquila pendentes ( $-\text{CH}_2$  1,28ppm) e os hidrogênios das metilas terminais ( $-\text{CH}_3$  0,89ppm).

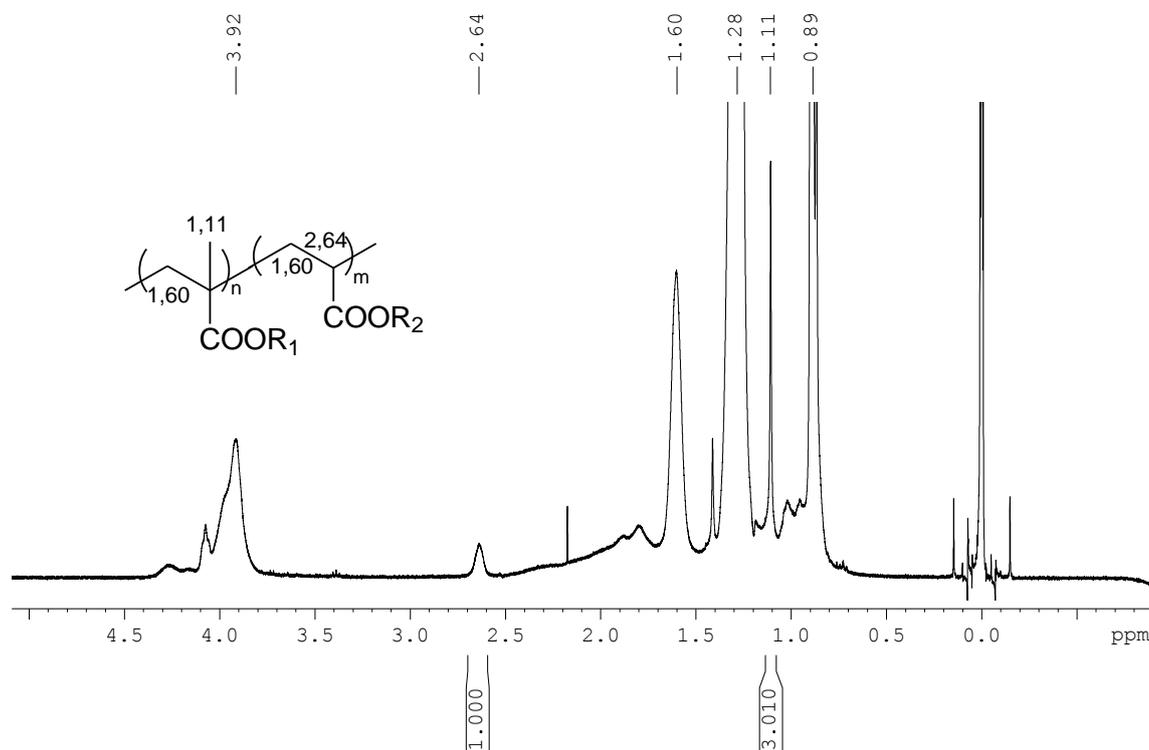


FIGURA 18: ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) DO POLI(ACRILATO DE DODECILA-CO-METACRILATO DE TETRADECILA) (4M14A12).

Através do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 19) quantitativo foi possível identificar dois deslocamentos na região de carboxila, o que reafirma que ocorreu a copolimerização, onde em 176,31ppm e 177,96ppm são sinais de carboxila de éster. Os sinais em 59,59ppm e 33,54ppm referentes aos metilenos ( $-\text{CH}_2-$ ) do esqueleto polimérico dos metacrilatos e acrilatos respectivamente, onde a integração confirma a proporção molar 1:1 (acrilato:metacrilato). Sendo assim, a composição do copolímero 4M14A12 é

de 1 mol de acrilato para cada mol de metacrilato, em média, nas cadeias poliméricas.

Este resultado foi observado em todos os copolímeros sintetizados, uma vez que foram realizadas análises por RMN de  $^{13}\text{C}$  quantitativo para cada um deles e avaliados da mesma maneira que o exemplo acima. Ou seja, após análise por RMN para a determinação da composição de todos os copolímeros sintetizados por modificação química do P(AA-TDMA), todos apresentaram composição 1:1. Isso se deve a um fracionamento durante a etapa de purificação, devido à semelhança entre a composição das cadeias frente à solubilidade na etapa de purificação, ou seja, obteve-se apenas a fração de polaridade correspondente à composição molar 1:1.

Os deslocamentos em 45,07ppm do carbono quaternário e em 31,30ppm do carbono terciário, presentes nos esqueletos poliméricos dos metacrilatos e acrilatos de alquila respectivamente, na proporção de 1:1, o que é confirmado por DEPT 135 (Figura 20), onde os sinais positivos são referentes aos  $\text{CH}_2$  e os negativos aos  $\text{CH}$  e  $\text{CH}_3$ .

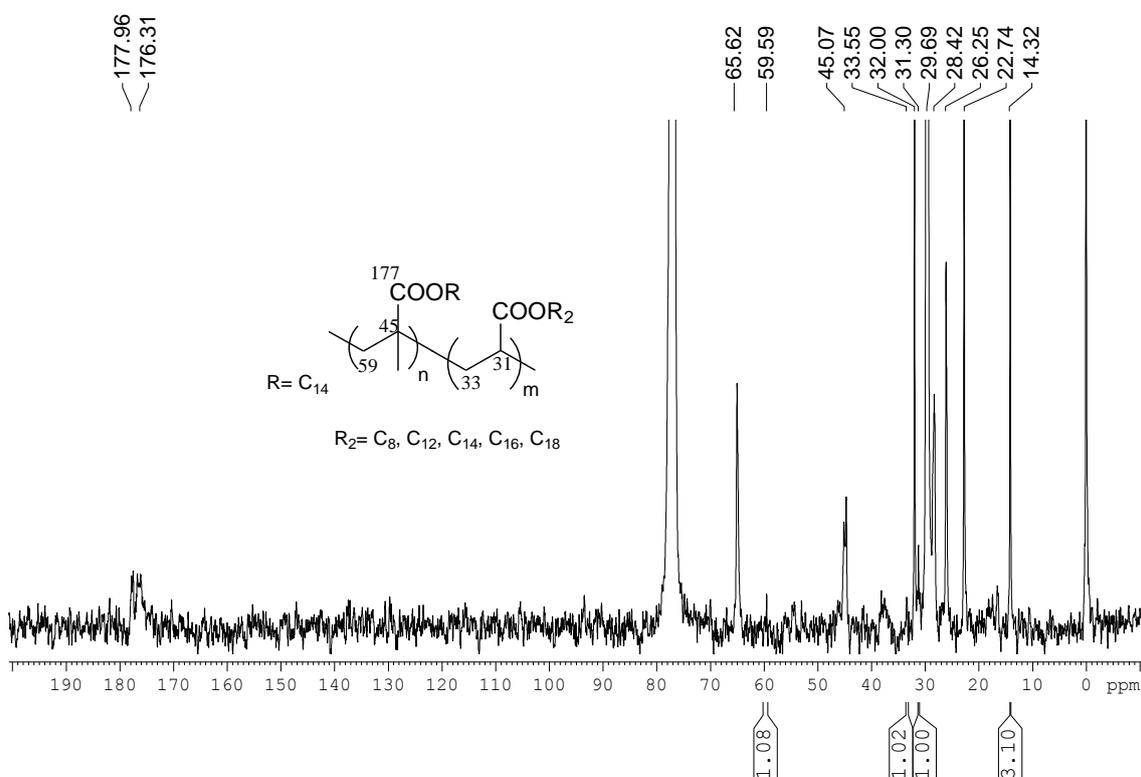


FIGURA 19: ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  QUANTITATIVO (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) DO POLI(ACRILATO DE DODECILA-CO-METACRILATO DE TETRADECILA) – 4M14A12.

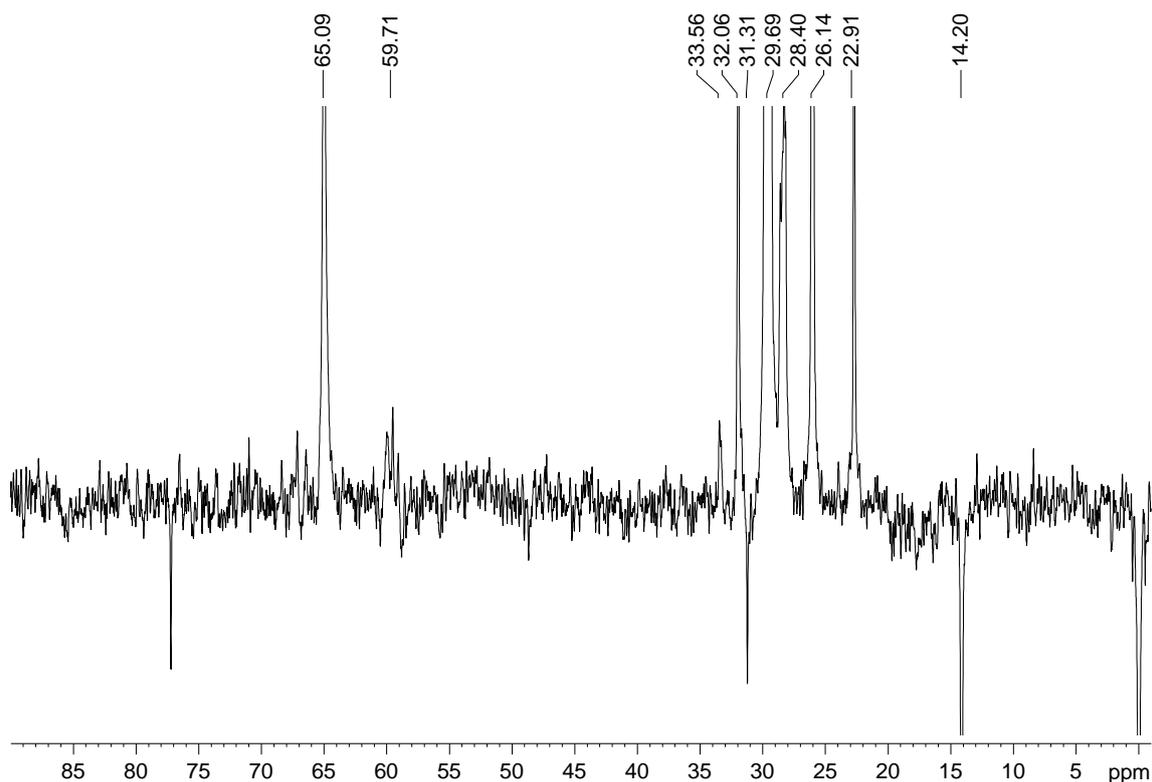


FIGURA 20: ESPECTRO DE DEPT 135 (50 MHZ, CDCL<sub>3</sub>) DO POLI(ACRILATO DE DODECILA-CO-METACRILATO DE TETRADECILA) – 4M14A12.

## 4.7 MÉTODOS COMPLEMENTARES DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.7.1. Cromatografia de permeação em gel - GPC

Todos os ésteres poliméricos, homo- e copoliméricos, foram analisados por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), usando THF como eluente.

Os valores de massa molar numérica média ( $\langle M_n \rangle$ ), massa molar ponderal média ( $\langle M_w \rangle$ ) e polidispersão foram determinados contra padrão de poliestireno monodisperso e estão apresentados na Tabela 10.

TABELA 10: RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS ÉSTERES POLIMÉRICOS POR GPC

ÉSTER POLIMÉRICO	$\langle M_n \rangle$	$\langle M_w \rangle$	POLIDISPERSÃO
A8	4260	4413	1,03
A12	4010	4180	1,04
A14	4402	4488	1,01

A16	4047	4212	1,04
A18	4155	4355	1,04
M8	3993	4136	1,03
M14	3880	4057	1,04
M14A8	3670	3892	1,06
M14A12	3833	4075	1,08
M14A14	3852	4138	1,07
M14A16	3720	4000	1,07
M14A18	3833	4075	1,08

---

A análise comparativa dos resultados apresentados na Tabela 10 mostra que as condições de reação utilizadas na esterificação dos poliácidos afetaram muito mais o rendimento e o balanço de custo do produto que a massa molar dos mesmos. Apesar dos rendimentos das reações de esterificação não terem sido muito elevados, acredita-se que a etapa de purificação auxiliou na obtenção dos produtos com as características desejadas, ou seja, polímeros totalmente esterificados e de baixa massa molar.

Além disso, os valores de polidispersão alcançados (entre 1,00 e 1,08) indicam polímeros praticamente monodispersos, o que dificilmente seria alcançado por polimerização dos (met)acrilatos de alquila estudados, via radicais, principalmente utilizando-se BPO como iniciador.

#### 4.7.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Através desta técnica é possível determinar as alterações que o aquecimento pode provocar na estrutura dos polímeros, mostrando as faixas de temperatura em que começam a se decompor e as perdas de massa ocorridas com o aumento da temperatura. As Figuras 21, 22 e 23, mostram o TGA dos ésteres homopoliméricos e copoliméricos respectivamente.

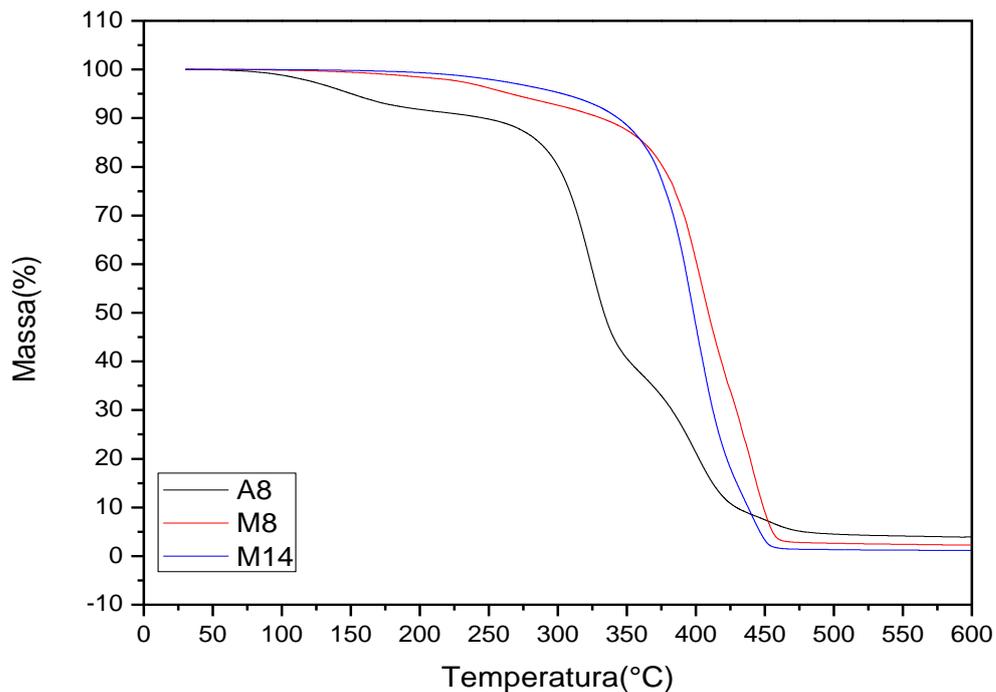


FIGURA 21: CURVAS DE TGA DO POLI(ACRILATO DE OCTILA) – A8, POLI(METACRILATO DE OCTILA) – M8 E POLI(METACRILATO DE TETRADECILA) – M14.

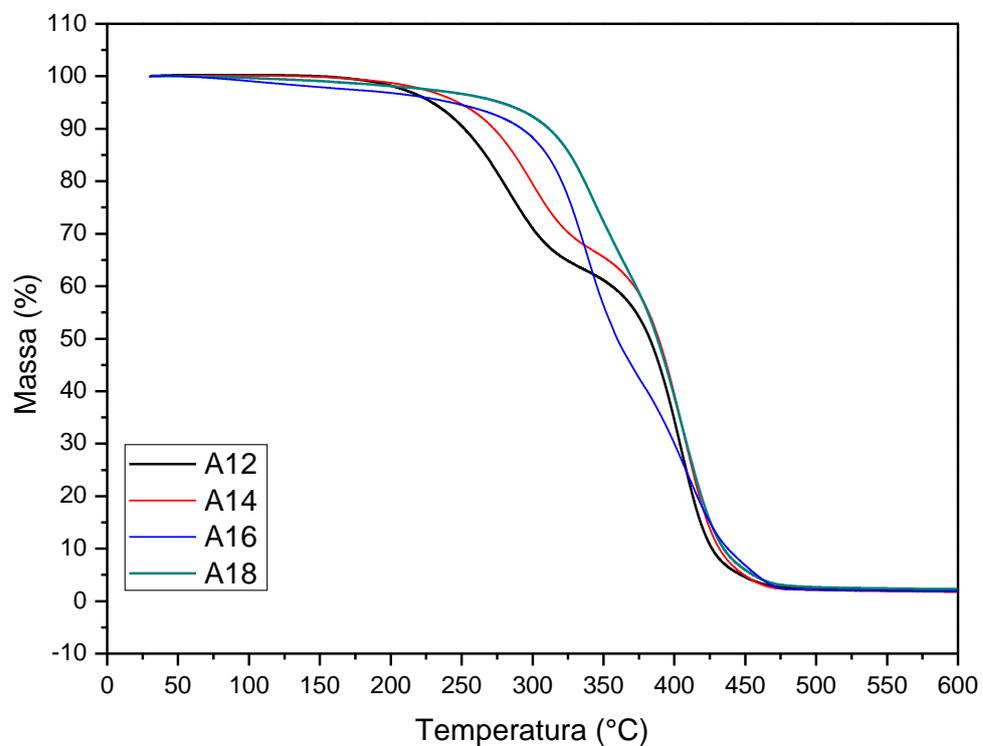


FIGURA 22: CURVAS DE TGA DOS POLI(ACRILATO DE DODECILA) – A12, POLI(ACRILATO DE TETRADECILA) – A14, POLI(ACRILATO DE HEXADECILA) – A16 E POLI(ACRILATO DE OCTADECILA) – A18.

A TGA é um dos métodos mais eficientes para a determinação de voláteis em materiais poliméricos e de umidade, perdas de massa gradativas próximas a 100°C, vistas tanto nos homopolímeros quanto nos copolímeros.

As curvas de TGA para os homopolímeros (Figuras 22), mostram que o comportamento dos acrilatos é bem diferente dos metacrilatos, uma vez que os poli(metacrilatos) são mais resistentes termicamente que os acrilatos, a resistência térmica dos copolímeros é bem superior à de cada homopolímero separadamente.

Ao atingir 300°C, os polimetacrilatos e os copolímeros perderam menos de 10% das massas enquanto a perda observada para os poli(acrilatos) é bem superior. Os poli(acrilatos) de cadeia maior (A16 e A18) se mostraram termicamente mais estáveis que os poli(acrilatos) menores (A8, A12 e A14).

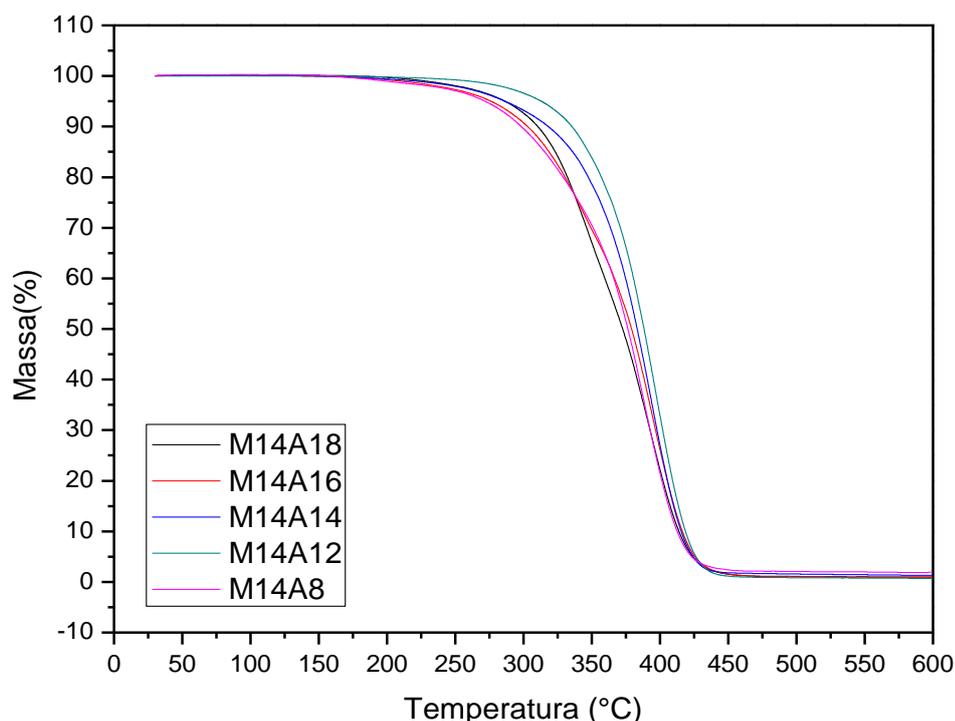


FIGURA 23: CURVAS DE TGA DOS COPOLÍMEROS (MET)ACRÍLICOS.

As características mais evidentes, apresentadas nas curvas de TGA dos ésteres copoliméricos ( Figura 23), aparecem acima de 230°C, temperatura do início da decomposição da fração referente aos ésteres, que ocorre de forma constante, em todos os copolímeros, até 430°C.

#### 4.7.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os ésteres poliméricos foram analisados por Calorimetria exploratória diferencial (DSC), onde ocorre a variação da entalpia proveniente de mudanças físicas ou químicas, devido à variação programada de temperatura dando origem a um gráfico de fluxo de calor (mW) *versus* temperatura, de onde se pode obter informações como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ).

Quando o polímero é aquecido a energia cinética das moléculas aumenta, fazendo com que ocorram vibrações e rotações de pequena intensidade. Se a temperatura for aumentada continuamente, o material assume um estado conhecido como *borrachoso*, ou seja ocorre um aumento dos espaços intermoleculares sendo as primeiras movimentações da cadeia, fenômeno este conhecido como *temperatura de transição vítrea* ( $T_g$ ).

O termograma mostrado na Figura 24 mostra as mudanças físicas nos polímeros: poli(acrilato de dodecila) – A12, poli(acrilato de tetradecila) – A14, poli(metacrilato de tetradecila) – M14, poli(acrilato de dodecila-co-metacrilato de tetradecila) – M14A12, poli(acrilato de hexadecila-co-metacrilato de tetradecila) – M14A16.

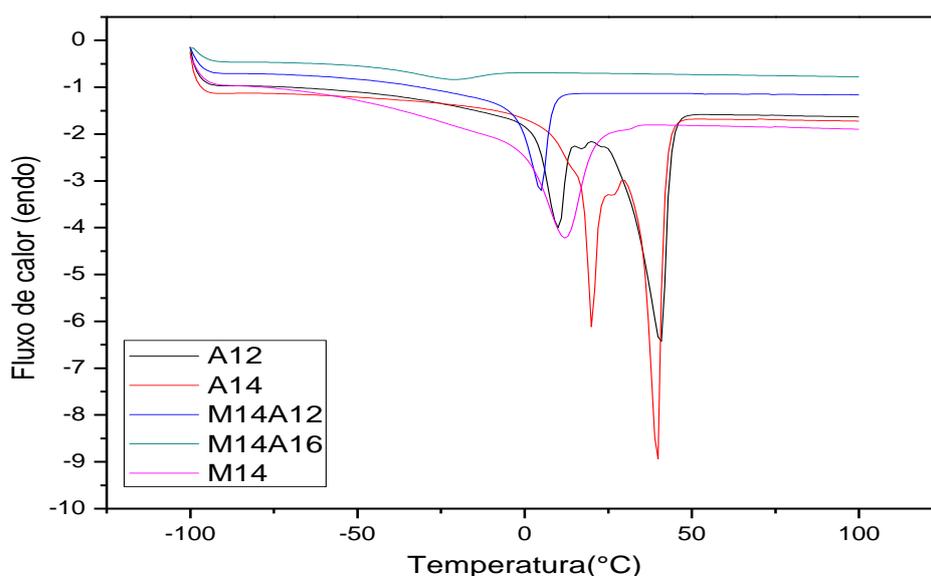


FIGURA 24: TERMOGRAMAS DOS ÉSTERES POLIMÉRICOS

Não foi possível a determinação da  $T_g$  uma vez que a mesma é influenciada pela estrutura química e pela mobilidade molecular. Como os ésteres poliméricos sintetizados possuem longos grupamentos pendentes a rotação molecular é dificultada e pode fazer com que a mobilidade das cadeias seja imperceptível.

A Tabela 11 mostra os valores de temperatura de fusão observadas nos termogramas. Foram observadas duas temperaturas de fusão para o A12 e A14, que podem ser atribuídas a pequenos resíduos de álcool da reação, que podem ser detectados pela sensibilidade do DSC.

TABELA 11: VALORES DA TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_M$ ) DOS ÉSTERES POLIMÉRICOS A12, A14, M14, M14A12 E M14A16

AMOSTRAS	$T_M$ (°C)
A12	9,2 e 40,4
A14	19,2 e 39,8
M14	11,3
M14A12	4,6
M14A16	21

O termograma mostrado na Figura 25, mostra as mudanças físicas no polímero poli(acrilato de dodecila-co-metacrilato de tetradecila) – M14A12.

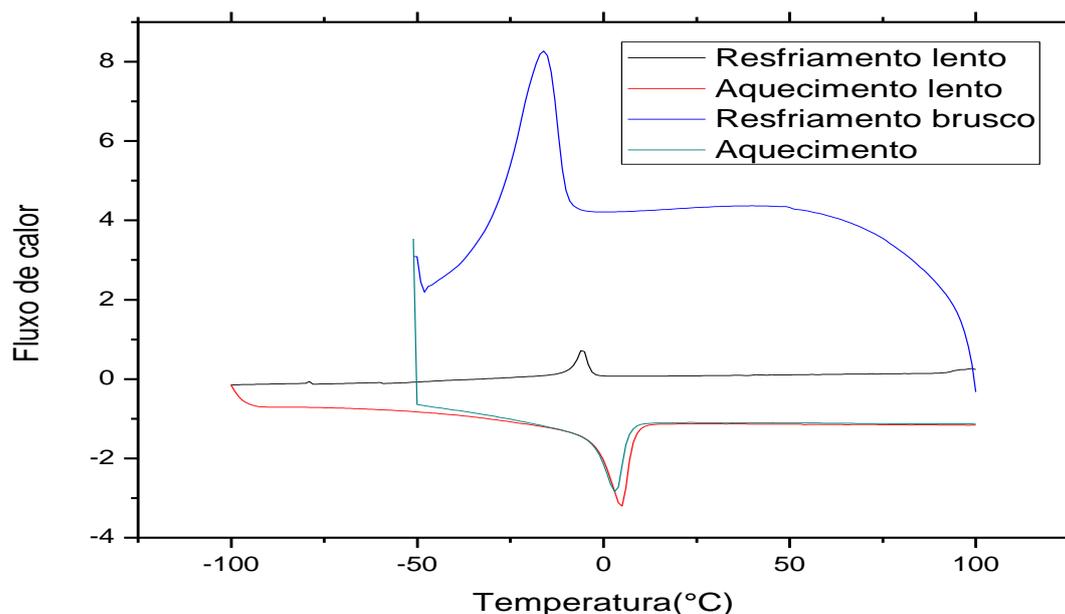


FIGURA 25: TERMOGRAMA DO ÉSTER POLIMÉRICO M14A12, NAS DIFERENTES CURVAS DE AQUECIMENTO.

A Figura 25 mostra o termograma nas diferentes variações de temperatura, pode se observar que nessa faixa de temperatura não há degradação do éster e que independente da programação de temperatura realizada (aquecimento ou resfriamento) a molécula tem o mesmo comportamento.

#### 4.7.4 Difração de Raio X (XRD)

A difração de raio X, tem sido utilizada para estudar a estrutura de um polímero semicristalino, onde se obtém informações estruturais em três escalas de comprimentos (1nm, 10nm e 100nm) através do espalhamentos em diferentes ângulos.

A cristalinidade de um polímero semicristalino é determinada por meio da análise da intensidade da radiação espalhada. Um difratograma apresenta um halo amorfo, que é proporcional à fração mássica amorfa.

As Figuras 26, 27 e 28, mostram os difratogramas de raio X dos ésteres polimericos: poli(acrilato de dodecila) – A12, poli(metacrilato de tetradecila) – M14, poli(acrilato de dodecila-co-metacrilato de tetradecila) – M14A12.

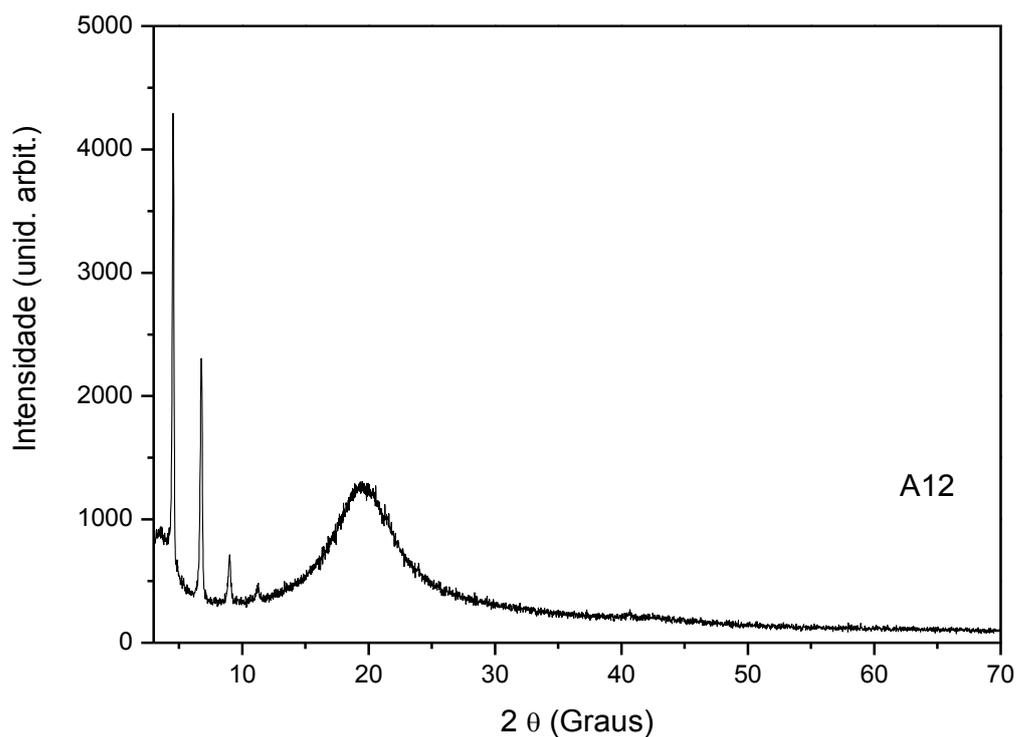


FIGURA 26: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O POLI(ACRILATO DE DODECILA)

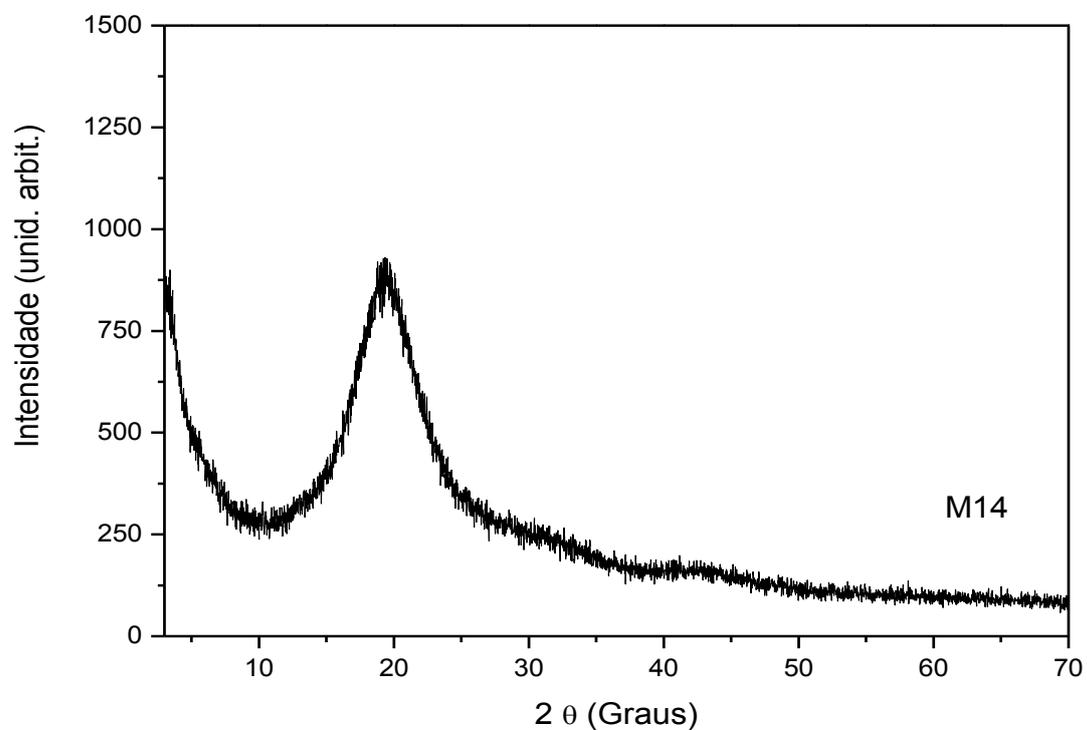


FIGURA 27: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O POLI(METACRILATO DE TETRADECILA).

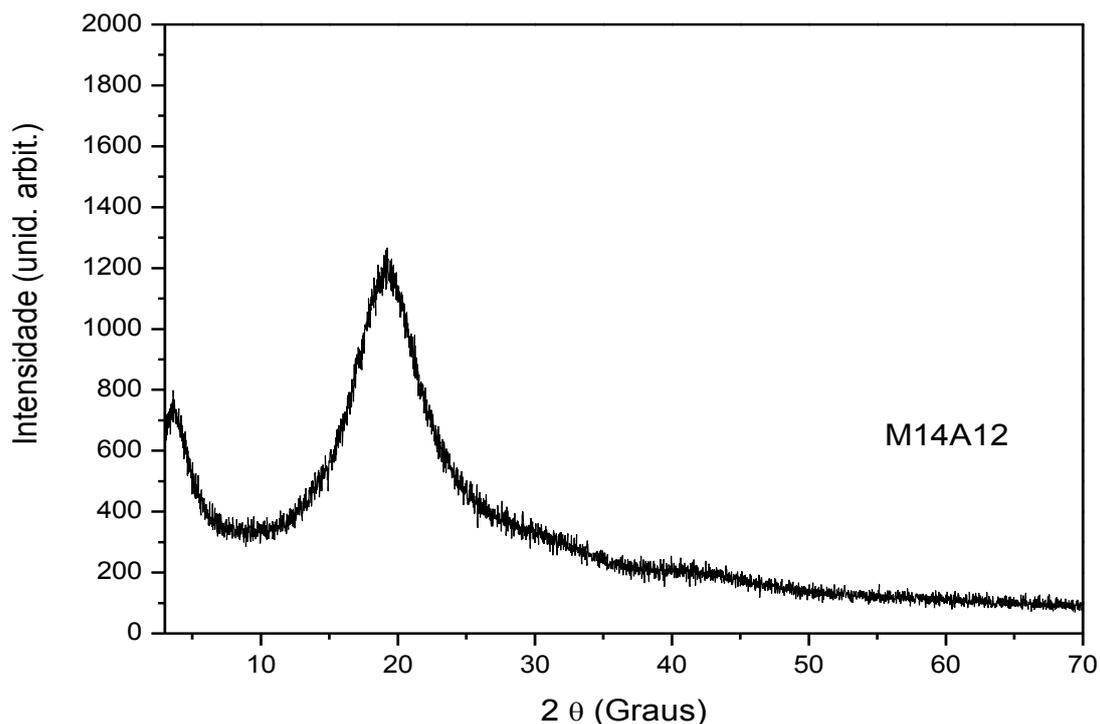


FIGURA 28: DIFRATOGRAMA DE RAIO X PARA O POLI(ACRILATO DE DODECILA-CO-METACRILATO DE TETRADECILA).

Em um polímero pode ter em sua estrutura fases amorfas (átomos dispostos de forma aleatória) e fases cristalinas (átomos dispostos em um padrão regular), onde a cristalinidade pode ser obtida por um grande ângulo de difração. As áreas dos picos mostram a quantidade de cada fase presente na amostra.

Os espectros mostram polímeros amorfos, uma vez que há um espalhamento não regular causado pela movimentação das cadeias, o homopolímero poli(acrilato de dodecila) - A12 - mostra picos de cristalinidade embora exista uma região amorfa.

#### 4.7.5 Caracterização do Biodiesel por GPC

Foram realizadas análises por GPC para determinar o teor de ésteres de alquila, presente nos ésteres utilizados neste Trabalho, que podem ser vistos na Tabela 12.

TABELA 12: ANÁLISE POR GPC DOS TRIGLICERÍDEOS PRESENTES NAS MISTURAS DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS DE SOJA E PALMA.

BIODIESEL B100	SIGLA	ÉSTER DE ALQUILA
Etílico de soja	EES3109	99%
Etílico de soja	EES2303	95%
Metílico de soja	EMS2608	99%
Metílico de soja	EMS2908	98%
Metílico de palma	EMPAGROP	98%

Os valores de GPC mostraram um alto grau de conversão dos triglicerídeos em ésteres de alquila.

#### 4.8 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO (CFPP)

O ponto de entupimento de filtro a frio (*Cold Filter Plugging Point* — CFPP) refere-se à temperatura na qual o combustível provoca o bloqueio no filtro devido à cristalização e gelificação dos componentes do combustível.

O ponto de entupimento varia de acordo com o teor de cadeias saturadas de um óleo, assim como o ponto de névoa e fluidez, ou seja, quanto maior a quantidade de moléculas saturadas maior será o ponto de entupimento.

Os aditivos sintetizados neste trabalho foram inicialmente avaliados com relação à capacidade de redução do ponto de névoa e de fluidez dos óleos estudados. Os aditivos que apresentaram os melhores resultados como redutores do ponto de fluidez foram escolhidos para a avaliação de seu desempenho como redutores do CFPP.

A Tabela 13 mostra os resultados deste estudo no biodiesel metílico e etílico de soja, no biodiesel metílico de palma e nas misturas B5 e B20 com petrodiesel.

TABELA 13: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP), PONTO DE NÉVOA (CP) E PONTO DE ENTUPIAMENTO DE FILTRO A FRIO (CFPP) NA PRESENÇA DOS ADITIVOS TESTADOS.

ADITIVO*	COMBUSTÍVEL	PP(°C)	CP(°C)	CFPP(°C)
M14	EES-B100	-12	-5	-7
M14	EMP-B100	13	14	10
M14	EMS-B100	-9	-5	-2
A14	EES-B5	-39	5	-3
A14	EMP-B5	-18	-3	-6
A14	EMS-B5	-38	5	-2
A14	EES-B20	-15	8	-3
A14	EMP-B20	-11	-5	-6
A14	EMS-B20	-24	6	-5
M14A16	EES-B5	-37	5	-1
M14A16	EMS-B5	-38	5	-3
M14A16	EES-B20	-36	5	-1
M14A16	EMS-B20	-35	4	-1
M14A12	EMP-B5	-34	-4	-10
M14A12	EMP-B20	-14	-7	-8

(\*) usado na concentração de 1000 ppm.

O M14A12 se mostrou um bom aditivo para as blends de biodiesel metílico de palma, pois no B5, o filtro foi obstruído apenas em  $-10^{\circ}\text{C}$  e, com relação ao ponto de fluidez, a amostra para de fluir em  $-34^{\circ}\text{C}$ . Sendo assim, alguns dos aditivos anticongelantes sintetizados neste Trabalho podem ser considerados melhoradores das propriedades de fluxo a frio dos diversos combustíveis testados.

#### 4.9 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) E PONTO DE NÉVOA (CP)

Todos os aditivos sintetizados foram avaliados, em duplicata, nas concentrações de 25, 50, 100, 500 e 1000 ppm. Nos gráficos a seguir constam as médias dos resultados obtidos, para o éster metílico de palma (EMP), éster

metílico de soja (EMS), éster etílico de soja (EES), e suas misturas com petrodiesel: B20 e B5.

#### 4.9.1 Éster Metílico de Palma – EMP

As Figuras 29-32 mostram respectivamente, os valores do ponto de fluidez (PP) e ponto de névoa (CP) para o éster metílico de palma B100 (EMP-B100), utilizando os copolímeros e homopolímeros, como modificadores de cristalização ou melhoradores de fluxo a frio.

Os aditivos copoliméricos, quando testados como melhoradores de fluxo a frio para o EMP-B100, não se mostraram satisfatórios, uma vez que a grande quantidade de saturações presentes neste tipo de óleo aumenta a interação das forças de Van Der Waals, aumentando assim seu ponto de fluidez. Os aditivos não foram capazes de interagir com as cadeias de maneira a dificultar esse empacotamento, mostrando a complexidade desse tipo de biocombustível, quando utilizado puro.

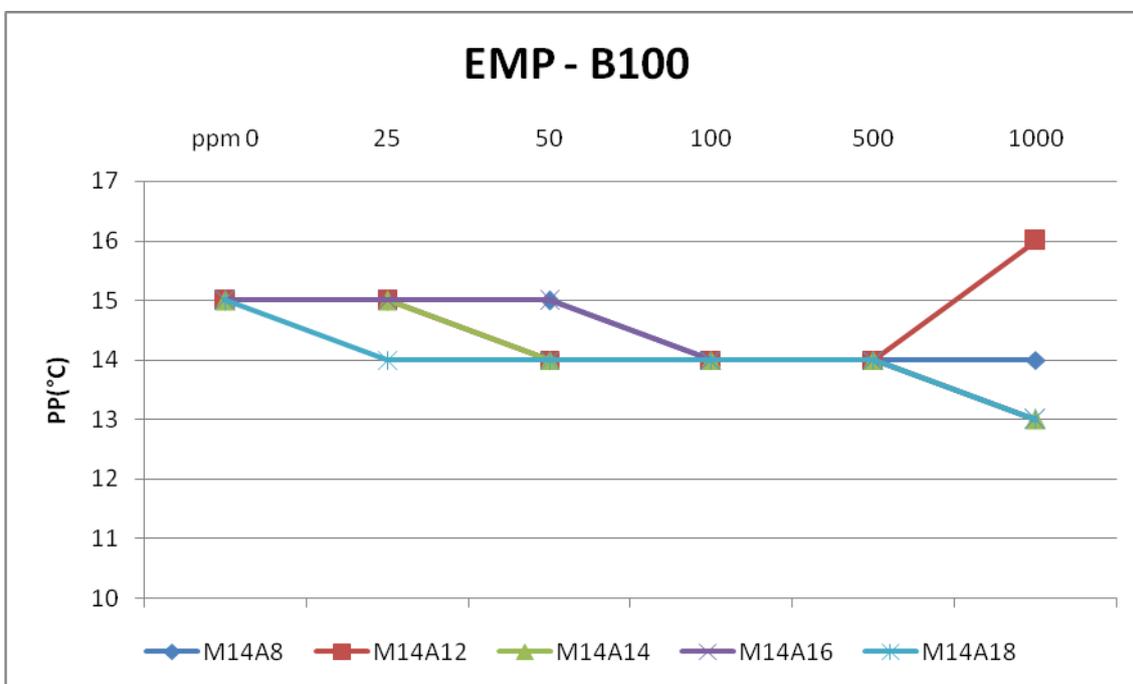


FIGURA 29: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP), PARA O ÉSTER METÍLICO DE PALMA ADITIVADO COM OS COPOLÍMEROS (MET)ACRÍLICOS.

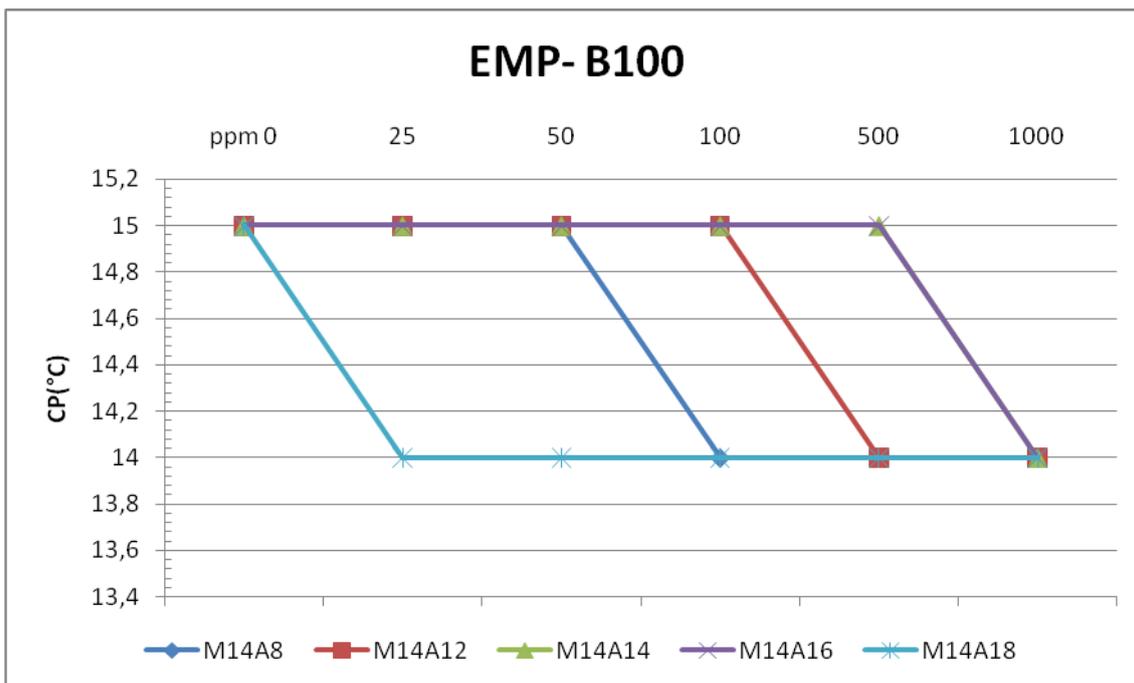


FIGURA 30: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA O ÉSTER METÍLICO DE PALMA ADITIVADO COM OS COPOLÍMEROS (MET)ACRÍLICOS.

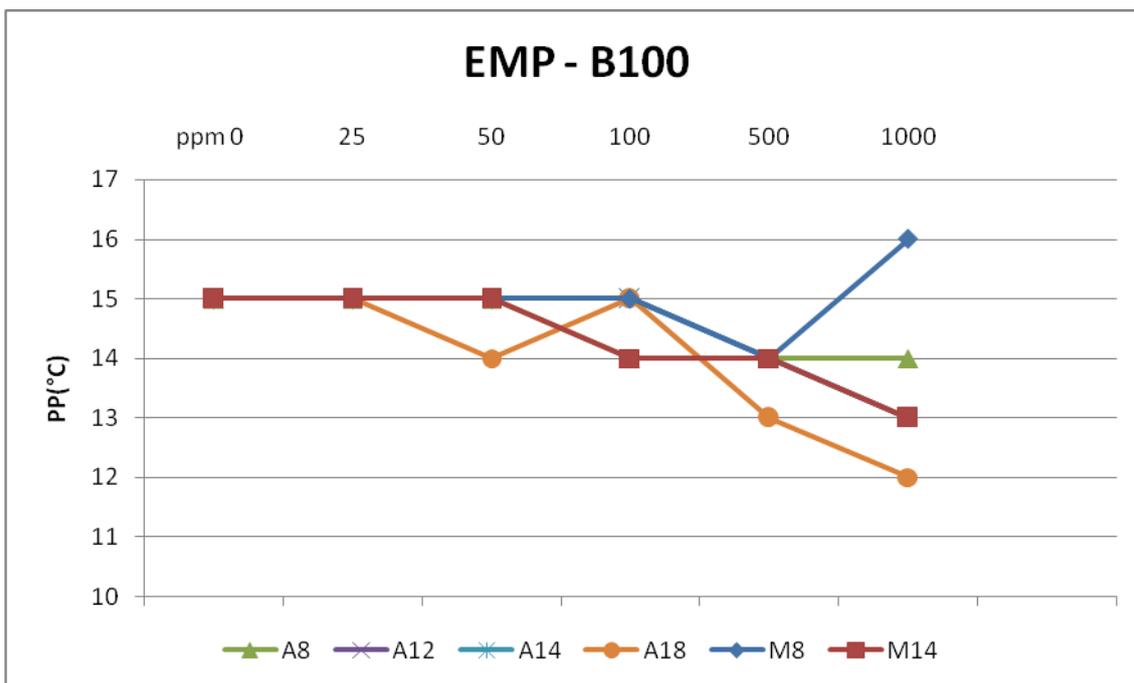


FIGURA 31: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA O ÉSTER METÍLICO DE PALMA EMP-B100 ADITIVADO COM OS HOMOPOLÍMEROS.

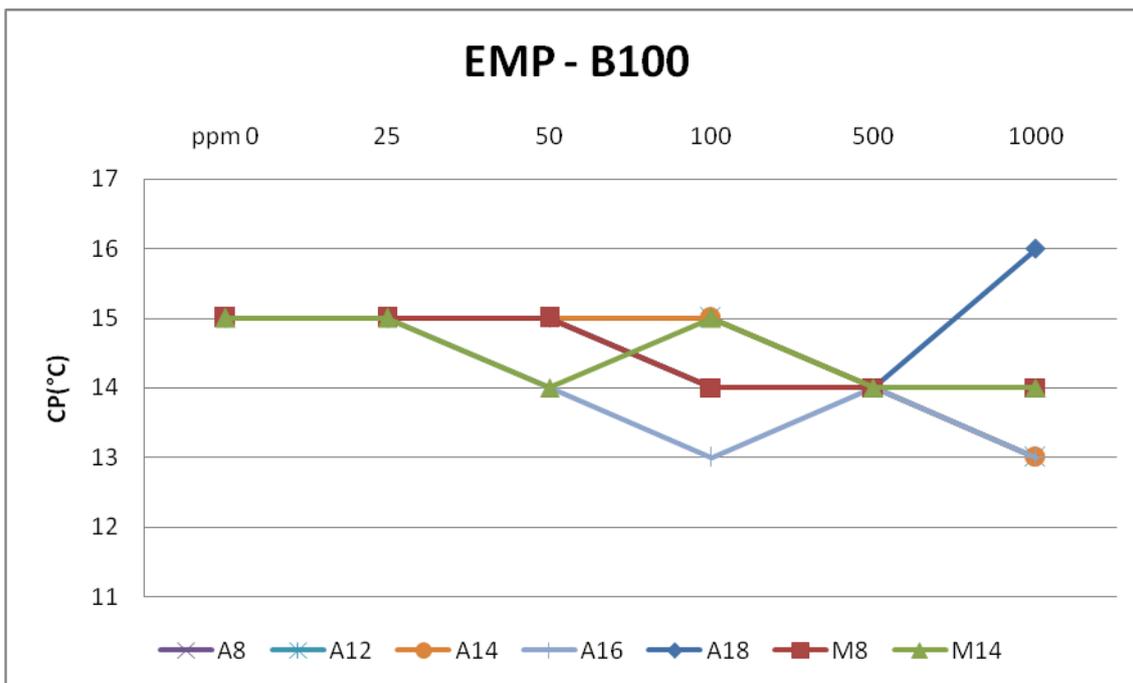


FIGURA 32: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA O ÉSTER METÍLICO DE PALMA ADITIVADO COM OS HOMOPOLÍMEROS.

✓ Éster Metílico de Palma B5

Os aditivos foram testados também na mistura éster metílico de palma 5% e 95% de óleo diesel - o EMP-B5. As Figuras 33 e 34 mostram a ação dos aditivos copoliméricos e as Figuras 35 e 36 mostram o desempenho dos homopolímeros como aditivos anticongelantes para a redução do ponto de fluidez e névoa para o EMP-B5.

A mistura do éster metílico de palma com o óleo diesel na concentração de 5%, já promove a redução do ponto de fluidez de 15°C para -9°C. O ponto de fluidez (PP) do óleo combustível sofre grande redução na presença de todos os copolímeros, principalmente a partir de 500ppm de aditivo. Todos os copolímeros testados mostraram um bom desempenho, no que se refere à redução do ponto de fluidez, com destaque para o M14A12, que reduziu para -34°C o ponto de fluidez. O aditivo M14A14 também promoveu uma redução acentuada para -32°C.

Em relação à redução no ponto de névoa os aditivos não promoveram grandes reduções sendo que o melhor foi o M14A18 que reduziu para  $-7^{\circ}\text{C}$  o CP do EMP-B5.

Os aditivos homopoliméricos quando utilizados para redução do ponto de fluidez (PP), promoveram reduções bastante significativas, o A12, A14 e M14, promoveram um abaixamento no PP para  $-22^{\circ}\text{C}$ ,  $-19^{\circ}\text{C}$  e  $-18^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Já para a redução no ponto de névoa o melhor foi o A14 reduzindo este valor para  $-7^{\circ}\text{C}$ .

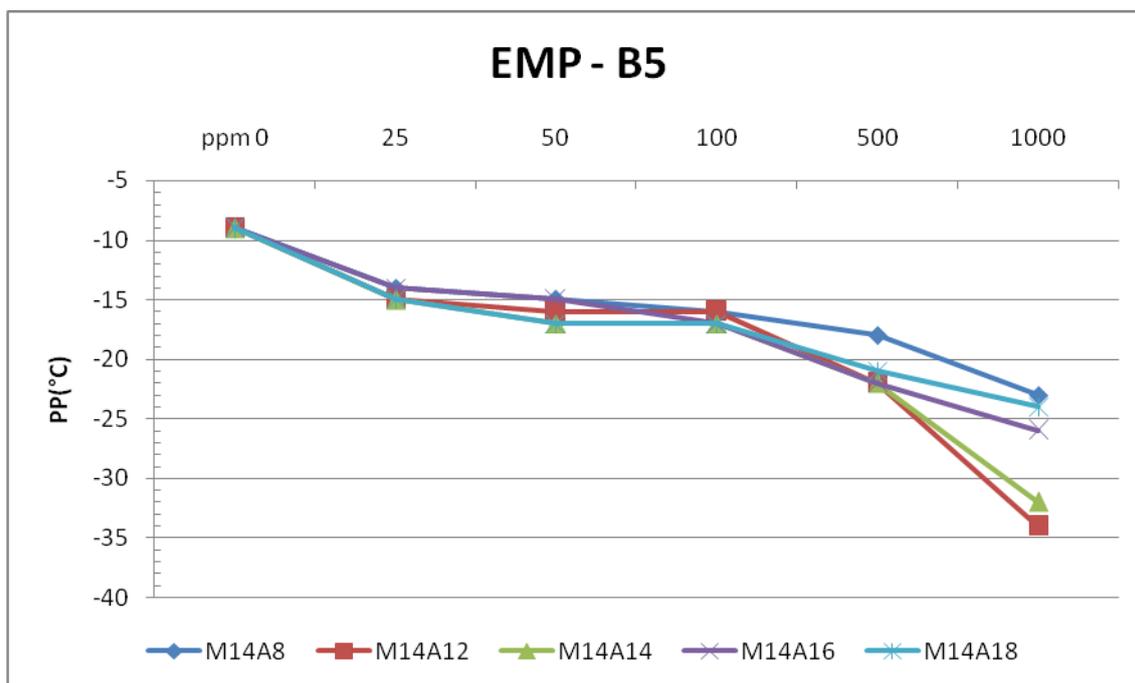


FIGURA 33: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMP-B5 ADITIVADA COM OS COPOLÍMEROS.

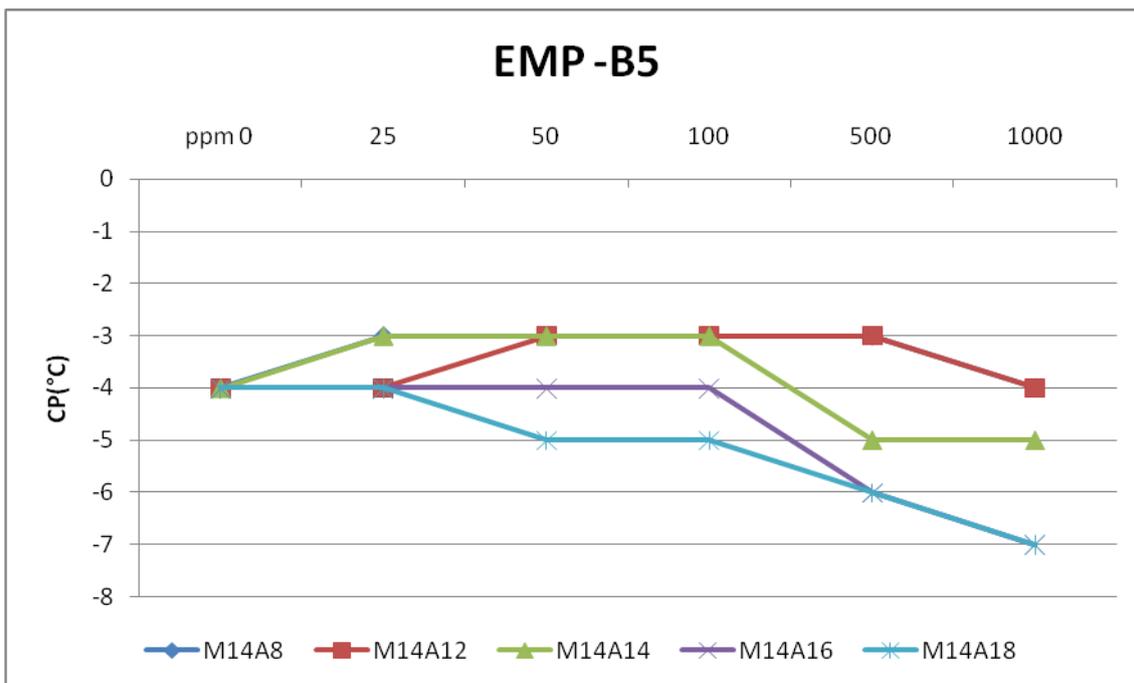


FIGURA 34: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMP-B5 ADITIVADA COM OS COPOLÍMEROS.

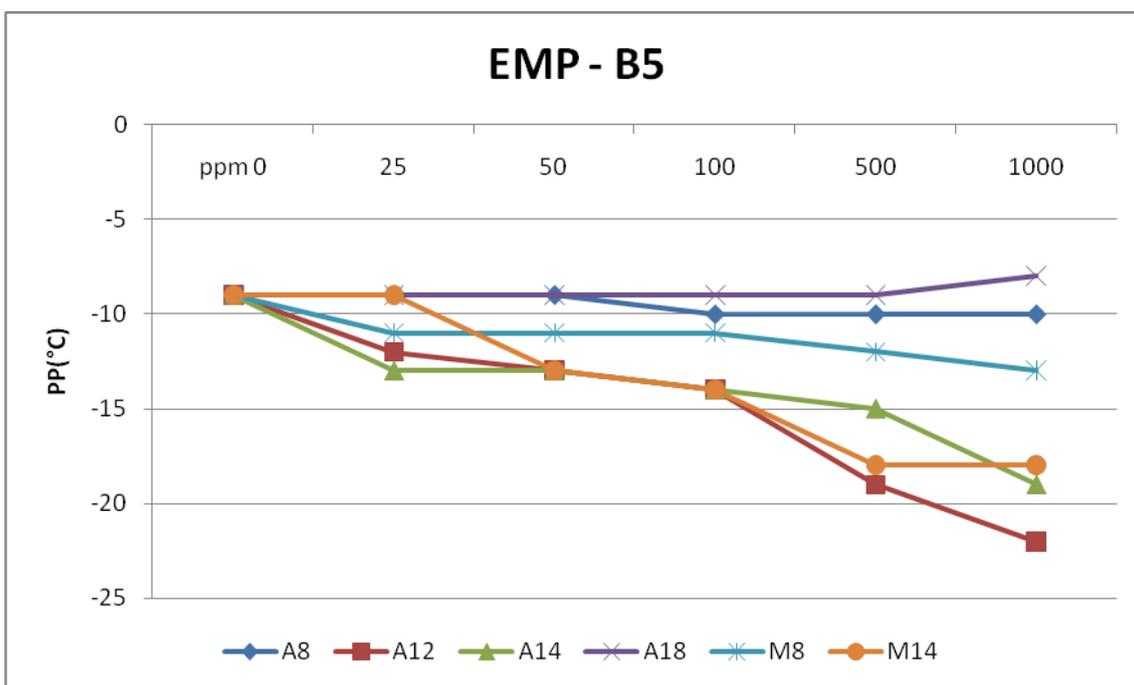


FIGURA 35: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMP-B5 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS.

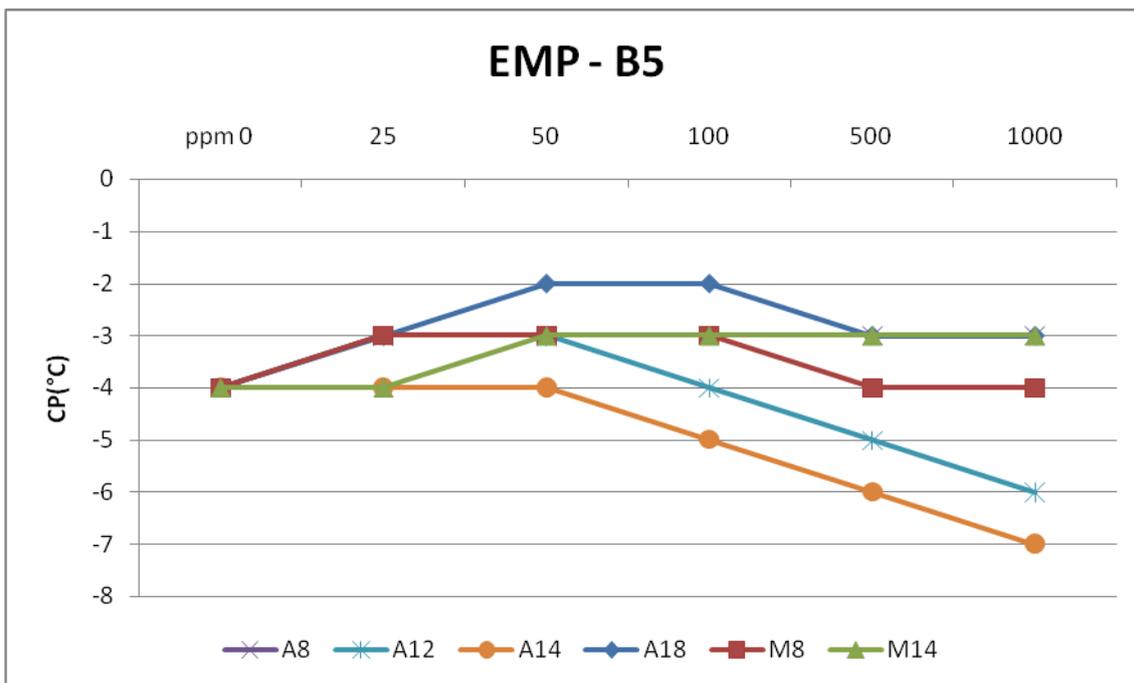


FIGURA 36: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMP-B5 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS.

✓ Éster Metílico de Palma B20

Os aditivos foram testados também para a mistura éster metílico de palma e 20% de óleo diesel, ou seja, EMP-B20.

As Figuras 37 e 38 mostram os aditivos copoliméricos testados como aditivos anticongelantes para EMP-B20.

A mistura de 20% de éster metílico de palma com o óleo diesel resultou em uma mistura de ponto de fluidez =  $-7^{\circ}\text{C}$ . Apesar dessa mistura ajudar na inserção do biodiesel de palma no mercado, é importante lembrar que a viscosidade aumenta muito antes da total solidificação da amostra, e mesmo tendo alcançado valores negativos de ponto de fluidez o uso de aditivos é imprescindível para ampliar a comercialização da mistura.

Dentre os aditivos testados como anticongelantes para o EMP-B20 os melhores resultados foram promovidos por M14A14 e M14A12, reduzindo o ponto de fluidez para  $-16^{\circ}\text{C}$  e  $-14^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, mostrando que a

interação entre o óleo diesel, o biodiesel e o copolímero promoveu melhorias significativas no fluxo a frio do combustível, principalmente se comparado com o B100 (PP = 15°C). Neste caso, a redução alcançada no ponto de fluidez é de aproximadamente 30°C com o uso de apenas 1000ppm dos aditivos copoliméricos.

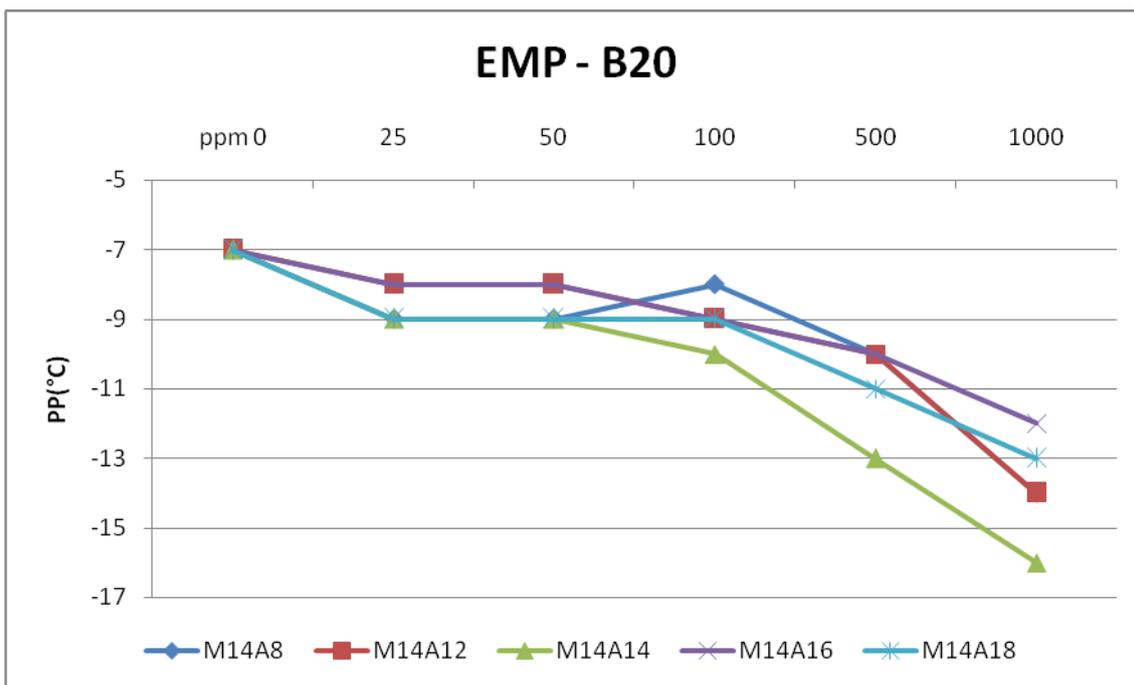


FIGURA 37: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMP-B20 ADITIVADA COM OS COPOLÍMEROS.

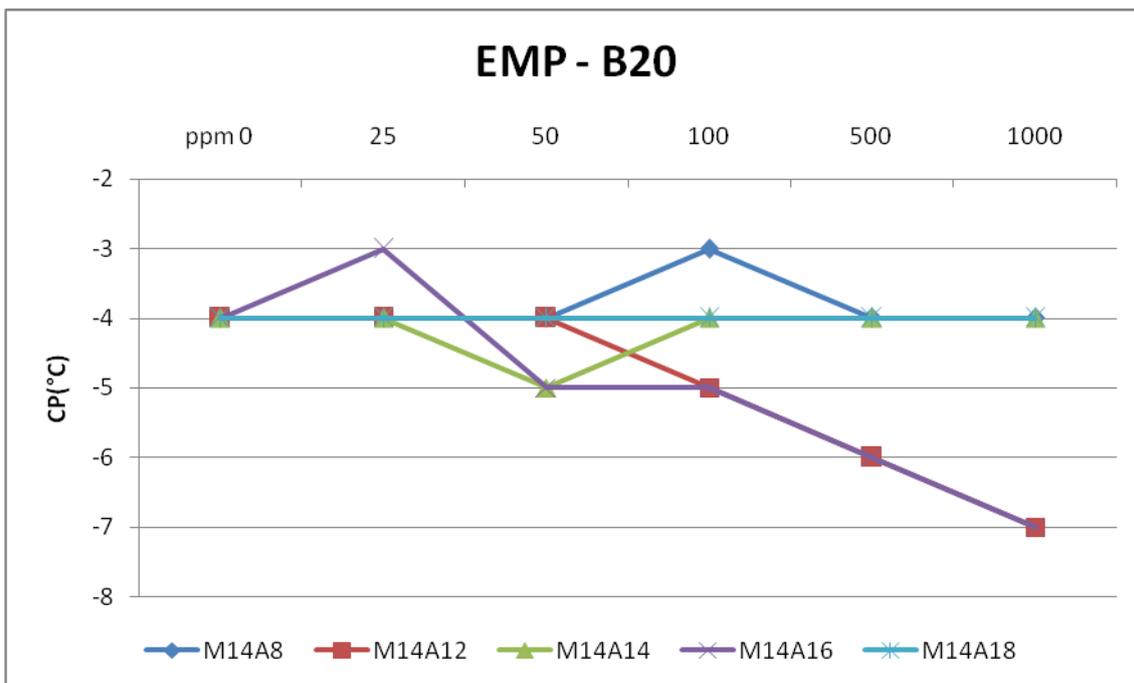


FIGURA 38: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMP-B20 ADITIVADA COM OS COPOLÍMEROS.

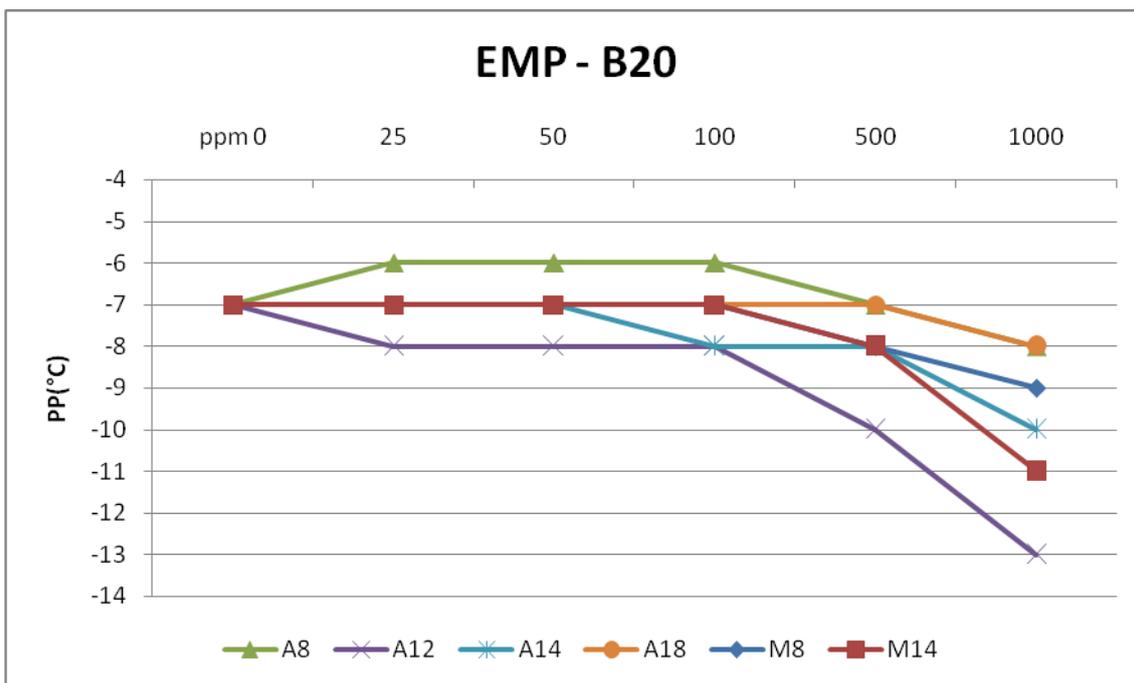


FIGURA 39: VALORES DE PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA MISTURA EMP-B20 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS.

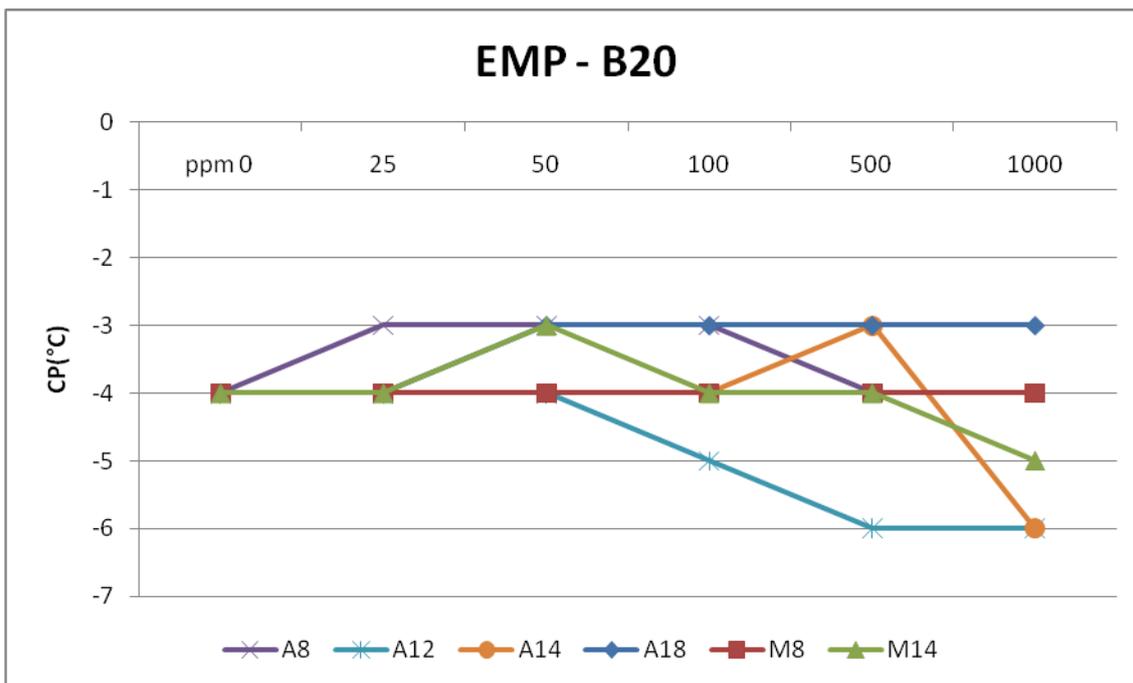


FIGURA 40: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMP-B20 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS.

#### 4.9.2 Éster Metílico de Soja – EMS

O desempenho dos aditivos copoliméricos e homopoliméricos foram testados também para o éster metílico de soja B100, B5 e B20.

As Figuras 41 a 44 mostram o desempenho dos homopolímeros frente à redução do ponto de fluidez e névoa, respectivamente.

Dentre os homopolímeros, o aditivo que teve maior atividade frente à redução do ponto de fluidez foi o M14 que com apenas 500ppm reduziu o ponto de fluidez do éster metílico de soja para  $-12^{\circ}\text{C}$ . Já frente à redução do ponto de névoa os aditivos testados não forma promissores.

Dentre os copolímeros os que mais se destacaram como redutores do ponto de fluidez foram os M14A14, M14A16 e M14A8, que reduziram para  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $-7^{\circ}\text{C}$  e  $-7^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, sendo que o que mais se destacou foi o M14A14 que promoveu uma redução de  $6^{\circ}\text{C}$  no ponto de fluidez do éster metílico de soja B100. Em relação ao ponto de névoa os aditivos não mostraram atividade.

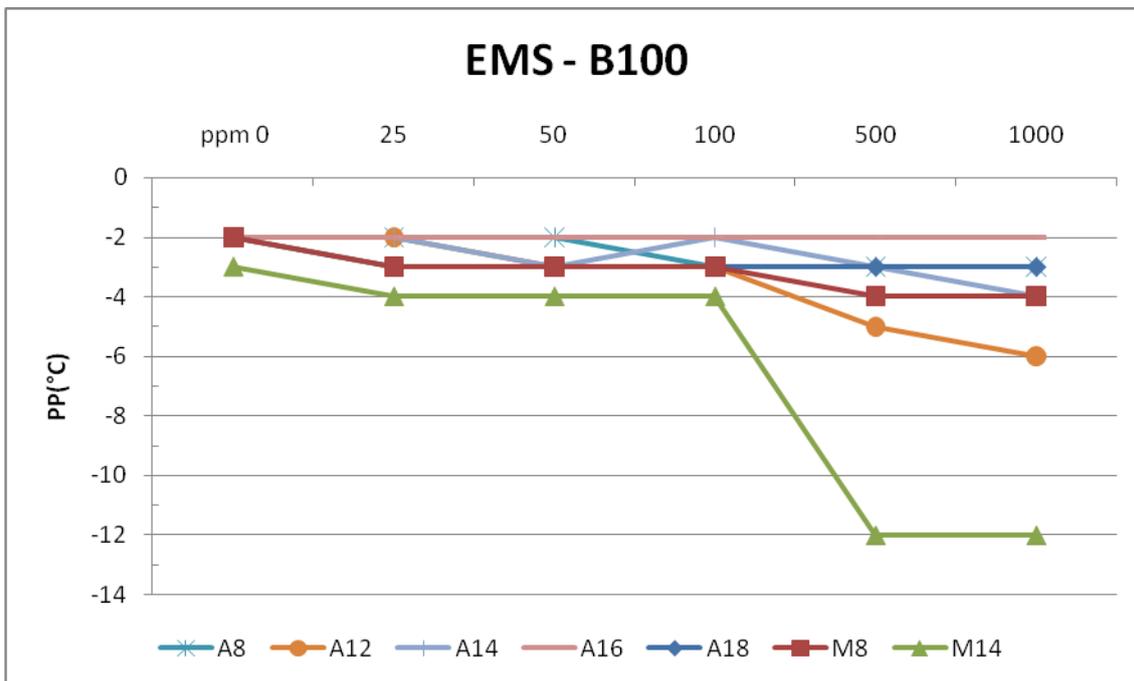


FIGURA 41: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMS-B100 COM O USO DOS HOMOPOLÍMEROS.

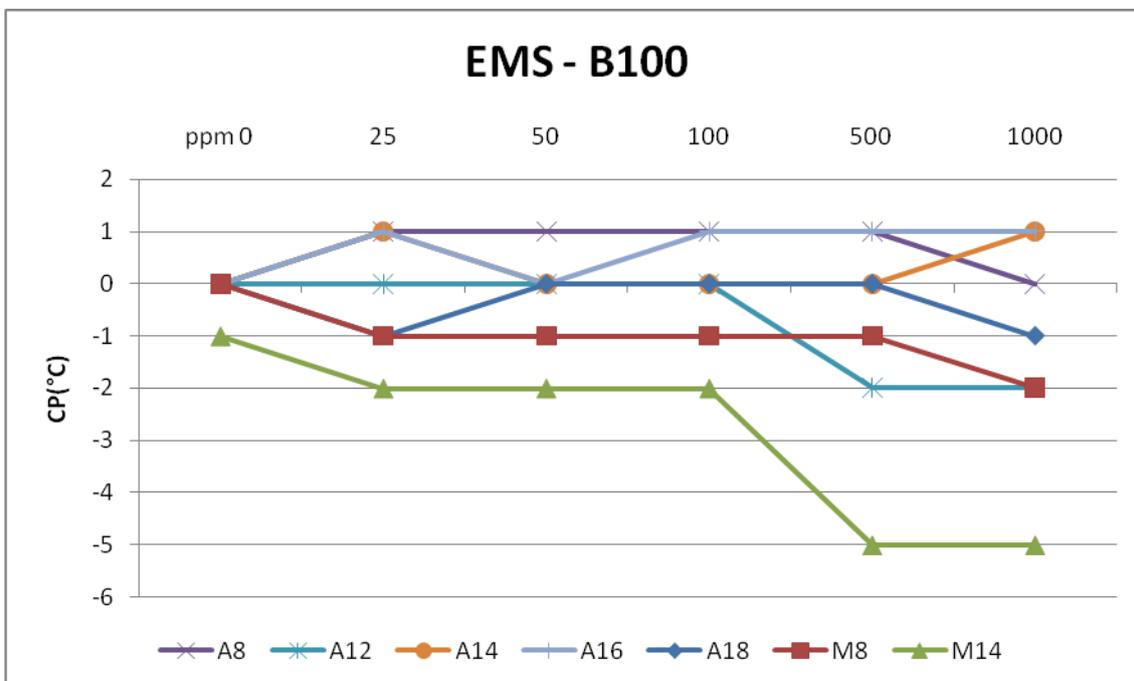


FIGURA 42: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMS-B100 COM O USO DOS HOMOPOLÍMEROS.

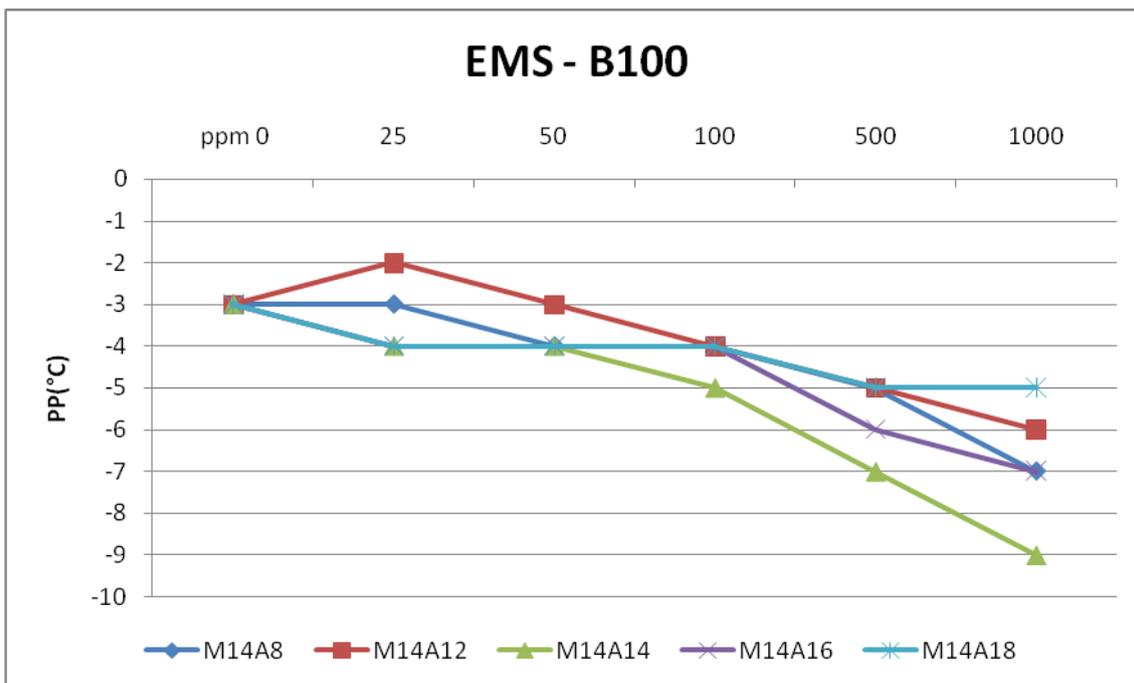


FIGURA 43: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMS-B100 COM O USO DOS COPOLÍMEROS.

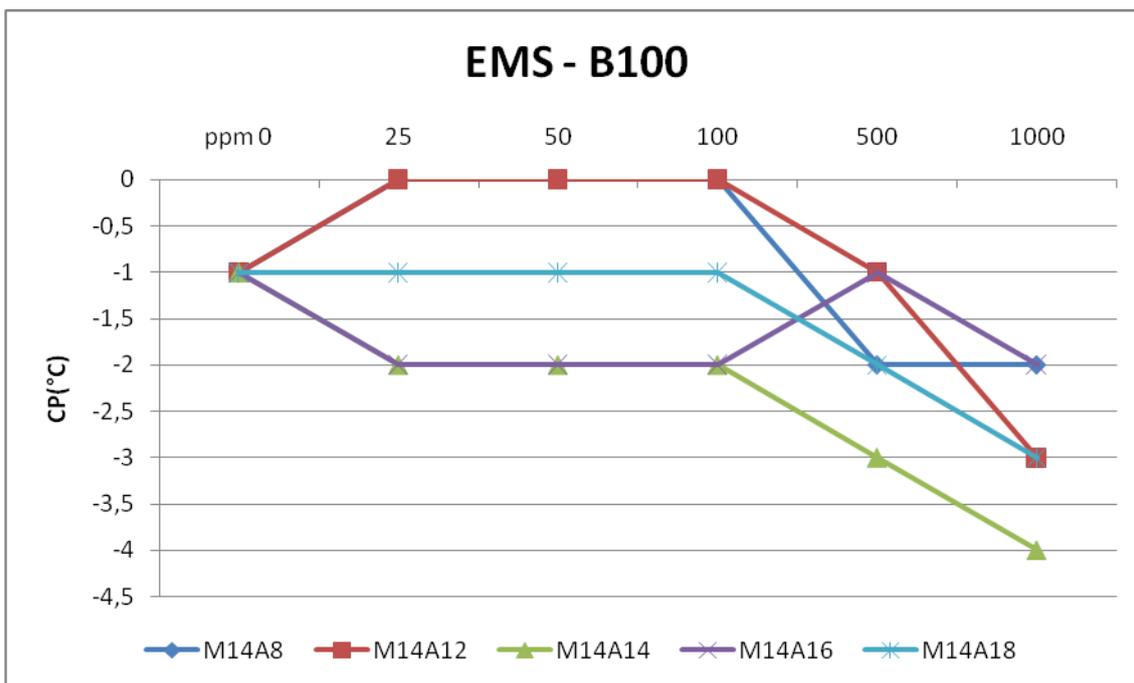


FIGURA 44: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMS-B100 COM O USO DOS COPOLÍMEROS

✓ Éster Metílico de Soja B5

O desempenho dos aditivos também foram testados para a mistura de 5% de éster metílico de soja e 95% de óleo diesel sendo o EMS-B5. As Figuras 45 a 48 mostram os aditivos homopoliméricos e copoliméricos testados como aditivos anticongelantes para EMS-B5.

Para o EMS-B5 os melhores aditivos homopoliméricos, foram o A16, A12 e A14 e o que se mostrou mais eficiente foi o A14 que com apenas 50ppm alcançou valores de até  $-18^{\circ}\text{C}$  e com 1000ppm atingiu  $-38^{\circ}\text{C}$  (redução de  $35^{\circ}\text{C}$ ) no ponto de fluidez. Os aditivos quando testados para redução no ponto de névoa não mostraram atividade.

Os copolímeros que se destacaram foram os M14A16 e M14A18 que foram ativos com apenas 25ppm e, com 1000ppm, reduziram para  $-36^{\circ}\text{C}$  e  $-37^{\circ}\text{C}$  o ponto de fluidez do EMS-B5, desempenhos muito superiores àqueles relatados na literatura. Apenas o copolímero M14A18 apresentou alguma redução do ponto de névoa, sendo observada redução de  $4^{\circ}\text{C}$  para o aditivo M14A18 (Figura 48).

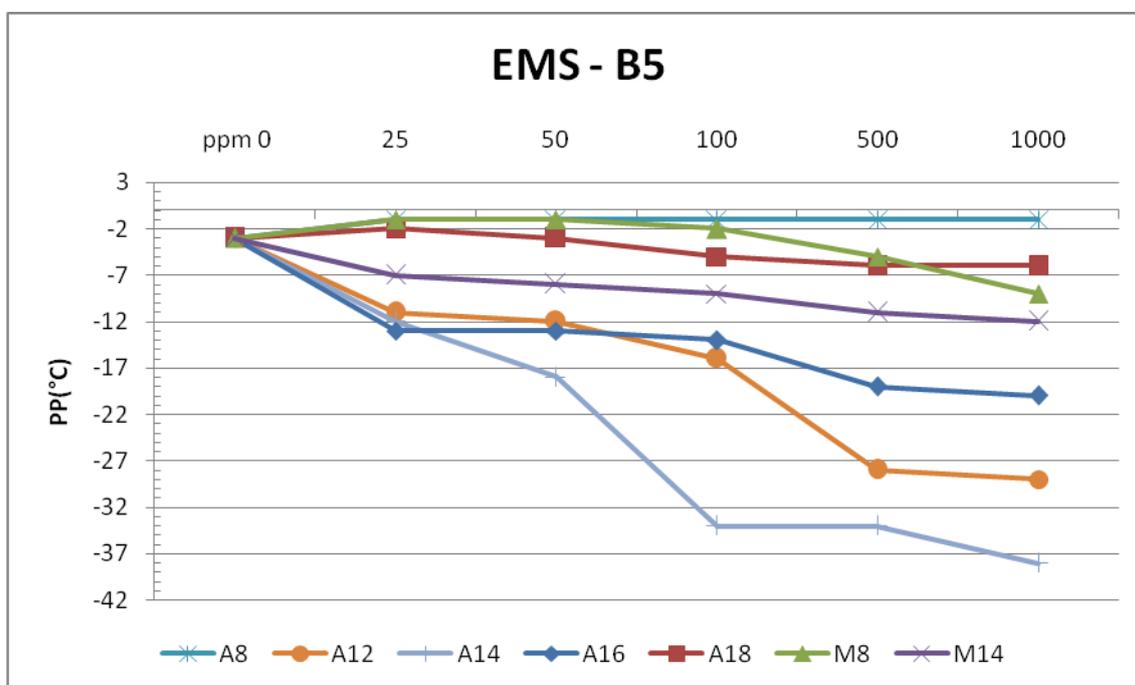


FIGURA 45: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMS-B5 ADITIVADAS COM HOMOPOLÍMEROS.

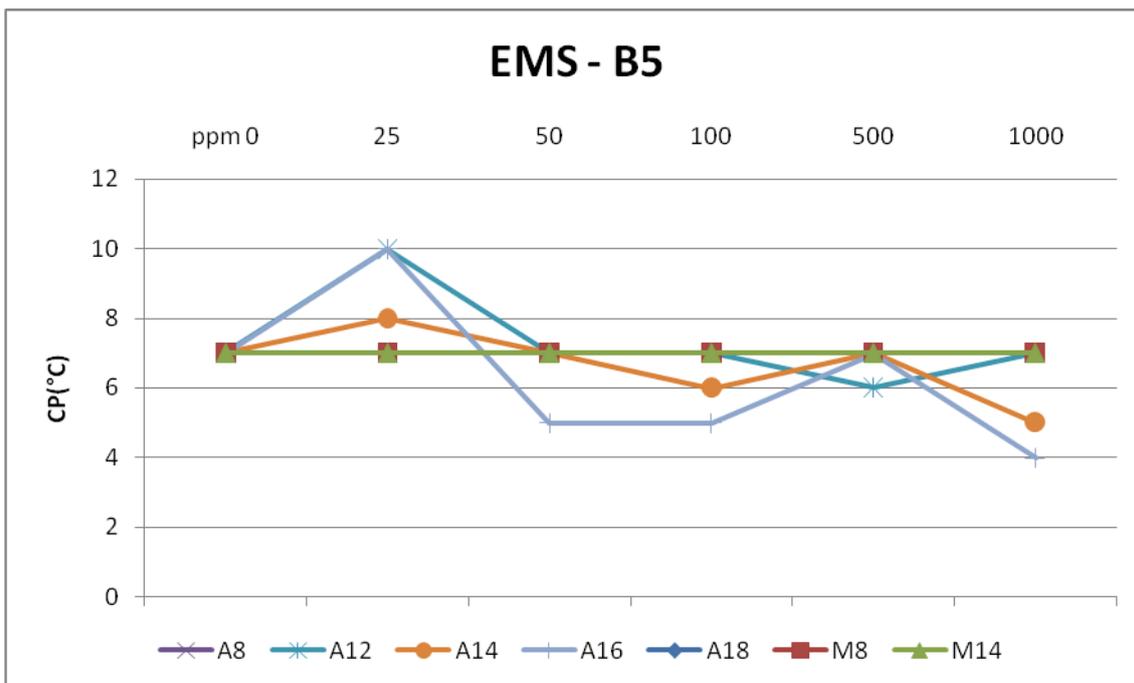


FIGURA 46: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMP-B5 COM O USO DOS HOMOPOLÍMEROS.

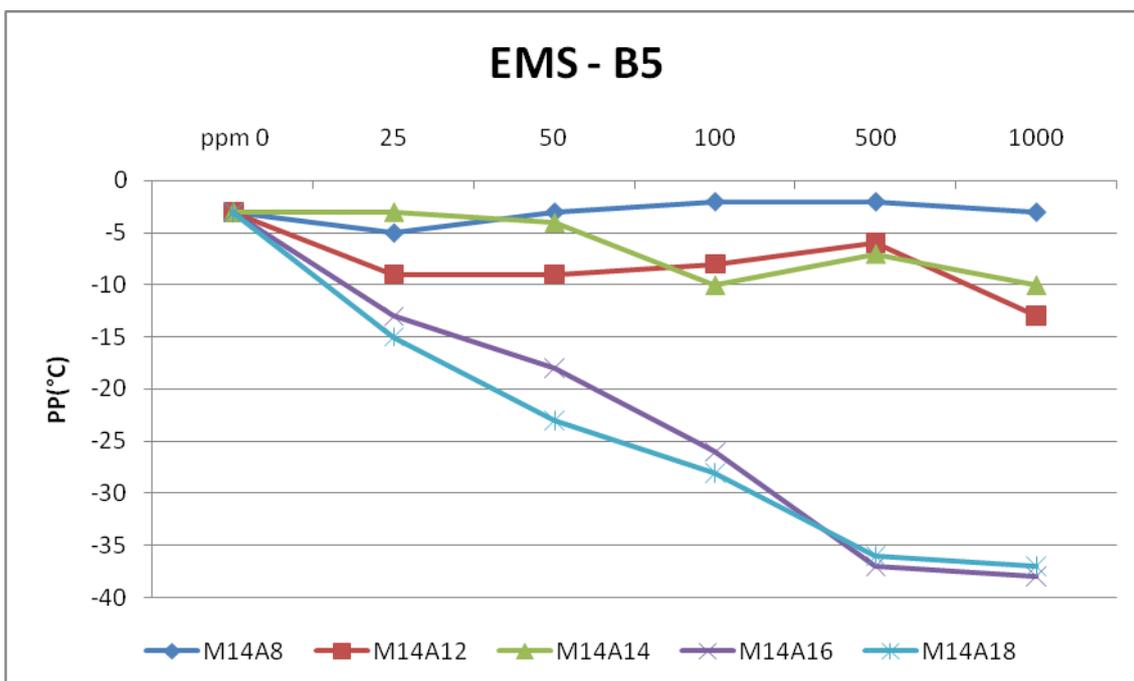


FIGURA 47: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMS-B5 COM O USO DOS COPOLÍMEROS.

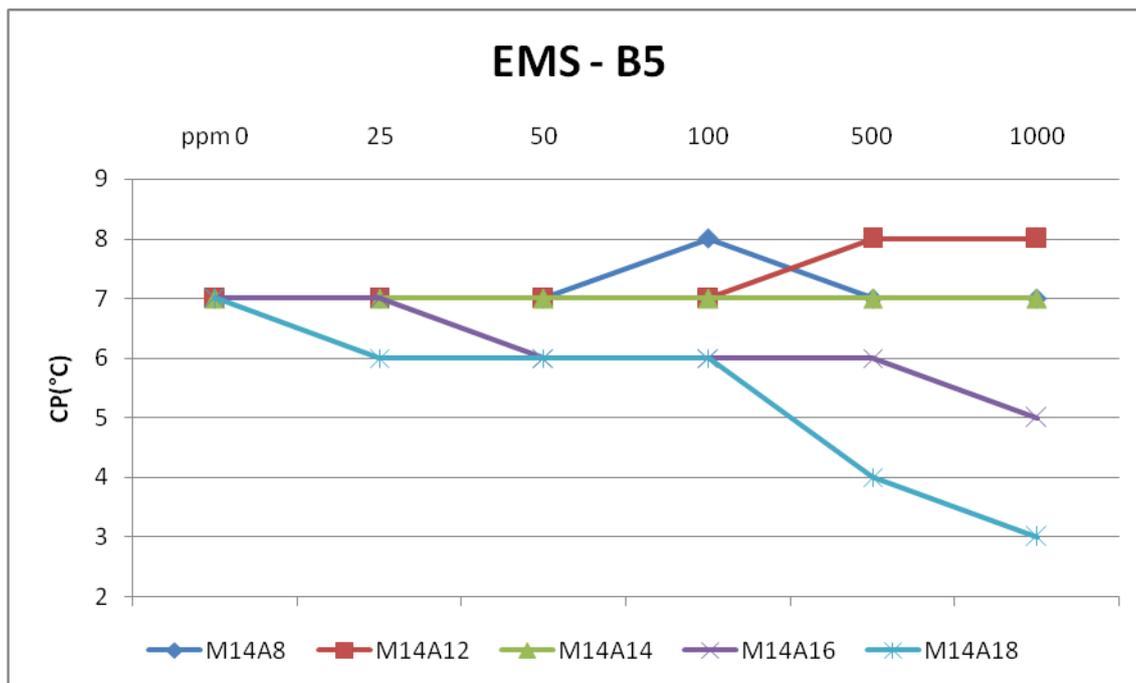


FIGURA 48: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMS-B5 ADITIVADA COM COPOLÍMEROS.

✓ Éster Metílico de Soja B20

O desempenho dos aditivos também foi avaliado para a mistura de 20% de éster metílico de soja e 80% de óleo diesel - o EMS-B20. As Figuras 49 a 52 mostram os aditivos homopoliméricos e copoliméricos testados como aditivos anticongelantes para EMS-B20.

Os ésteres homopoliméricos, quando testados em misturas éster metílico de soja B20, se mostraram satisfatórios uma vez que o aditivo A14 e A12 reduziram para  $-22^{\circ}\text{C}$  o ponto de fluidez do EMS-B20, com apenas 500ppm, valores muito acima dos relatados na literatura. Para o ponto de névoa o aditivo que mais reduziu foi o A16 que reduziu em  $4^{\circ}\text{C}$ .

Para o EMS-B20, o melhor aditivo copolimérico foi o M14A16 que mostrou uma grande atividade reduzindo para  $-35^{\circ}\text{C}$  o ponto de fluidez desta mistura e o M14A18 também mostrou bom desempenho reduzindo o ponto de fluidez para  $-29^{\circ}\text{C}$ , mostrando que para essa mistura ocorre uma interação forte entre aditivo e combustível dificultando o empacotamento das cadeias, ou seja, retardando a formação da rede cristalina.

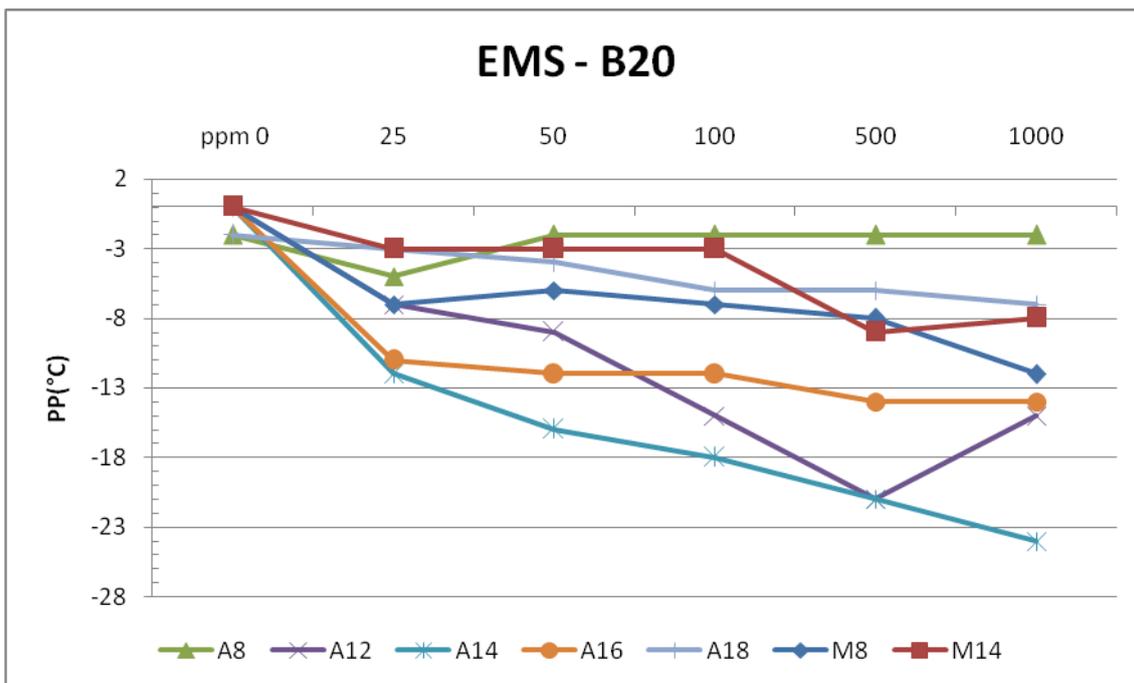


FIGURA 49: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMS-B20 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS.

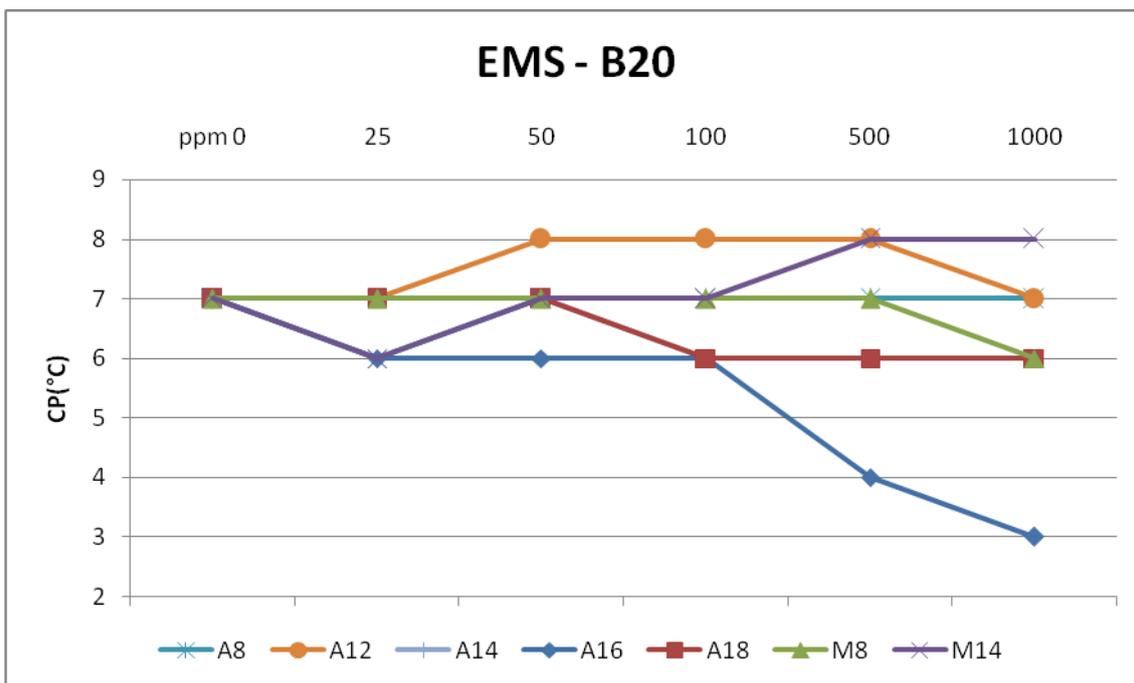


FIGURA 50: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMP-B20 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS.

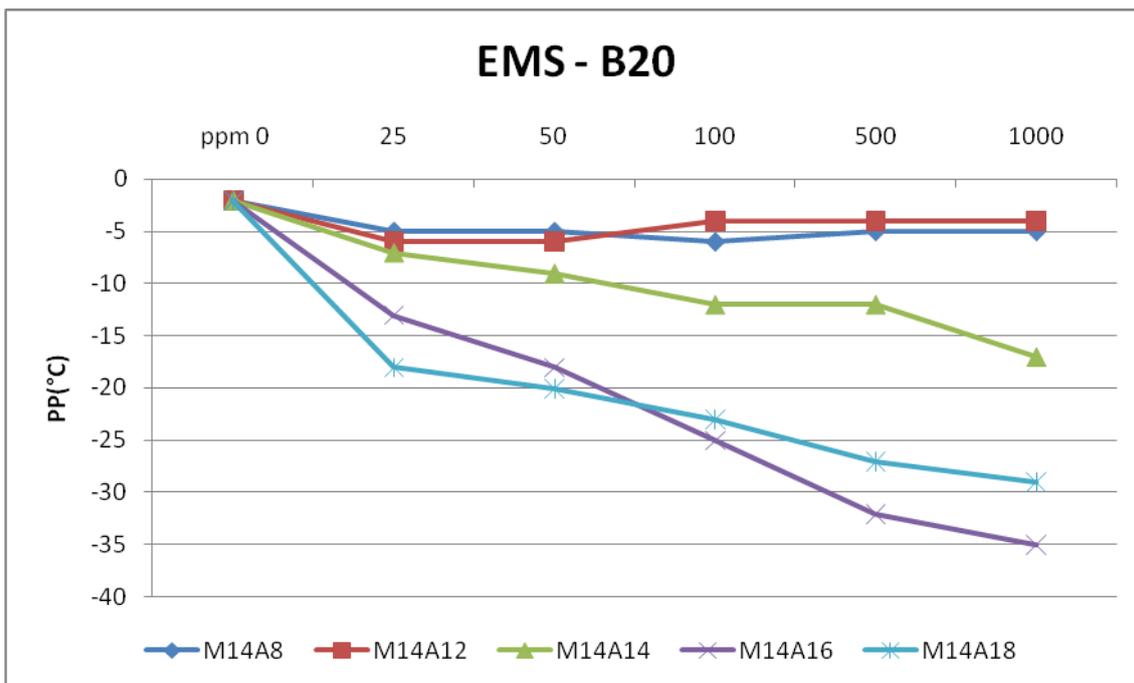


FIGURA 51: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EMS-B20 ADITIVADA COM COPOLÍMEROS.

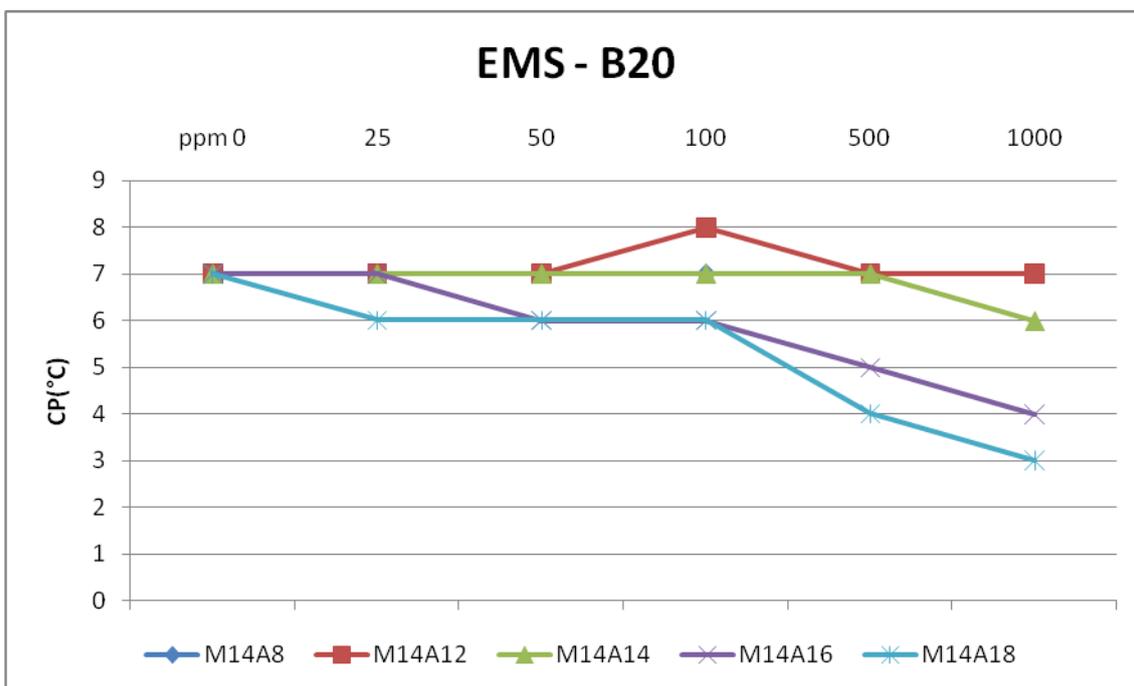


FIGURA 52: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EMS-B20 ADITIVADA COM COPOLÍMEROS

#### 4.9.3 Éster Etílico de Soja – EES

O desempenho dos aditivos copoliméricos e homopoliméricos, foram testados também para o éster etílico de soja B100, B5 e B20.

As Figuras 53 a 56 mostram o desempenho dos homopolímeros e dos copolímeros, frente à redução do ponto de fluidez e névoa, respectivamente.

Os aditivos homopoliméricos que mostraram grande atividade para o EES-B100, foram: o A12, reduzindo para  $-10^{\circ}\text{C}$  com apenas 500ppm, e o M14, reduzindo para  $-12^{\circ}\text{C}$  o ponto de fluidez e para  $-5^{\circ}\text{C}$  o ponto de névoa com 1000ppm, o que é considerado satisfatório frente aos prejuízos e limitações no armazenamento e transporte.

Todos os copolímeros se mostraram muito ativos na redução do ponto de fluidez do ester etílico de soja. O M14A12 reduziu para  $-11^{\circ}\text{C}$  e o M14A14 para  $-10^{\circ}\text{C}$  o ponto de fluidez. O aditivo que mais se destacou foi o M14A8 que reduziu para  $-13^{\circ}\text{C}$  o ponto de fluidez com 1000ppm. Para o ponto de névoa, os aditivos não mostraram nenhuma atividade.

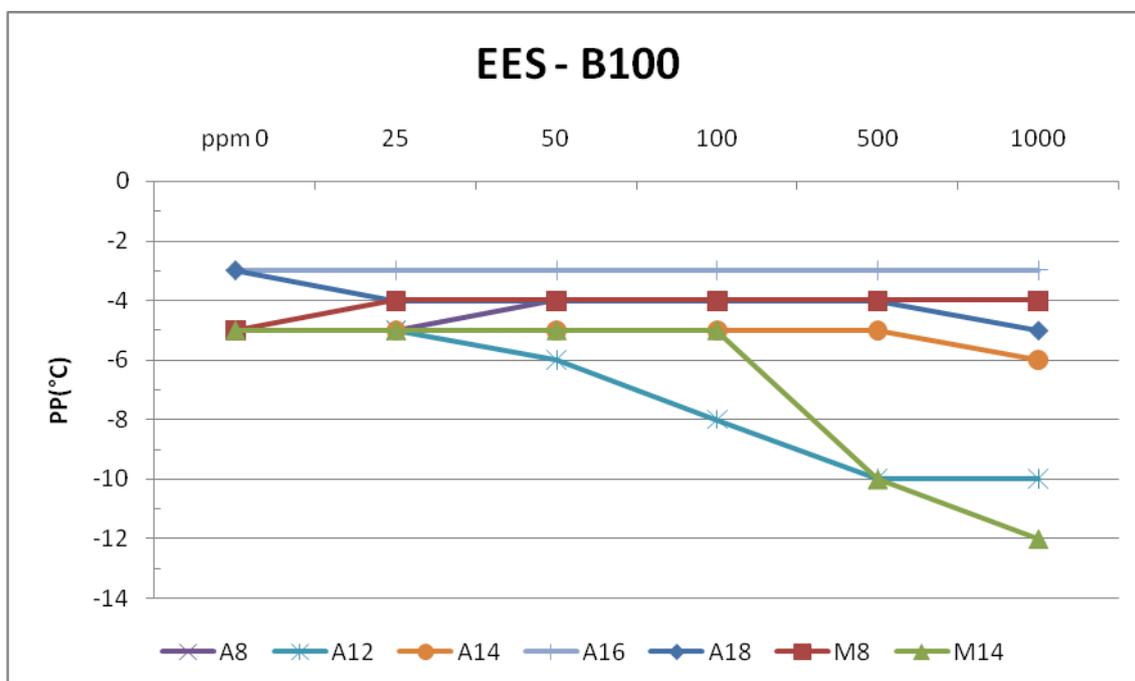


FIGURA 53: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA O ÉSTER ETÍLICO DE SOJA EES-B100 COM OS HOMOPOLÍMEROS.

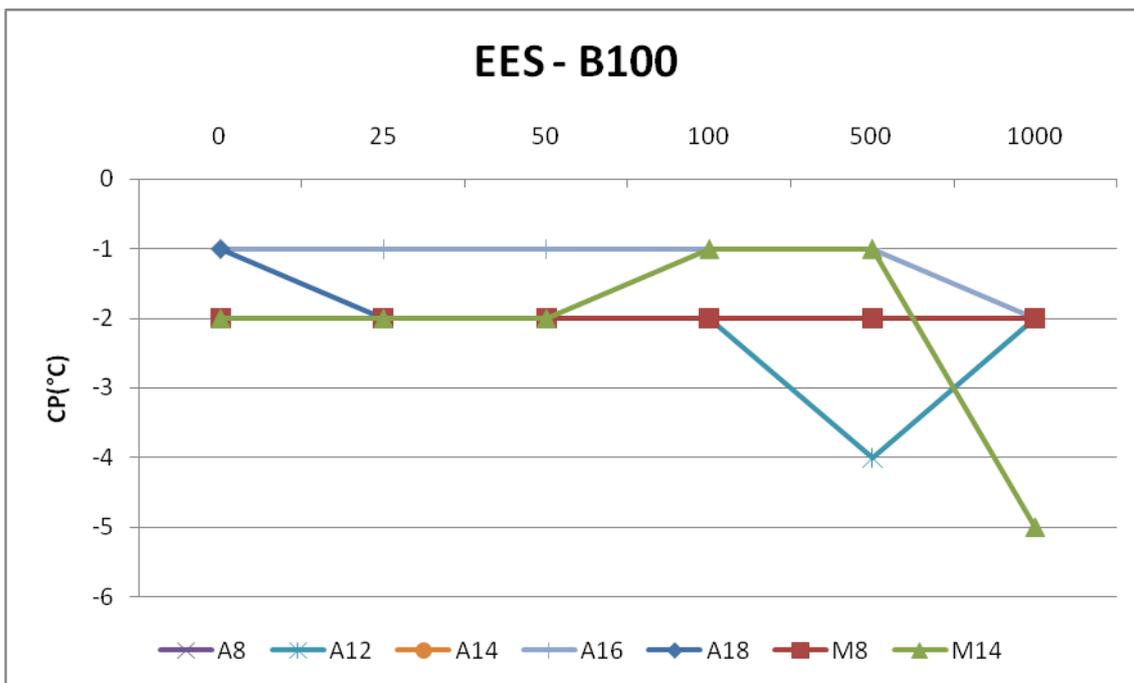


FIGURA 54: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA O ÉSTER ETÍLICO DE SOJA EES-B100 COM OS HOMOPOLÍMEROS.

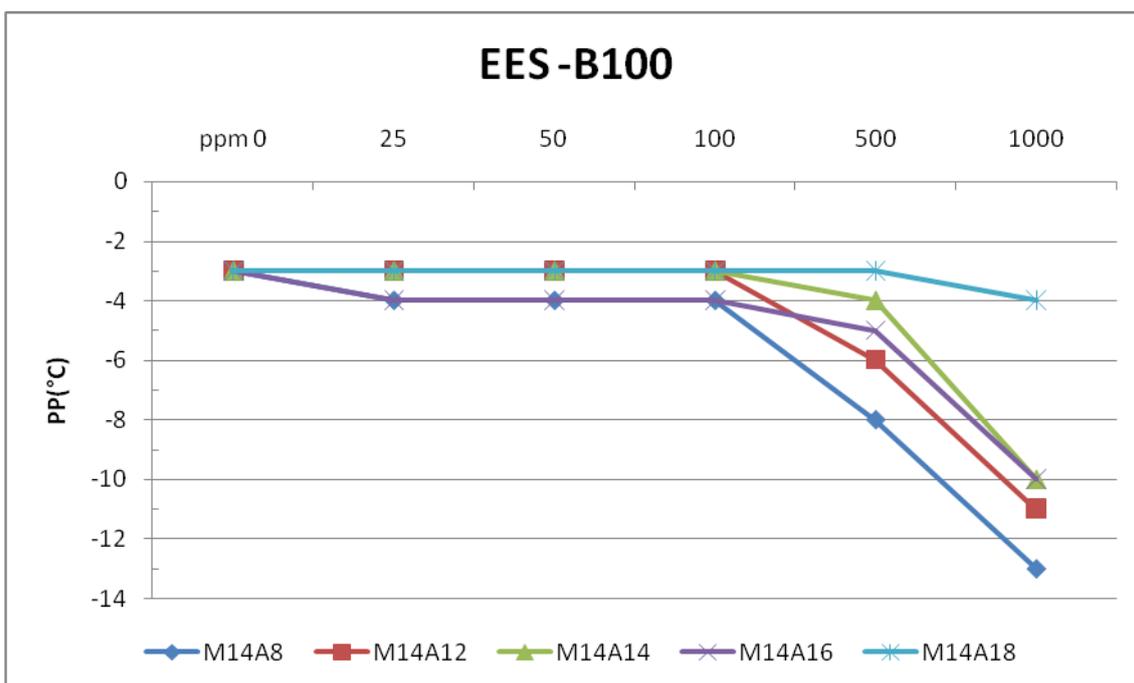


FIGURA 55: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EES-B100 COM OS COPOLÍMEROS.

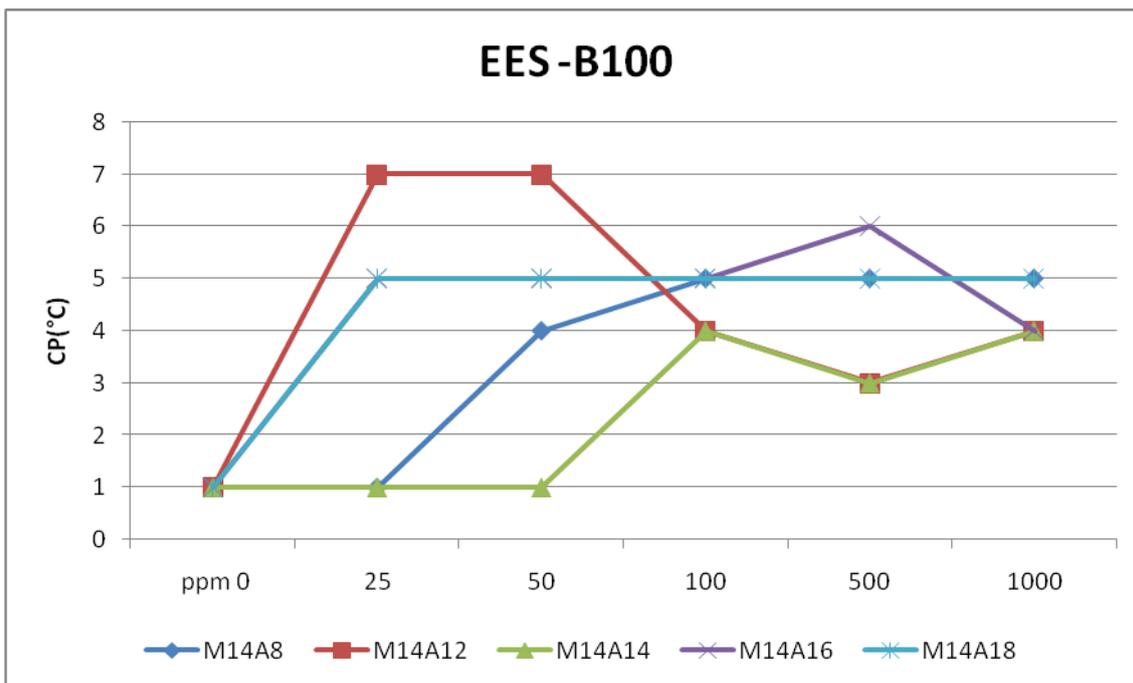


FIGURA 56: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EES-B100 COM OS COPOLÍMEROS

✓ Éster Etilico de Soja B5

O desempenho dos aditivos também foi testado para a mistura EES-B5. As Figuras 57 a 60 mostram os resultados obtidos com os aditivos homopoliméricos e copoliméricos testados como aditivos anticongelantes para EES-B5.

Os aditivos homopoliméricos mostraram bons resultados quando utilizados na concentração de 1000ppm, com destaque para o A14 que reduziu para -39°C o ponto de fluidez do EES-B5. Os A12 e A16 foram ativos com apenas 500ppm reduzindo para -25°C o ponto de fluidez. Frente à redução do ponto de névoa, o melhor foi o A16 que reduziu em 5°C o ponto de névoa.

Para os copolímeros, os melhores aditivos foram os M14A14, M14A16 e M14A18 reduzindo o ponto de fluidez para -22°C, -37°C, -36°C, respectivamente, o que é considerado muito satisfatório, pois estes aditivos se mostraram ativos mesmo em baixas concentrações.

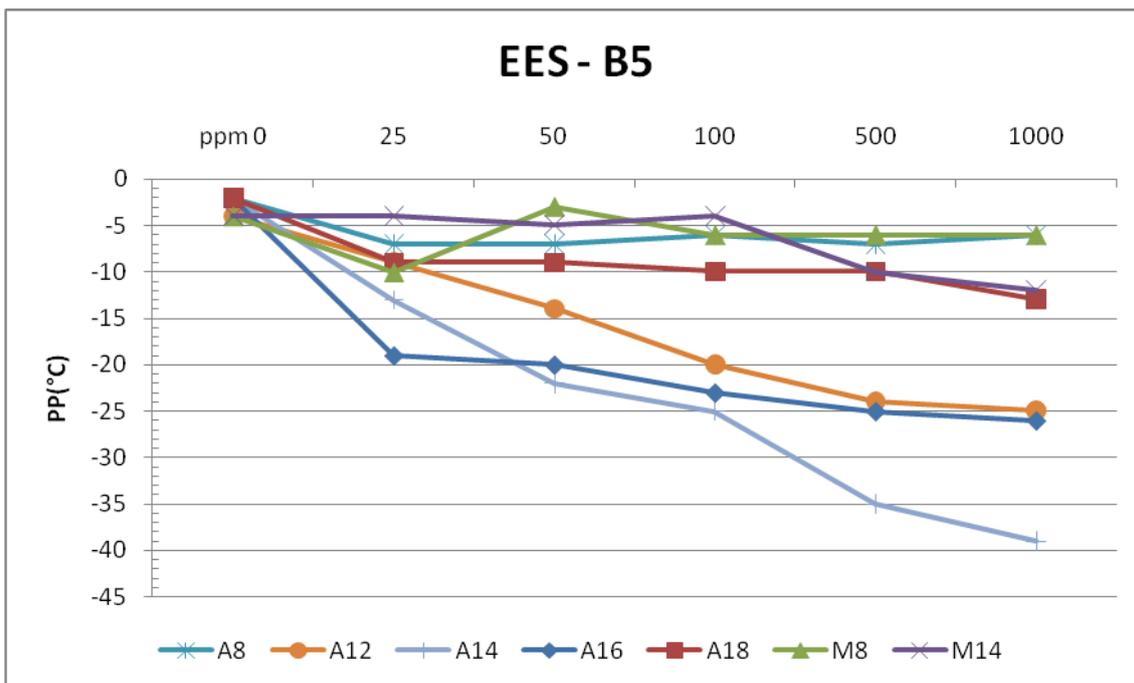


FIGURA 57: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EES-B5 COM OS HOMOPOLÍMEROS.

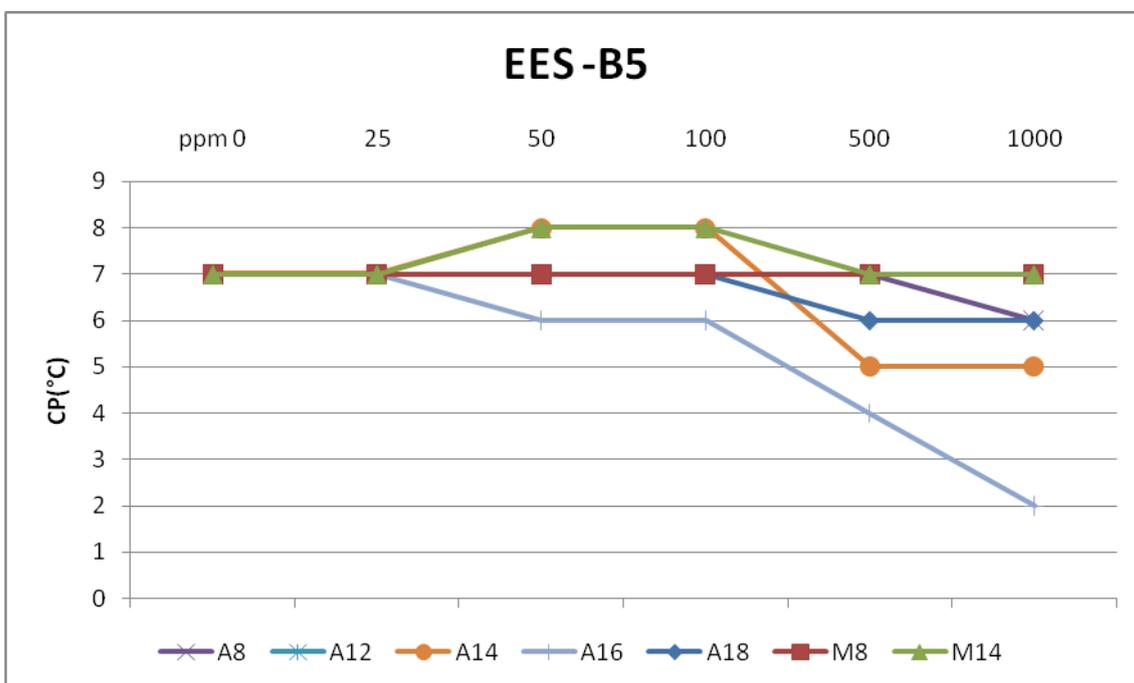


FIGURA 58: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EES-B5 COM OS HOMOPOLÍMEROS

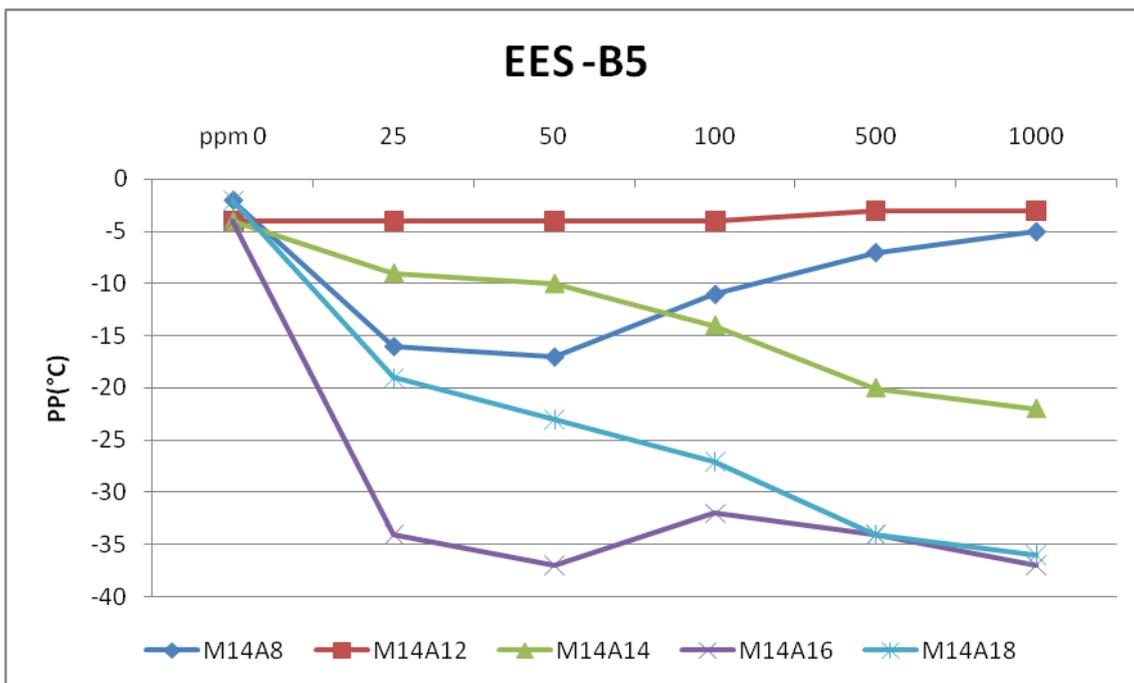


FIGURA 59: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EES-B5 COM OS COPOLÍMEROS

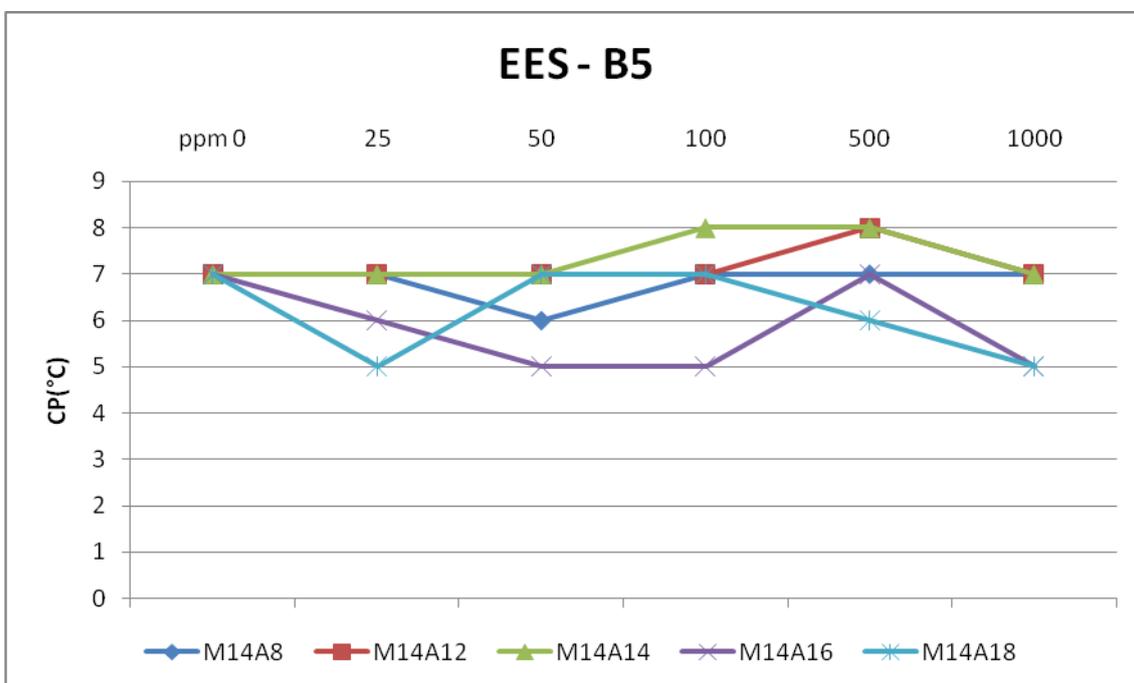


FIGURA 60: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EES-B5 COM OS COPOLÍMEROS.

✓ Éster Etílico de Soja B20

O desempenho dos aditivos também foi testado na mistura de 20% de éster etílico de soja e 80% de óleo diesel - o EES-B20. As Figuras 61 a 64 mostram os aditivos homopoliméricos e copoliméricos testados como aditivos anticongelantes para o EES-B20.

Vários aditivos foram eficientes para a mistura EES-B20, com destaque para o A12 e A14 que promoveram redução do PP para  $-23^{\circ}\text{C}$  e  $-28^{\circ}\text{C}$ , seguidos dos aditivos A16 e M14, que apresentaram valores muito baixos para o ponto de fluidez, inclusive em baixas concentrações.

Para a redução do ponto de névoa os aditivos A14 e A16 foram os aditivos que mais se destacaram por promoverem uma redução de  $5^{\circ}\text{C}$  no CP dessa mistura.

A redução do ponto de fluidez para a mistura EES-B20 foi muito acentuada uma vez que os aditivos copoliméricos fizeram bastante efeito para essa aplicação. Os aditivos M14A14 e M14A16 promoveram uma redução para  $-38^{\circ}\text{C}$  e  $-37^{\circ}\text{C}$  respectivamente, o aditivo M14A18 reduziu para  $-31^{\circ}\text{C}$  o ponto de fluidez e para  $4^{\circ}\text{C}$  o ponto de névoa.

Estes resultados viabilizam a incorporação de quantidade muito maior de biodiesel etílico de soja no óleo diesel brasileiro, que os atuais B5, permitindo além da inclusão do etanol, o aumento do mercado nacional para o biodiesel.

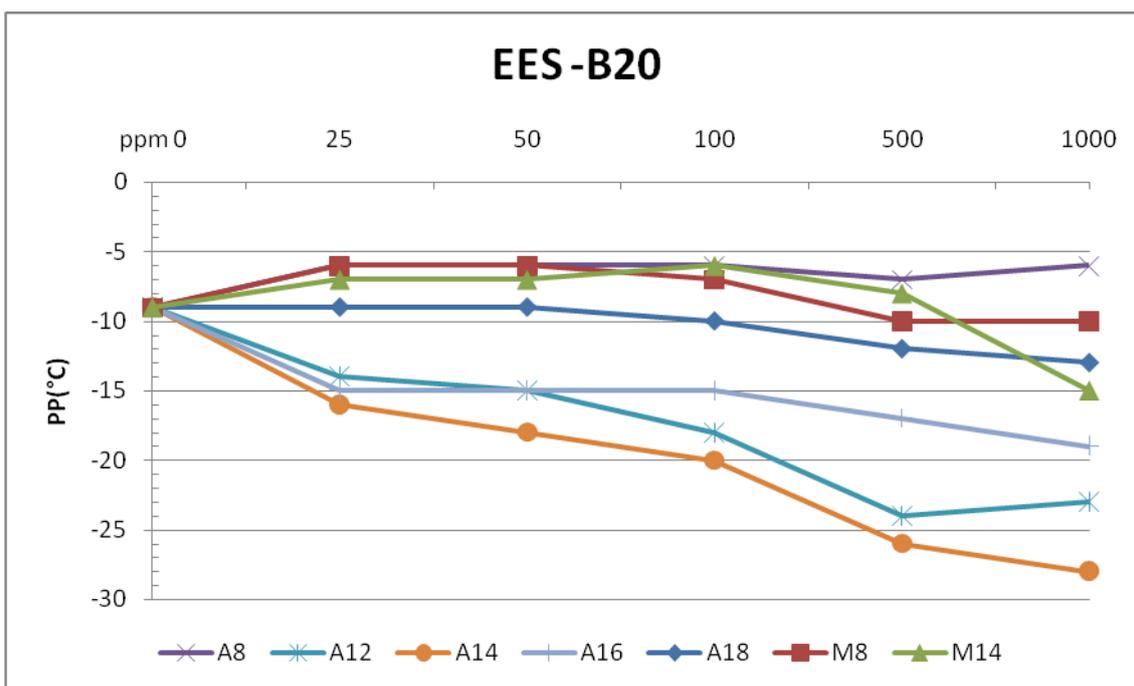


FIGURA 61: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EES-B20 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS.

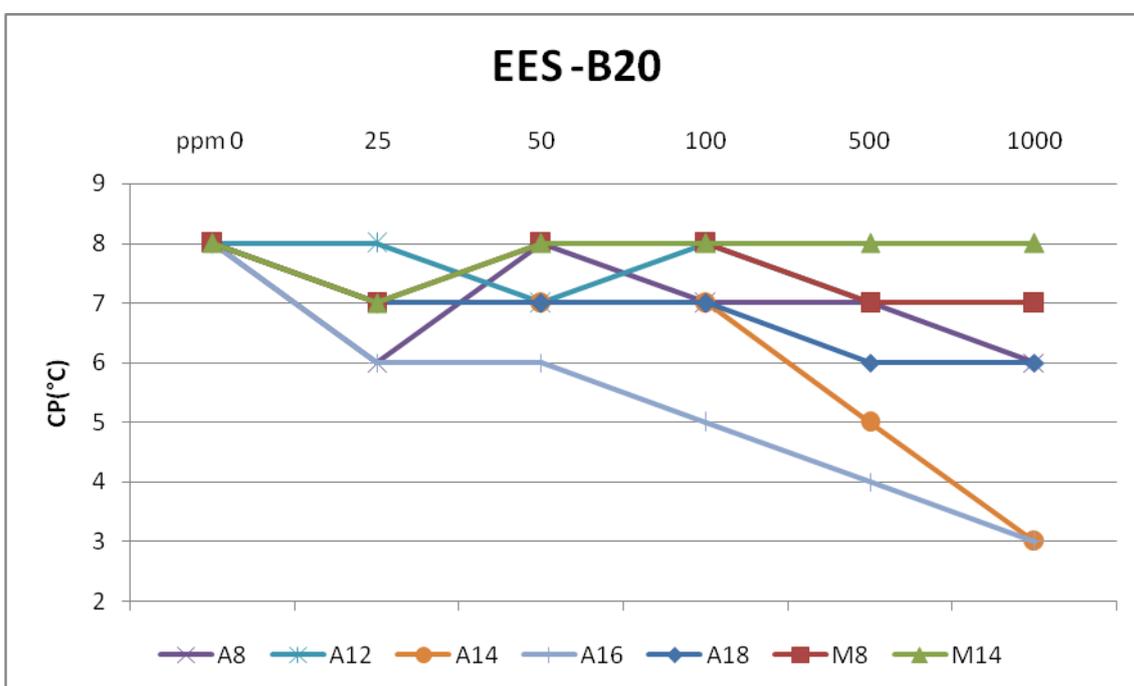


FIGURA 62: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EES-B20 ADITIVADA COM HOMOPOLÍMEROS.

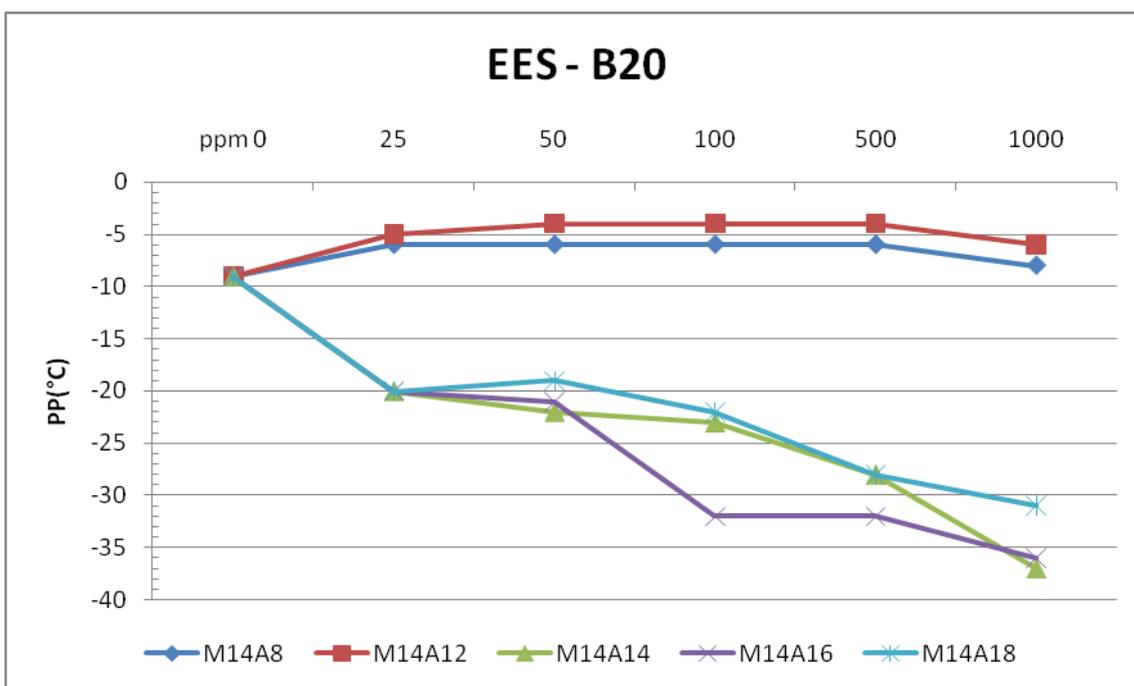


FIGURA 63: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA A MISTURA EES-B20 ADITIVADA COM COPOLÍMEROS.

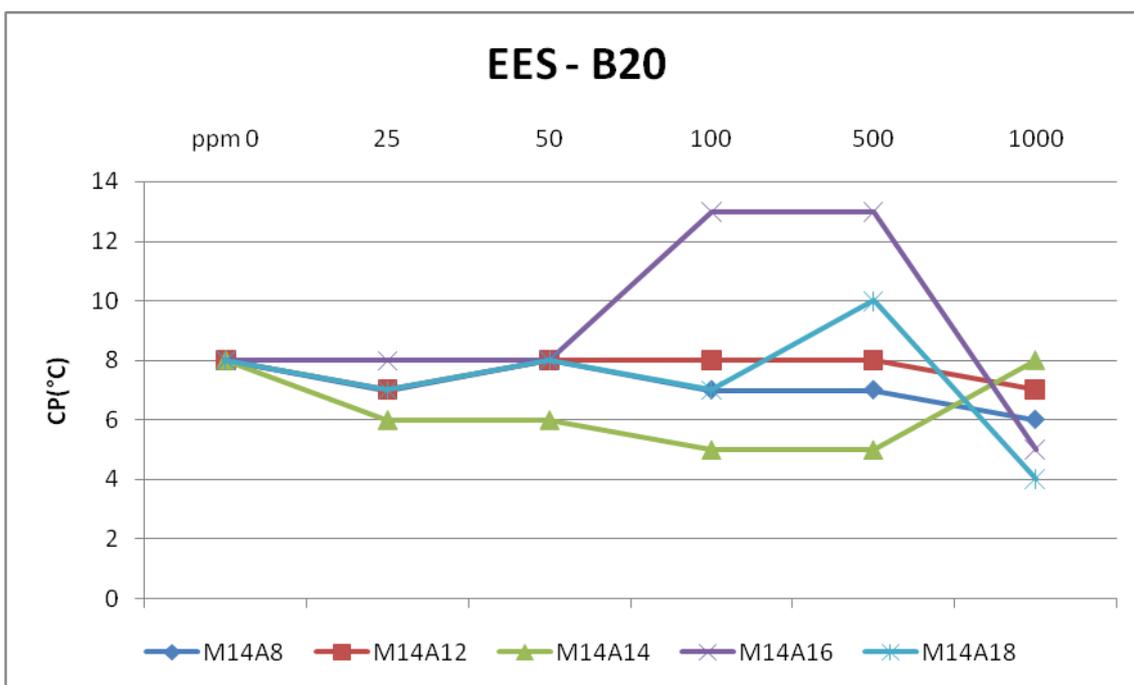


FIGURA 64: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA A MISTURA EES-B20 ADITIVADA COM COPOLÍMEROS.

#### 4.9.4 Óleo Diesel

O desempenho destes aditivos foi testado também para o óleo diesel do tipo interior e metropolitano, doados pela REPAR, Figuras 65 a 70.

O aditivo que apresentou melhor desempenho na redução do ponto de fluidez do óleo diesel interior foi o A14, redução esta de 36°C e o M14A16 que promoveu uma redução de 38°C, ressaltando que o grupamento pendente influencia de maneira a impedir a cristalização precoce das parafinas presentes no óleo diesel. Já para o ponto de névoa os aditivos A16, A18 e M14A18 reduziram para 4°C o ponto de névoa.

A eficiência dos aditivos foi testada para o óleo diesel interior doado pela REPAR-Petrobras. Os mesmos foram ativos até mesmo em baixa concentração.

Os aditivos não mostraram nenhuma atividade frente à redução do ponto de névoa para o óleo diesel do tipo metropolitano. Já para o ponto de fluidez mostrou ótimo desempenho onde os aditivos homopoliméricos M14, A12 e A14 reduziram o ponto de fluidez para -30°C, -29°C e -23°C, respectivamente. Os copolímeros quando testados como redutores do ponto de fluidez foram todos satisfatórios por serem ativos até em baixas concentrações, o que mais se destacou foi o M14A12 que promoveu uma redução para -40°C, resultados superiores aos encontrados na literatura.

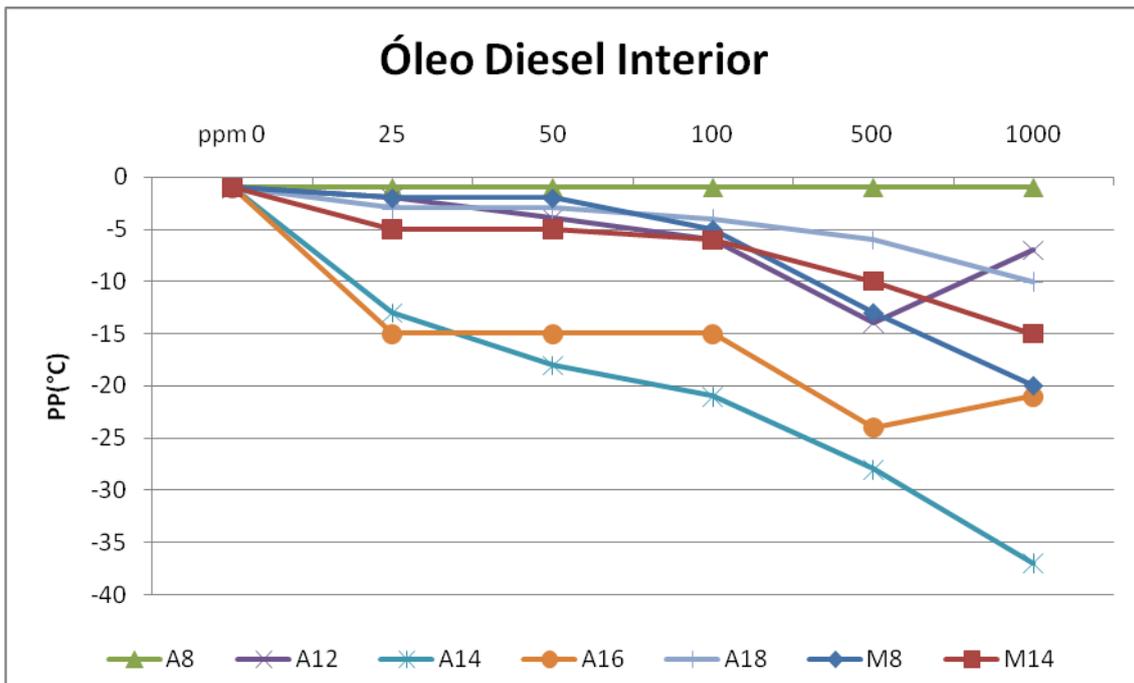


FIGURA 65: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ PARA O ÓLEO DIESEL DO TIPO INTERIOR UTILIZANDO OS HOMOPOLÍMEROS.

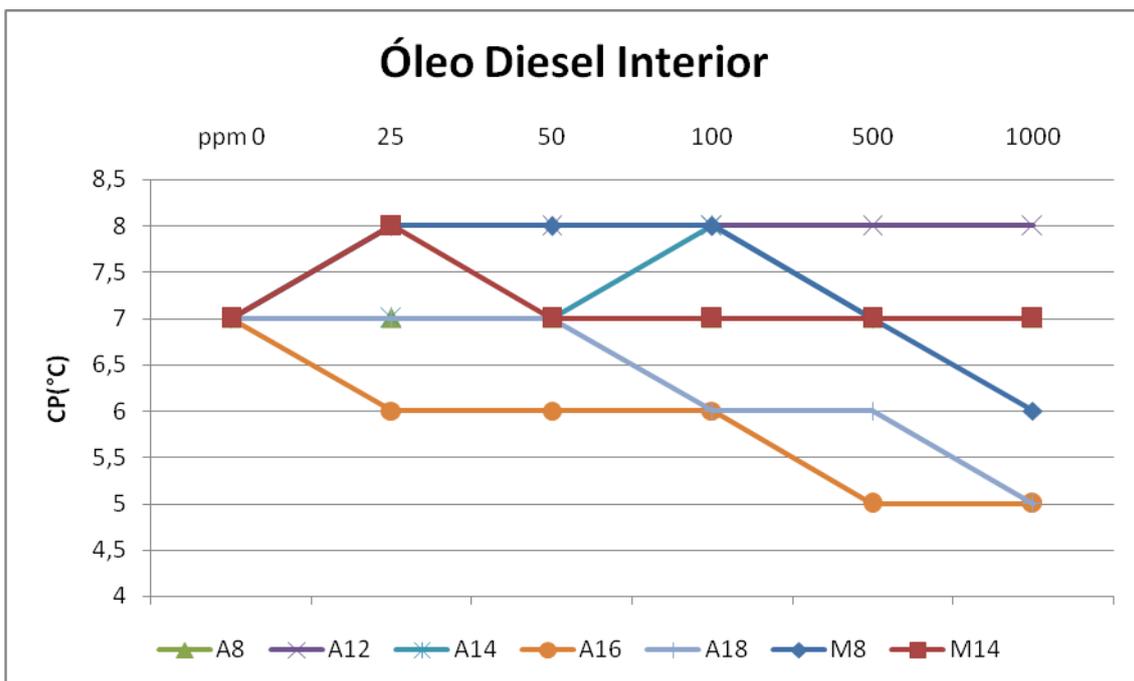


FIGURA 66: VALORES DO PONTO DE NÉVOA PARA O ÓLEO DIESEL DO TIPO INTERIOR UTILIZANDO OS HOMOPOLÍMEROS.

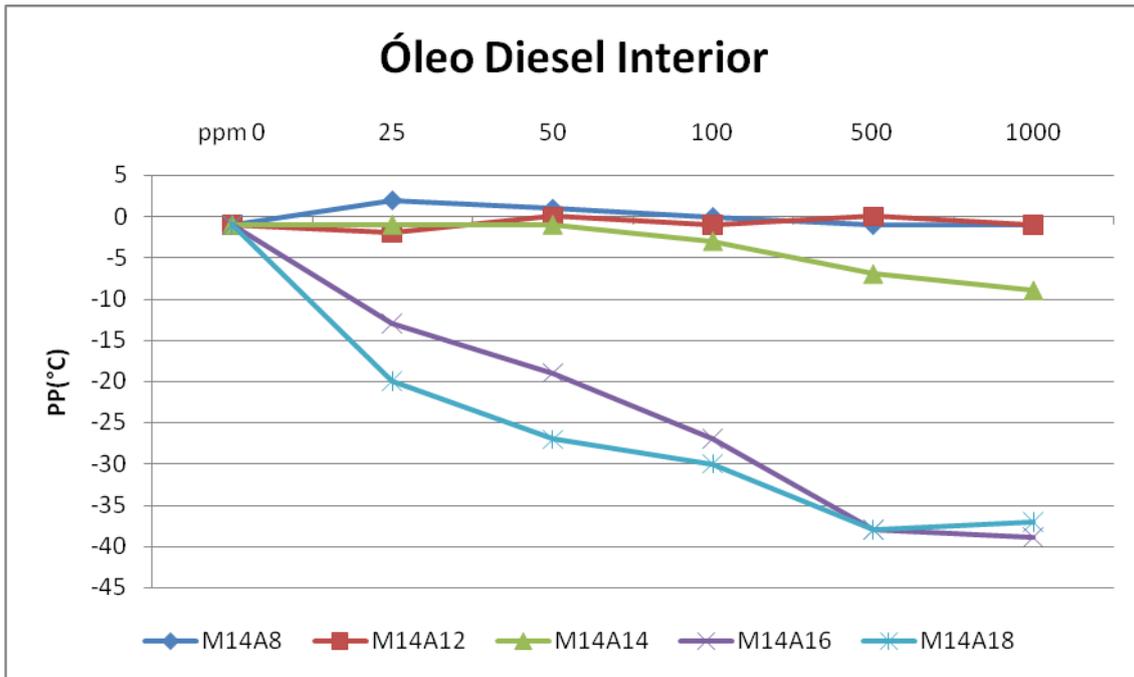


FIGURA 67: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ PARA O ÓLEO DIESEL DO TIPO INTERIOR UTILIZANDO OS COPOLÍMEROS.

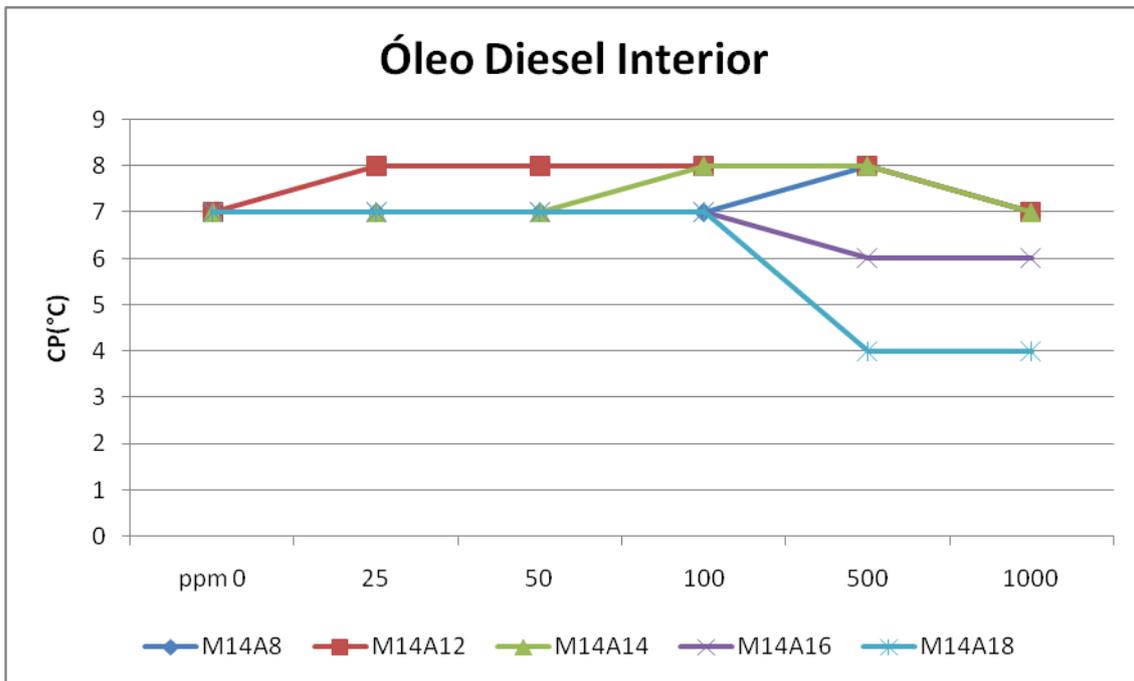


FIGURA 68: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ PARA O ÓLEO DIESEL DO TIPO INTERIOR UTILIZANDO OS COPOLÍMEROS.

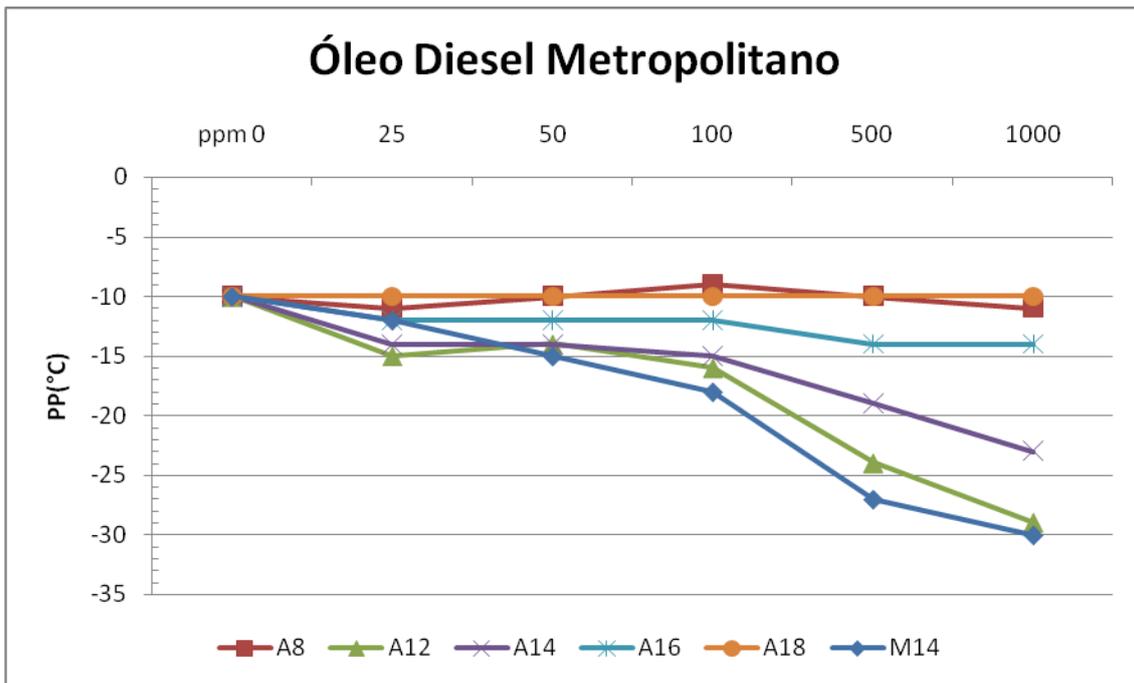


FIGURA 69: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ PARA O ÓLEO DIESEL DO TIPO METROPOLITANO UTILIZANDO OS HOMOPOLÍMEROS.

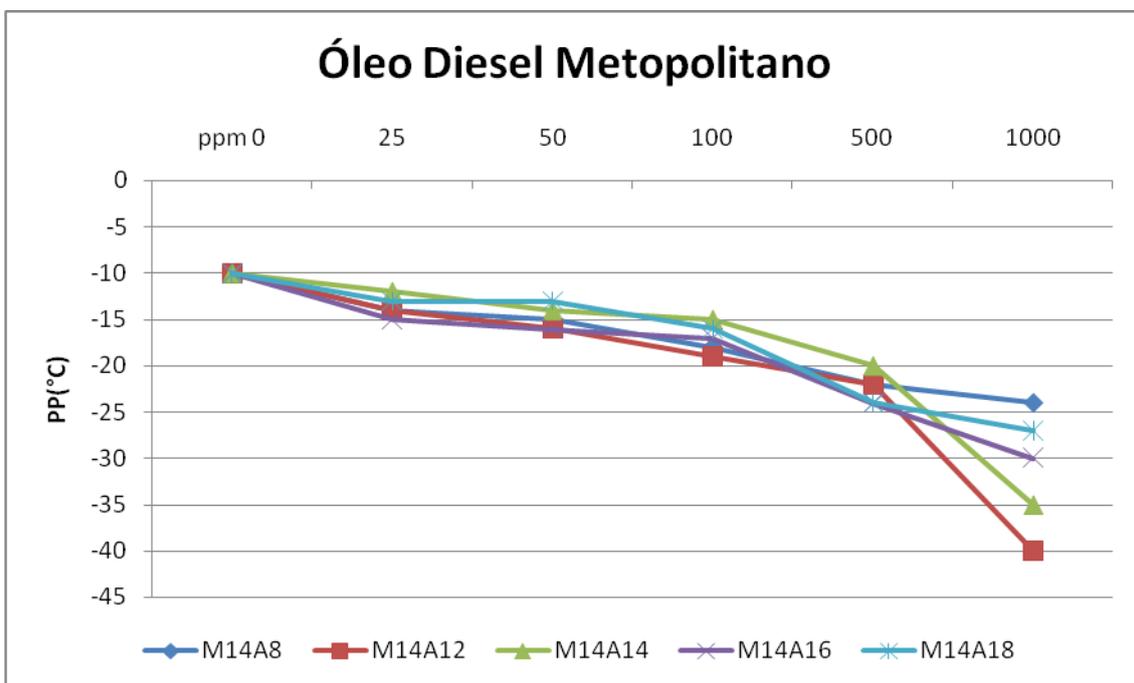


FIGURA 70: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ PARA O ÓLEO DIESEL DO TIPO METROPOLITANO UTILIZANDO OS COPOLÍMEROS.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

As condições de reação investigadas para a polimerização do ácido acrílico e metacrílico mostraram que o controle de massa molar em solução, via radicalar, gerou produtos monodispersos com baixa massa molar, mostrando que a técnica utilizada foi eficiente no controle da massa molar.

As reações de esterificação dos PAA geraram melhores resultados frente às reações de esterificação dos PMAA, nas condições reacionais estudadas, resultando em rendimentos mais elevados em menores tempos de reação e menores quantidades de álcool.

A síntese dos monômeros metacrilatos de alquila gerou produtos em bons rendimentos mostrando que a purificação por filtração em coluna, utilizando silicato de magnésio, que foi introduzida no método, foi bastante eficiente além de contribuir para a simplificação do processo.

As condições de reação para a síntese dos copolímeros, utilizando os comonômeros TDMA e AA, geraram copolímeros de composição 1:1, mostrando que a técnica de purificação utilizada fracionou o produto permitindo que as cadeias semelhantes em composição e tamanho fossem precipitadas, gerando o produto copolímero ácido que deu origem aos ésteres copoliméricos.

As reações de esterificação dos copolímeros de metacrilato de tetradecila e ácido acrílico geraram produtos totalmente esterificados, com baixa massa molar e polidispersão próximas de 1, como era objetivo do projeto.

Para o biodiesel metílico de palma – EMP-B5 e B20, os aditivos mostraram bastante atividade com destaque para o M14A12 que reduziu para -34°C o PP do B5 e para -14°C o PP do B20.

O uso dos aditivos sintetizados viabiliza a utilização do biodiesel de palma, um produto altamente saturado, uma vez que com a utilização do aditivo M14A12 o biodiesel de palma apresenta comportamento igual ao do biodiesel de soja B5 utilizado atualmente em território nacional.

Para o éster etílico de soja (EES) vários aditivos apresentaram bons resultados. Para o B100, os melhores aditivos foram o A12 e o M14, que reduziram o PP para -10°C e -12°C, respectivamente, assim como para o EES-B5 e B20 os aditivos mostraram excelente desempenho, com destaque para o

A14 que reduziu o PP do B5 para  $-35^{\circ}\text{C}$ , com apenas 500 ppm, e o M14A14 reduzindo o PP do B20 para  $-37^{\circ}\text{C}$  com 1000 ppm. Estes resultados viabilizam a incorporação de quantidade muito maior de biodiesel etílico de soja no óleo diesel brasileiro, que os atuais B5 composto com EMS, permitindo o aumento do mercado nacional para o biodiesel.

Para o éster metílico de soja EMS-B100 os melhores aditivos foram: o M14 mostrando uma redução do ponto de fluidez para  $-12^{\circ}\text{C}$ , e o M14A14 reduzindo para  $-9^{\circ}\text{C}$  o ponto de fluidez. Para o EMS-B5 o aditivo que apresentou maior atividade foi o A14 que com apenas 50 ppm reduziu para  $-18^{\circ}\text{C}$  o ponto de fluidez e com 1000 ppm resultou numa redução de  $35^{\circ}\text{C}$  no ponto de fluidez, valores muito superiores àqueles relatados na literatura.

Para o óleo diesel interior (REPAR-Petrobras), os aditivos foram eficientes até em 25ppm, com destaque para o A14 e o M14A16 (redução de  $36^{\circ}\text{C}$  e  $38^{\circ}\text{C}$ ), mostrando que o grupo pendente interfere positivamente na cristalização das parafinas.

Para o óleo diesel metropolitano os aditivos mostraram um excelente desempenho com destaque para os M14 que reduziu para  $-30^{\circ}\text{C}$  e para o M14A12 que reduziu para  $-40^{\circ}\text{C}$  o ponto de fluidez.

O uso de quantidades cada vez maiores de biodiesel favorece a agregação de valor às matérias-primas nacionais, desenvolve a indústria nacional, amplia a geração de emprego e renda em sua cadeia produtiva, com caráter nitidamente social, com enfoque na agricultura familiar, além de ser uma fonte energética renovável que favorece a redução das emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa.

Sendo assim, este trabalho mostra sua grande contribuição para a utilização cada vez maior de biodiesel na matriz energética, não só brasileira, mas também internacional, disponibilizando excelentes aditivos anticongelantes para diversos tipos de biodiesel, assim como para suas misturas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MOTA, C. J. A., SILVA, C. X. A. D., GONÇALVES, V. L. C., Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p.639-648, 2009.
- (2) LÔBO, I. P., FERREIRA, S. L. C., CRUZ, R. S. D., Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p.1596-1608, 2009.
- (3) SUAREZ, P. A. Z., SANTOS, A. L. F., RODRIGUES, J. P., ALVES, M. B., Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, p.768-775, 2009.
- (4) NABI, M. N., AKHTER, M. S., ZAGLUL SHAHADAT, M. M., Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel–biodiesel blends. **Bioresource Technology**, v. 97, p.372-378, 2006.
- (5) SIANGJAE0, S., GHEEWALA, S. H., UNNANON, K., CHIDTHAISONG, A., Implications of land use change on the life cycle greenhouse gas emissions from palm biodiesel production in Thailand. **Energy for Sustainable Development**, v. 15, p.1-7, 2011.
- (6) SMITH, P. C., NGOTHAI, Y., DZUY NGUYEN, Q., O'NEILL, B. K., Improving the low-temperature properties of biodiesel: Methods and consequences. **Renewable Energy**, v. 35, p.1145-1151, 2010.
- (7) GERIS, R., SANTOS, N. A. C. D., AMARAL, B. A., MAIA, I. D. S., CASTRO, V. D., CARVALHO, J. R. M., Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, p.1369-1373, 2007.
- (8) URIOSTE, D., CASTRO, M. B. A., BIAGGIO, F. C., CASTRO, H. F. D., Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Química Nova**, v. 31, p.407-412, 2008.
- (9) ATADASHI, I. M., AROUA, M. K., AZIZ, A. A., High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p.1999-2008, 2010.
- (10) FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. D. S., SCABIO, A., Biodiesel de soja : taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, p.19-23, 2005.
- (11) GUARIEIRO, L. L. N., PINTO, A. C., AGUIAR, P. F. D., RIBEIRO, N. M., Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 31, p.421-426, 2008.
- (12) AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B., 45, R. A. N. DOU 26.8.2014. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS Brasil.
- (13) CIVIL., P. D. R. C. 2005. Lei nº11.097.
- (14) CHIU, C.-W., SCHUMACHER, L. G., SUPPES, G. J., Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, p.485-491, 2004.
- (15) S., P. E. J., **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num país Engraçado.**, Fortaleza, 2003, pp.
- (16) ARAÚJO, F. D. D. S., MOURA, C. V. R. D., CHAVES, M. H., Biodiesel metílico de *Dipteryx lacunifera*: preparação, caracterização e efeito de

antioxidantes na estabilidade à oxidação. **Química Nova**, v. 33, p.1671-1676, 2010.

(17) MOSER, B. R., KNOTHE, G., CERMAK, S. C., Biodiesel from meadowfoam (*Limnanthes alba* L.) seed oil: oxidative stability and unusual fatty acid composition. **Energy & Environmental Science**, v. 3, p.318-327, 2010.

(18) ATADASHI, I. M., AROUA, M. K., AZIZ, A. A., Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, p.437-443, 2011.

(19) BOSHUI, C., YUQIU, S., JIANHUA, F., JIU, W., JIANG, W., Effect of cold flow improvers on flow properties of soybean biodiesel. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p.1309-1313, 2010.

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

(21) PÉREZ, Á., CASAS, A., FERNÁNDEZ, C. M., RAMOS, M. J., RODRÍGUEZ, L., Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties. **Bioresource Technology**, v. 101, p.7375-7381, 2010.

(22) KLEINOVÁ, A., PALIGOVÁ, J., VRBOVÁ, M., MIKULEC, J., CVENGROŠ, J., Cold Flow Properties of Fatty Esters. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, p.390-395, 2007.

(23) BORSATO, D., DALL'ANTONIA, L. H., GUEDES, C. L. B., MAIA, E. C. R., FREITAS, H. R. D., MOREIRA, I., SPACINO, K. R., Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**, v. 33, p.1726-1731, 2010.

(24) DOMINGOS, A. K., SAAD, E. B., VECHIATTO, W. W. D., WILHELM, H. M., RAMOS, L. P., The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p.416-423, 2007.

(25) PARK, J.-Y., KIM, D.-K., LEE, J.-P., PARK, S.-C., KIM, Y.-J., LEE, J.-S., Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. **Bioresource Technology**, v. 99, p.1196-1203, 2008.

(26) KNOTHE, G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p.1059-1070, 2005.

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

(28) RUDNICK, L. R., **Lubricant Additives Chemistry and Applications**, Wilmington, Delaware, U.S.A, 2008, pp.

(29) DESHMUKH, S., BHARAMBE, D. P., Synthesis of polymeric pour point depressants for Nada crude oil (Gujarat, India) and its impact on oil rheology. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p.227-233, 2008.

(30) DESHMUKH, S. J., BHUYAR, L. B., Transesterified Hingan (Balanites) oil as a fuel for compression ignition engines. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p.108-112, 2009.

(31) IMAHARA, H., MINAMI, E., SAKA, S., Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. **Fuel**, v. 85, p.1666-1670, 2006.

(32) CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., ZAIONCZ, S., OLIVEIRA, A. R. S., ALMEIDA, M. C. R., ZAWADZKI, S. F., AKCELRUD, L., AGUIAR, M., TABAK, D., LUCAS, E. F., Síntese de copolímeros metacrílicos através da modificação química do poli(metacrilato de metila) de massa molar Controlada. **Polímeros**, v. 9, p.156-162, 1999.

- (33) ERCEG KUZMIĆ, A., RADOŠEVIĆ, M., BOGDANIĆ, G., SRIĆA, V., VUKOVIĆ, R., Studies on the influence of long chain acrylic esters polymers with polar monomers as crude oil flow improver additives. **Fuel**, v. 87, p.2943-2950, 2008.
- (34) CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., **Poli(met)acrilatos: Síntese, Caracterização e Avaliação do Desempenho como Redutores de Ponto de Fluides de Petróleo Brasileiro.**, Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ, 2002.
- (35) AL-SABAGH, A. M., NOOR EL-DIN, M. R., MORSI, R. E., ELSABEE, M. Z., Styrene-maleic anhydride copolymer esters as flow improvers of waxy crude oil. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 65, p.139-146, 2009.
- (36) VERÍSSIMO, M. I. S., GOMES, M. T. S. R., Assessment on the use of biodiesel in cold weather: Pour point determination using a piezoelectric quartz crystal. **Fuel**, v. 90, p.2315-2320, 2011.
- (37) ARMAREGO, W. L. F., PERRIN, D. D., **Purification of Laboratory Chemicals**, Butterworth-Heinemann, 2000, pp.
- (38) HERMANS, J. J., Encyclopedia of polymer science and technology. Vol. I. A to amino acids, H. F. Mark, N. G. Gaylord, and N. M. Bikales, Editors, Interscience, New York, 1964. xviii + 893 pp., subscription \$40.00; single copy \$50.00. **Journal of Polymer Science Part A: General Papers**, v. 3, p.1245-1246, 1965.
- (39) BRAR, A. S., HOODA, S., GOYAL, A. K., Microstructure determination of 2-hydroxy ethyl methacrylate and methyl acrylate copolymers by NMR spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 828, p.25-37, 2007.
- (40) KIM, Y., HARWOOD, H. J., Analysis of sequence distribution in methyl methacrylate–methyl acrylate copolymers by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. **Polymer**, v. 43, p.3229-3237, 2002.