

JULIO CEZAR GIRARDI

OTIMIZAÇÃO DO PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO DE
BIODIESEL DE BABAÇU

CASCVEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2019

JULIO CEZAR GIRARDI

OTIMIZAÇÃO DO PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO DE
BIODIESEL DE BABAÇU

Dissertação apresentada à Universidade
Estatal do Oeste do Paraná como parte das
exigências do Programa de Pós-Graduação
em engenharia de Energia na Agricultura,
para a obtenção do título de Mestre.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido
Bariccatti

COORIENTADOR: Prof. Dr. Reginaldo
Ferreira Santos

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO - 2019

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

GIRARDI, JULIO CEZAR

OTIMIZAÇÃO DO PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO DE BIODIESEL DE BABAÇU / JULIO CEZAR GIRARDI;
orientador(a), Reinaldo Aparecido Bariccatti;
coorientador(a), Reginaldo Ferreira Santos, 2019.
54 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, 2019.

1. Biocombustíveis. 2. Biodiesel. 3. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio. I. Bariccatti, Reinaldo Aparecido . II. Santos, Reginaldo Ferreira . III. Título.

JULIO CEZAR GIRARDI

Otimização do ponto de entupimento de filtro a frio de biodiesel de babaçu

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, linha de pesquisa Biocombustíveis, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Reinaldo Aparecido Bariccatti

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Samuel Nelson Melegari de Souza

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Clayton Antunes Martin

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus de Toledo (UTFPR)

Cascavel, 12 de março de 2019

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à minha família, pois sem o apoio de cada um eu não seria a pessoa que sou. Ao meu pai, Ari Luiz Girardi, à minha irmã, Leticia Lara Girardi, e em especial à minha mãe, Azita Simoneto Girardi, pelos conselhos, amor e confiança depositados em mim.

Agradeço à Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE com toda a estrutura necessária para o desenvolvimento deste projeto.

Ao meu orientador, Professor Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti, pela orientação nesse trabalho e por todos os ensinamentos dentro e fora da sala de aula.

A todas as pessoas que me auxiliaram na coleta de dados na Universidade Estadual de Londrina – UEL, em especial a Professora Dr. Carmen Guedes.

Agradeço também aos meus amigos Fábio Luis Fronza, Eduardo Figueiredo, Lucas Henrique dos Santos e Márcio Tezza, pelos princípios e ideais semelhantes. E em especial a Camila Zeni do Amaral, pela ajuda, pelo carinho, pela compreensão e pelos momentos bons a seu lado.

À CAPES por toda a ajuda financeira ao longo destes dois anos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	4
Figura 2	15
Figura 3	17
Figura 4	19
Figura 5	19
Figura 6	20
Figura 7	21
Figura 8	22
Figura 9	22
Figura 10	24
Figura 11	25
Figura 12	26
Figura 13	27
Figura 14	32
Figura 15	33
Figura 16	33
Figura 17	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	6
Tabela 2	12
Tabela 3	13
Tabela 4	20
Tabela 5	26
Tabela 6	26
Tabela 7	28
Tabela 8	28
Tabela 9	29
Tabela 10	30
Tabela 11	30
Tabela 12	31
Tabela 13	34
Tabela 14	35
Tabela 15	36
Tabela 16	37
Tabela 17	37
Tabela 18	38
Tabela 19	39

GIRARDI, Julio Cezar. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Fevereiro de 2019. **Otimização do ponto de entupimento de filtro a frio de biodiesel de babaçu.** Professor Orientador: Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti. Professor Coorientador: Dr. Reginaldo Ferreira Santos.

RESUMO

A crescente demanda de energia liga a modernização à industrialização, aliada com a preocupação ambiental impulsionada pelo aquecimento global e desequilíbrios climáticos, cada vez mais impulsionando a pesquisa sobre biocombustíveis. Dentre os principais biocombustíveis pesquisados encontra-se o biodiesel, que apresenta benefícios como não ser tóxico, não ser aromático, não ser surfactante, ser biodegradável e apresentar boa lubrificação. Apesar de tais benefícios para o meio ambiente, suas propriedades como combustível ainda não são ideais, apresentando características físico-químicas que, se não controladas, danificam e diminuem a performance dos motores, como a estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio. Como solução para estes problemas, estudos utilizando misturas que possam melhorar as características dos biodieseis vêm sendo realizados, estas misturas são diversas, dentre as mais comuns são em relação as blends com diesel, utilização de álcoois e de outros biodieseis. Este trabalho teve como proposta utilizar um planejamento fatorial 2^3 em escala laboratorial de forma a otimizar o processo de anticongelamento do biodiesel de babaçu, utilizando álcool isoamílico, cânfora e limoneno. Inicialmente, o biodiesel foi caracterizado seguindo as normas técnicas pré-estabelecidas, posteriormente, foram realizadas as misturas aditivas seguindo as proporções pré-estabelecidas pelo planejamento fatorial. Em seguida, foram avaliadas as propriedades de congelamento, assim como as demais propriedades físico-químicas dos combustíveis produzidos. Foi possível verificar que houve uma melhora em relação ao biodiesel puro da estabilidade oxidativa por meio do uso dos aditivos, quanto ao ponto de entupimento de filtro a frio, apesar de não ser observada significância para a melhora ocorrida entre as amostras. Além disso, foi possível verificar também a tendência da viabilidade dos aditivos testados como agentes anticongelantes. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel, babaçu, aditivos, anticongelantes, ponto de entupimento de filtro a frio.

Girardi, Julio Cezar. Me. State University of West Paraná, February 2019. **Optimization of the cold filter clogging point of babassu biodiesel.** Advisor Professor: Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti. Co-advisor Professor: Dr. Reginaldo Ferreira Santos.

SUMMARY

The growing demand for energy linked by modernization and industrialization, coupled with environmental concerns fueled by global warming and climate imbalances, increasingly pushing biofuel research. Among the main biofuels studied is biodiesel, which is derived from the transesterification of vegetable oils or animal fats, and which, because it presents benefits such as non-toxic, non-aromatic, non-sulfating, biodegradable and good lubrication. Despite the benefits of biodiesel to the environment, its properties as a fuel are still not ideal, presenting physical and chemical characteristics that, if not controlled, damage and decrease the performance of the engines, such as viscosity, specific mass, oxidative stability and cold filter plugging point. As a solution to these problems, studies using mixtures that can improve the characteristics of biodiesels have been performed, these mixtures are diverse, the most common are with diesel, use of alcohols and other biodiesels. This work proposes to apply a factorial design 2^3 in laboratory scale in order to optimize the antifreeze process of babassu biodiesel, using isoamyl alcohol, camphor and limonene. The biodiesel was characterized, following technical standards, afterwards, the additive mixtures were used following the proportions established by the factorial design, and then the freezing properties and other physicochemical properties were evaluated. In this way, this work attempts to use the additives at the biodiesel to obtain better quality biodiesel, which can be used as biofuel, and to determine the optimum conditions for each proposed additive. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

KEYWORDS: biodiesel, babassu, additives, antifreezing cold filter plugging point.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	2
1.1.1. Objetivo Geral	2
1.1.2. Objetivos Específicos	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS	3
2.2 BIODIESEL	4
2.3 BIODIESEL DE BABAÇU	5
2.4 PROPRIEDADES E QUALIDADE DO BIODIESEL	6
2.4.1 Densidade	8
2.4.2 Viscosidade	8
2.4.3 Ponto de fulgor	9
2.4.4 Número de cetanos	9
2.4.5 Valor calorífico	9
2.4.6 Valor de iodo	9
2.4.7 Índice de saponificação	10
2.4.8 Propriedades congelantes do biodiesel	10
2.5 ADITIVOS ANTICONGELANTES	12
2.5.1 Álcool como aditivo anticongelante	13
2.5.2 Fragmentos carbônicos volumosos como aditivos anticongelantes	15
3. MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1. LOCAL DO EXPERIMENTO	18
3.2. MATÉRIAS-PRIMAS	18
3.3. PRODUÇÃO DO BIODIESEL	18
3.3.1. Reação de transesterificação	18
3.3.2. Purificação do biodiesel	19
3.4. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL	20
3.4.1. Teor de Água	20
3.4.2. Viscosidade Cinemática a 40°C	20
3.4.3. Massa Específica a 20°C	21
3.4.4. Espectroscopia de Infravermelho	22
3.4.5. Estabilidade Oxidativa	22
3.4.6. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, ponto de nuvem e ponto de congelamento	23
3.4.6.1 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	23
3.4.6.2 Ponto de nuvem e ponto de congelamento	25
3.5. PREPARAÇÃO DAS BLENDS POR PLANEJAMENTO 2 ³	25
3.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	27
4.1.1 Espectro Infravermelho	27
4.1.2 Propriedades físico-químicas do biodiesel de babaçu	28
4.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C	28
4.3 MASSA ESPECÍFICA A 20°C	29
4.4. ESTABILIDADE OXITAVIDA	31
4.5 PONTO DE NUVEM E DE CONGELAMENTO	36
4.6 PONTO DE ETUPIAMENTO DE FILTRO A FRIO	38
5. CONCLUSÕES	40
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1. INTRODUÇÃO

Os atuais problemas ambientais ocasionados, entre outros fatores, pelo uso intensivo e desordenado dos recursos naturais trouxe consequências negativas para o meio ambiente, principalmente após a Revolução Industrial como, por exemplo, desequilíbrios climáticos e alterações de ecossistemas. A poluição atmosférica, que leva indiretamente ao aquecimento global, é fortemente influenciada pela queima de combustíveis fósseis (KAOSHAN et al., 2015).

De forma a reduzir o uso de combustíveis fósseis, diversos países vêm apostando no desenvolvimento de biocombustíveis renováveis, biodegradáveis e ambientalmente corretos, assim como sucedâneo ao óleo diesel mineral, constituídos de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente (PARENTE, 2003 *apud* TEIXEIRA, 2008). Entre os biocombustíveis disponíveis atualmente, pode-se encontrar o biodiesel que, por ser um combustível renovável, biodegradável e não tóxico, tem atraído interesse podendo ser um possível substituinte do diesel ou mesmo um aditivo, visto que apresenta propriedades semelhantes ao combustível derivado do petróleo.

Apesar dos benefícios do biodiesel para o meio ambiente, suas propriedades como combustível ainda não são ideais, apresentando um poder calorífico menor que o diesel puro e características físico-químicas que, se não controladas, danificam e diminuem a performance dos motores, como a viscosidade, massa específica, estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio.

O ponto de entupimento de filtro a frio é um dos principais impedimentos para a não utilização generalizada do biodiesel, sendo um fator crítico, especialmente em países com temperaturas frias, uma vez que o combustível começa a cristalizar causando entupimentos no motor. Este fator, aliado com a baixa estabilidade do biodiesel, também é responsável pela não utilização do biodiesel como combustível voltado para a aviação, pois impossibilita voos de alta altitude (SAJJADI, RAMAN, ARANDIYAN, 2016; SAYNOR, BAUEN, LEACH, 2003).

Como solução para tais problemas, diversos estudos estão sendo realizados nesta área de maneira a melhorar as propriedades, geralmente, utilizando misturas que possam favorecer as características dos biodieseis. Estas misturas são diversas

e as mais comuns estão relacionadas com as blends com diesel, utilização de álcoois e outros biodieseis.

Considerando a intensa busca por combustíveis renováveis e as formas de otimizar estes combustíveis, o trabalho proposto busca a elaboração de um planejamento fatorial para determinar o nível ótimo no rendimento de compostos anticongelantes que serão analisados para a melhora do ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel de babaçu.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Aplicar um planejamento fatorial 2^3 em escala laboratorial de forma a otimizar o processo de anticongelamento do biodiesel de babaçu, utilizando álcool isoamílico, cânfora e limoneno.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Realizar reações de transesterificação via catálise básica, para obtenção de ésteres etílicos a partir do babaçu;
- Caracterizar o biodiesel de babaçu físico-quimicamente;
- Desenvolver um planejamento fatorial de segunda ordem, com 3 variáveis, entre o álcool isoamílico, a cânfora e o limoneno;
- Definir as condições ideais do processo aplicando o ajuste dos modelos por análise da variância;
- Avaliar a qualidade do biodiesel obtido, segundo a legislação brasileira vigente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

De acordo com a Lei 12.490, sancionada em 16 de setembro de 2011, entende-se por biocombustível: substância derivada de biomassa renovável, tal como biodiesel, etanol e outras substâncias estabelecidas em regulamento da ANP, que pode ser empregada diretamente ou mediante alterações em motores a combustão interna ou para outro tipo de geração de energia, podendo substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2011).

O termo "biocombustíveis" refere-se habitualmente aos combustíveis líquidos derivados da biomassa, como produtos agrícolas, silvícolas ou da pesca, resíduos industriais ou resíduos urbanos.

Os biocombustíveis podem ser diferenciados de acordo com suas características, incluindo tipo de matéria-prima, processo de obtenção e especificação técnica do combustível e de seu uso. Em razão dessa multiplicidade de distinções possíveis, várias definições estão em uso para os tipos de biocombustível. Duas tipologias comumente usadas são biocombustíveis de "Primeira, Segunda e Terceira geração" e "Convencionais e Avançados" (ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING, 2017).

Apesar da ampla gama de combustíveis serem definidas como biocombustíveis, somente o etanol e o biodiesel são regulamentados e estão inseridos na cadeia energética nacional.

A utilização de biocombustíveis no Brasil teve início nos anos 1920, com a produção e utilização do etanol, mas, apenas em 1975, com o fomento impulsionado pelo programa Proálcool, seu papel foi definido como sendo uma alternativa caso a volatilidade dos preços do petróleo continue (LEITE e LEAL, 2007).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) foi lançado em 2005 e, a partir de então, o Estado passou a ter metas de uso de biodiesel na matriz energética nacional. De 2005 a 2007, a adição de dois por cento de biodiesel ao diesel fóssil era autorizativa, evoluindo para ser obrigatória, no mesmo percentual (2%), de 2008 a 2012. Além disso, novas atribuições relativas aos biocombustíveis foram atribuídas ao Conselho Nacional de Política Energética e à ANP, que passou a ser denominada "Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis" (TÁVORA, 2011).

2.2 BIODIESEL

A Sociedade Americana para teste de Materiais (ASTM) define biodiesel como um “combustível líquido sintético, originário de matéria-prima renovável e constituída pela mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais”, definição semelhante a de KNOTHE et al (2006) que traz a definição como sendo um combustível alternativo, composto de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, derivados de fontes renováveis, e o biodiesel puro é designado B100. Este combustível é obtido pela conversão de óleos vegetais ou gorduras animais por meio da reação de transesterificação e tem como coproduto a glicerina.

Ghesti et al. (2012) descrevem o biodiesel como um biocombustível produzido a partir de biomassas renováveis por meio de processos como o craqueamento, a esterificação ou a transesterificação, e que pode ser via etílica (uso do etanol) ou metílica (uso do metanol).

A transesterificação (Figura 1) por rota metílica é a mais comum e, nesse processo, os triglicerídeos reagem com o álcool de cadeia curta resultando em monoálquils ésteres de ácido graxos de cadeia longa. O resultado desse processo é um combustível renovável, biodegradável, e não tóxico, o biodiesel. (VERMA, SHARMA E DWIVEDI, 2016).

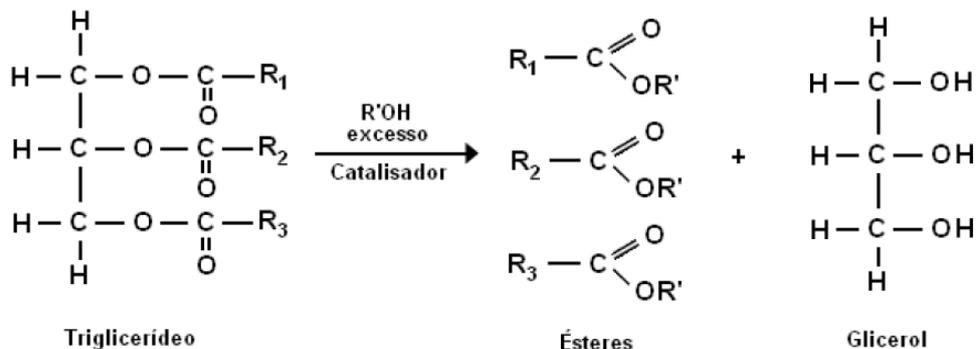


Figura 1 – Reação de transesterificação.

Fonte: RESENDE ET AL (2005)

Nessa reação de transesterificação, óleos ou gorduras são catalisados por ácidos, bases ou enzimas, sendo que os catalisadores básicos são comumente mais utilizados, pois fornecem alto rendimento na reação com baixo custo. Dentre os catalisadores básicos, os alcóxidos são mais ativos, com rendimentos superiores a 98%, porém são mais sensíveis à presença de água. Entretanto, os hidróxidos de sódio e de potássio, embora menos ativos, apresentam menor custo e promovem rendimentos satisfatórios (LÔBO et al., 2009).

Os álcoois de cadeia curta são mais utilizados para a transesterificação de óleos e gorduras, pois facilitam a reação química. Sendo assim, o metanol e o etanol são os mais empregados. A transesterificação por rota metílica é a mais consolidada na produção de biodiesel em escala comercial, visto que o metanol é mais reativo e utiliza menor temperatura e menor tempo para a reação. O etanol possui produção consolidada no Brasil, além de ser menos tóxico e produzir um biodiesel com maior número de cetanos e lubricidade. No entanto, a reação por rota etílica resulta uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, sendo assim mais difícil de separá-los.

MEHER et al. (2006) cita que o diesel pode ser substituído totalmente pelo biodiesel, uma vez que este apresenta vantagens em relação ao petro-combustível, como ser proveniente de fontes renováveis, possuir uma combustão mais limpa, uma menor emissão de gases causadores do efeito estufa, resultando em uma minimização da poluição atmosférica.

Pereira et al. (2012) também mencionam a grande atenção nos últimos anos voltada ao biodiesel, uma vez que possui poucos impactos e passivos ambientais, além das altas nos preços do diesel oriundo de fontes fósseis. E, apesar do biodiesel ainda possuir elevado custo de produção, se difere do diesel por diversificar a matriz energética, além de reduzir a necessidade de importações e a dependência do combustível fóssil.

2.3 BIODIESEL DE BABAÇU

A palmeira de babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart.) é uma das mais importantes das regiões norte e nordeste e encontra-se em torno do sul da Bacia Amazônica, sendo os estados do Maranhão, Piauí e Tocantins onde se localizam as maiores extensões de matas com predominância destas palmeiras. LIMA et al. (2007) citam que no nordeste brasileiro há uma área de cerca de 12 milhões de hectares plantados com babaçu, sendo que a maior parte está concentrada no estado do Maranhão.

Da semente de babaçu, é possível extrair um óleo que possui uma coloração amarelo transparente, bem como composição predominantemente de ácidos graxos saturados considerado, assim, um óleo não comestível. O coco do babaçu possui, em média, 7% de amêndoas, das quais são extraídos cerca de 65% de óleo (PAIVA et al., 2013).

Apesar de ser constituído de diversos ácidos graxos saturados e insaturados, o óleo de babaçu é composto predominantemente de ácido láurico, isto facilita a reação de transesterificação pela cadeia carbônica curta, que resulta em uma

interação mais efetiva com o álcool, obtendo um biodiesel com características físico-químicas adequadas às especificações da Agência Nacional do Petróleo – ANP (LIMA et al., 2007).

2.4 PROPRIEDADES E QUALIDADE DO BIODIESEL

O que define as principais propriedades físico-químicas dos biodieseis é a matéria-prima utilizada para sua produção, sendo que as características dos biodieseis seguem um padrão similar ao que acontece nos óleos, em razão da composição dos ácidos graxos presentes nos óleos, que interverem diretamente na composição de ésteres do biodiesel (SAJJADI, RAMAN E ARANDIYAN, 2016).

Para padronizar e assegurar a qualidade desse combustível, a norma brasileira definida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2014), por meio da Resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014, define o biodiesel como sendo um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que consiga atender aos padrões de especificação contidas no Regulamento Técnico nº 3/2014, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Especificações do Biodiesel segundo o Regulamento Técnico nº 3/2014

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,02	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884

			15554		EN 14108 (5)
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15555	-	EN 14109 (5)
			15553	-	EN 14538 (5)
			15556		
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538 (5)
			15556		
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-9	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	14448	664	EN 14104 (5)
			-	-	
			15771	6584 (5)	EN 14105 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15908 (5)	-	EN 14106 (5)
			-		
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15908 (5)	-	
			15342 (5)		
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15344	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15908 (5)		
			15342 (5)		
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15344	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15908 (5)		
			15342 (5)		
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15344	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15908 (5)		
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de lodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	H	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Fonte: ANP (2014)

Sukjit et al. (2011) citam as qualidades de queima e de fornecimento de energia que o biodiesel possui que o tornam combustível renovável mais utilizado em motores com ignição por compressão, pois, após sua queima, o biodiesel libera quantidades de material particulado e monóxido de carbono inferiores ao diesel fóssil, isso por conta da composição química de oxigênio existente no biodiesel, que proporciona uma queima completa e um processo de combustão mais limpo. Além disso, quando

adicionado biodiesel ao diesel e a álcoois, melhora-se as propriedades de viscosidade e lubrificidade.

No entanto, Abdelnur et al. (2013) traz que, apesar dos benefícios, para que haja uma comercialização bem-sucedida e a total aceitação do biodiesel como combustível, pelo mercado, deve-se dispor de um grande esforço no sentido de assegurar as suas propriedades de combustível. Para isso, é necessário um eficiente controle de qualidade, o que é um desafio para o biodiesel, já que a sua composição e características variam de acordo com a matéria-prima utilizada.

Além das resoluções de controle do biodiesel nacionais, existem também as normas internacionais. As mais comuns são a norma americana ASTM D6751 e a norma europeia EN 14214. Essas normas auxiliam na manutenção da qualidade do combustível e asseguram que não haja contaminação do meio ambiente em razão das emissões deste combustível, assim como garantem a segurança no transporte e no manuseio do combustível, prevenindo a possível degradação do produto durante o processo de estocagem.

2.4.1 Densidade

A densidade que é definida basicamente pela massa por unidade de volume, é uma das principais propriedades do biodiesel, pois ela define a quantidade de combustível injetada no motor, uma vez que este controle é realizado por meio do volume de combustível injetado que, no caso do biodiesel, leva maior massa comburente. Outro fator importante é que este parâmetro correlaciona viscosidade, valor de aquecimento e número de cetano (SAJJADI, RAMAN E ARANDIYAN, 2016).

2.4.2 Viscosidade

A viscosidade, definida como o tempo de escoamento de um volume líquido sob ação gravitacional em um capilar de vidro a 40 °C, é um dos principais causadores de problemas associados ao biodiesel, uma vez que o biodiesel geralmente possui uma viscosidade maior que a do diesel fóssil. O diesel, é cerca de 9 a 17 vezes menos viscoso que os óleos vegetais, e 1,6 vezes menos viscoso que o biodiesel. Normalmente, combustíveis mais viscosos tendem a formar gotículas maiores após a injeção, resultando em menor atomização e criando problemas nos motores como: depósito de carbono e polimerização. Outro revés apresentado, é que, em mistura com o ar, um combustível viscoso tende a apresentar combustão mais lenta e mais fraca, maior emissão de carbono e fumaça no escapamento. No entanto, combustíveis

com baixa viscosidade tendem a não fornecer a lubrificação adequada e ajuste preciso das bombas de injeção, ocasionando desgaste ou vazamentos no motor (FREITAS et al., 2011)

2.4.3 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é outra propriedade-chave para o biodiesel, pois, geralmente, é por meio dela que se determina o manuseio, transporte, condições de armazenamento e sua classificação sob o código NFPA (Associação Americana de Proteção a Incêndios). Essa propriedade é definida como a temperatura mínima a qual um combustível inflama momentaneamente em contato com chama ou faísca, em pressão de 1 atm. Existem diferenciações para as duas principais normas aceitas internacionalmente quanto ao ponto de fulgor do B100, pois, enquanto a norma ASTM D6751 propõe um ponto de fulgor superior a 130 °C, a norma EM 14214 fixa um valor mínimo de 120 °C. Já a norma brasileira ANP 07/2008 fixa em 100°C (AFFENS E MCLAREN, 1972; SAJJADI, RAMAN E ARANDIYAN, 2016).

2.4.4 Número de cetanos

O número de cetano (CN) denota a autoinflamabilidade de um combustível. É um indicador adimensional das características de ignição do combustível, afetando o nível de ruído, o desempenho do motor e as emissões geradas. Quanto maior o número de cetano maior combustão, porém menos tempo para realizar a ignição. O mínimo para atender o padrão ASTM é de 47, sendo que o biodiesel, geralmente, possui uma faixa de cetanos entre 48 e 67, diferenciando-se pela matéria-prima utilizada, mas atendendo a norma ASTM (SAJJADI, RAMAN E ARANDIYAN, 2016).

2.4.5 Valor calorífico

O valor calorífico é a quantidade de calor liberado durante o processo de combustão de um grama de combustível produzindo H₂O e CO₂. Esta propriedade caracteriza o teor energético dos combustíveis e, assim, sua eficiência. Este valor calorífico aumenta conforme o comprimento da cadeia carbônica e o número de moléculas de combustível (LUIS FELIPE, JAVIER ESTEBAN E ALICE DEL RAYO, 2012).

2.4.6 Valor de iodo

O valor de iodo demonstra a tendência do óleo e da gordura à oxidação, polimerização, bem como de formar incrustações no motor, influenciando, assim, na

estabilidade oxidativa e no ponto de entupimento de filtro a frio, pois é uma medida da instauração total (SAJJADI, RAMAN e ARANDIYAN, 2016).

2.4.7 Índice de saponificação

O valor de saponificação representa o número necessário de catalisador em miligramas capaz de saponificar um grama de óleo ou gordura sob condições específicas (PREDOJEVIC, SKRBIC E DURISIC-MLADENOVIC, 2012). Predojevic, Skrbic e Durisic-Mladenovic (2012) citam que, em geral, ésteres têm valores de saponificação semelhantes quanto ao óleo utilizado para sua produção.

2.4.8 Propriedades congelantes do biodiesel

As propriedades de fluxo a frio demonstram o comportamento do fluxo do biodiesel em ambientes com baixa temperatura, estas propriedades são: ponto de nuvem ou ponto de turvamento (CP), ponto de fluidez (PP) e ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP). O ponto de nuvem (CP) é a temperatura a partir da qual se observa o primeiro cluster por conta da cristalização dos ésteres do biodiesel (DWIVEDI e SWARMA, 2014), esta propriedade pode ser medida de acordo com vários padrões ASTM com D2500, D5771, D5772 e D5773 (MONIRUL ET AL., 2015). O ponto de nuvem influencia diretamente na obstrução de injetores e peças do motor, por conta dos depósitos de clusters (DWIVEDI E SWARMA, 2014). O ponto de fluidez (PP) é definido como a temperatura mais baixa na qual o movimento da amostra ainda é observado sob as condições específicas prescritas nos testes (ASTM, 2012). Esta propriedade é sempre menor que o ponto de nuvem e acontece quando há o crescimento de cristais suficiente para evitar o movimento do biodiesel (DWIVEDI e SWARMA, 2014). Este ponto pode ser definido conforme as normas ASTM nos seguintes padrões de análise, D97, D5949, D5950, D5985, D6749 e D6982 (MONIRUL et al., 2015). O ponto de congelamento de filtro a frio é definido com a temperatura mais alta em que determinado volume de combustível não passa por meio de um dispositivo de filtração (45 µm) em um tempo de 60 s. Já no teste de vazão, a baixa temperatura (LTFT) demonstra a temperatura mais baixa na qual 180 mL de determinada amostra pode passar pelo filtro em 60s ou menos (EDITH, JANIUS e YUNUS, 2012). Esta propriedade define a temperatura de obstrução das peças presentes no motor (HOEKMAN et al., 2012; DWIVEDI E SHARMA, 2014; SMITH et al., 2010).

A cristalização depende do empacotamento molecular e da interação entre as moléculas (RODRIGUES et al., 2006). O perfil de ácidos graxos é o principal fator que define as propriedades de fluxo de filtro a frio do biodiesel. Quanto maior o teor de ácidos graxos insaturados no óleo utilizado para a produção do biodiesel melhor as propriedades de fluxo de filtro a frio do biodiesel gerado. Em contraste a isso, um maior valor de ácidos graxos saturados ocasiona em propriedades de filtro a frio piores, e em biodiesel com maior viscosidade (LIU, 2015).

O estudo de Benjumea, Agudelo e Agudelo (2008) demonstrou que gorduras com maior teor de ácidos graxos saturados têm efeito maior em propriedades de fluxo a frio que as contendo ácidos graxos insaturados. Outros fatores como o peso molecular, ramificações e a presença de grupos polares nas cadeias carbônicas do ácido graxo têm efeitos nestas propriedades. (KNOTHE E DUNN, 2009). As propriedades de fluxo de filtro a frio dependem do comprimento da cadeia de ácidos graxos, então, óleos com maior teor de ácidos graxos pesados mostram o mesmo efeito que ácidos graxos saturados (IMAHARA, MINAMI E SAKA, 2006). Outro fator que afeta estas propriedades é o álcool usado na reação de transesterificação para produção do biodiesel (MOSER, 2014). Álcoois com alto peso molecular, ou seja, com maior cadeia carbônica, tendem a melhorar as propriedades de fluxo de filtro a frio, porém afetam negativamente outras propriedades como a densidade e a viscosidade (SMITH et al., 2010; KNOTHE, 2005). Outro fator que afeta estas propriedades são as condições de operação da produção do biodiesel (SORATE E BHALE, 2015).

No estudo conduzido por Sajjadi, Raman e Arandiyani (2016) foram avaliados vários modelos para prever os pontos de entupimento, de nuvem e de fluidez, isto com base na composição dos ácidos graxos (AL-SHANABLEH, EVCIL E SAVAS, 2016; WANG et al., 2012; RAMOS et al., 2009; SARIN et al., 2010), na estrutura molecular (SARIN ET AL., 2010, SARIN ET AL., 2009; BOLONIO ET AL., 2015), e nas propriedades termodinâmicas (IMAHARA, MINAMI E SAKA, 2006; LOPES ET AL., 2008; CHEN E CHEN, 2016; ABE ET AL., 2016) que se mostram capazes de prever as propriedades de fluxo de filtro a frio, demonstrando que estas propriedades são principalmente afetadas pelos ácidos graxos saturados de cadeia carbônica longa e que, para melhorar estas propriedades, é mais importante e difícil, melhorar o ponto de nuvem que o ponto de fluidez (KNOTHE E RAZON, 2017; ABE ET AL., 2016; SIERRA-CANTOR).

Geralmente, as propriedades de fluxo de filtro a frio do biodiesel são piores que as do diesel de petróleo, podendo eventualmente se tornar tão compactado a ponto

de obstruir as linhas de abastecimento de combustível no motor (SAJJADI; RAMAN; ARANDIYAN, 2016).

Estas propriedades são os principais impedimentos para a não utilização generalizada do biodiesel, o ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP) é um fator crítico para a utilização do biodiesel, especialmente em países com temperaturas frias, uma vez que o combustível começa a cristalizar causando entupimentos no motor. Geralmente, combustíveis contendo alta porcentagem de ácidos graxo saturados de cadeia longa, como o ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0) possuem propriedades de fluxo de filtro a frio mais baixas que os demais. Nas normas internacionais que definem os padrões de qualidade dos biodieseis, como a EN 14214 e a ASTM D6751, não é esclarecido um parâmetro para as baixas temperaturas, uma vez que cada país possui realidades climáticas diferentes e pode especificar certos limites de temperatura para diferentes épocas do ano (SAJJADI; RAMAN; ARANDIYAN, 2016). No Brasil, o ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel é regulamentado pelo regulamento técnico nº 3/2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), sendo que o limite desta propriedade varia conforme as unidades da federação e os meses do ano. A tabela 2 representa o limite estabelecido pelo regulamento.

Tabela 2 – Especificações do Biodiesel segundo o Regulamento Técnico nº 3/2014

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP - MG – MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC – RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Fonte: ANP (2014)

2.5 ADITIVOS ANTICONGELANTES

Os aditivos são substâncias que são acrescentadas em pequenas quantidades a fim de alterar as propriedades do composto aditivado para que atinja as características desejadas. Entretanto, a ANP já define como aditivo o etanol anidro que é adicionado nas proporções de 20% a 25% na gasolina brasileira (ANP, 2014).

Para que um aditivo seja viável, ele deve prover os seguintes itens: proteção contra corrosão; proteção contra o congelamento; proteção contra fervura; proteção contra incrustações; proteção da acidez; proteção antiespumante; proteção antidispersante. Na tabela 3, tem-se os principais componentes aditivos e suas funções utilizados para a gasolina e para o diesel.

Tabela 3 – Principais componentes aditivos e suas funções

ADITIVOS	COMPOSIÇÕES
Antioxidantes	Aminas aromáticas e fenóis
Anticorrosivos	Ácidos carboxílicos e carboxilatos
Desativadores de metais	Agentes quelantes
Demulsificadores	Derivados de poliglicóis
Compostos antidetonantes	Metilciclopentadienil manganês
	Tricarbólita (MMT)
Anticongelamento	Surfactantes, álcoois e glicóis
Corantes	Ácidos carboxílicos/carboxilados
Detergentes/dispersante	Aminas e imidas
<i>Drag reducers</i>	Polímeros de alta massa molecular

Fonte: MELLO (2008)

No caso dos aditivos usados no biodiesel, estes afetam propriedades como o fluxo de filtro a frio, estabilidade oxidativa, valores de aquecimento, lubricidade, índice de cetanos, emissões atmosféricas, entre outros (ALI ET AL., 2014). Contudo, alguns aditivos que apresentam efeitos como melhorar algumas propriedades, como o fluxo de filtro a frio, tendem a pioram outras, como a densidade e a viscosidade (ALI, MAMAT E FAIZAL, 2013).

Os aditivos anticongelantes utilizados nos biodieseis podem ser de dois tipos, os depressores do ponto de fluidez e modificadores de cristalização (SMITH ET AL. 2010). Os primeiros são geralmente copolímeros de baixo peso molecular ou derivados (KNOTHE, 2004), e atuam em evitar a obstrução do fluido nos motores (MISRA E MUSTHY, 2011). Já os modificadores de cristalização são aditivos com fragmentos carbônicos volumosos a fim de evitar a organização molecular impedindo a formação da cristalização no combustível (KNOTHE, 2004). De acordo com Abe et al (2016), os melhores aditivos para beneficiar melhorar as propriedades de filtro a frio são aqueles que possuem baixo peso molecular, baixo ponto de fusão e que possuem ramificações, além de não serem aromáticos (SIERRA-CANTOR; GUERRERO-FAJARDO, 2017).

2.5.1 Álcool como aditivo anticongelante

Historicamente, os álcoois têm funções aditivas no diesel, pois melhoram algumas de suas propriedades como viscosidade, densidade e ponto de filtro a frio. Sendo assim, sua utilização em pesquisas como aditivos para o biodiesel é bastante estudada, uma vez que estes melhoram exatamente as propriedades as quais o biodiesel exige.

Dessa maneira, observa-se que estes aditivos melhoram gradativamente o ponto de fluidez dos biodieseis, sendo que, conforme a adição de álcool, maior a redução na temperatura de fluidez do biodiesel. Neste quesito, destaca-se o estudo de Abe et al. (2016) que demonstrou a eficiência do uso de álcoois como aditivo anticongelante, sendo utilizados os álcoois t-butanol, álcool oleico em misturas com biodiesel de oliva, canola e de soja, com resultados de decaimento de até -5°C para misturas de canola e álcool oleico em 10%, e de -5°C para misturas de oliva com álcool t-butanol a 10%.

Ao compararmos os estudos de Verma, Sharma e Dwivedi (2016) e de Lapuerta et al. (2018), quando ambos estudaram os potenciais do etanol como aditivo anticongelante no biodiesel de Palma, observa-se um potencial de redução de $15,6^{\circ}\text{C}$ no estudo de Verma, Sharma e Dwivedi (2016) e uma redução de 3°C para o estudo de Lapuerta et al. (2018).

O ponto de congelamento no estudo de Verma, Sharma e Dwivedi (2016) é de $19,7^{\circ}\text{C}$ e foi reduzido até $4,1^{\circ}\text{C}$, já no estudo de Lapuerta et al. (2018) o ponto de congelamento do biodiesel puro foi de -1°C sendo este reduzido para -4°C demonstrando o potencial deste álcool como aditivo anticongelante.

Verma, Sharma e Dwivedi (2016) também utilizaram o butanol como aditivo anticongelante para o biodiesel obtendo resultados de redução no ponto de congelamento de até -4°C para misturas deste álcool a 20% com o biodiesel de palma. Utilizando do mesmo álcool, Makareviciene, Kazancev e Kazanceva (2015) obtiveram redução de -7°C para -8°C , quando analisaram a mistura de 20% de butanol em biodiesel proveniente da canola demonstrando, assim, que, mesmo em biodieseis com valores de pontos de congelamento menores, este álcool ainda se mostra eficiente como agente anticongelante.

O álcool isoamílico (Figura 2) é um álcool claro e incolor de fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Ele é um dos isômeros do álcool amílico de densidade $0,8247\text{ g/cm}^3$ (0°C), evaporando em $131,6^{\circ}\text{C}$, e potencialmente pode ser utilizado como aditivo anticongelante, pois atende as especificações citadas por Abe et al. (2016) como sendo de baixo peso molecular, baixo ponto de fusão e que possuem ramificações, além de não ser aromático.

Estudos com este álcool abrangem diversos usos, como químicos e alimentícios. Entre estes destaca-se o estudo de Osorio-Viana et al. (2013), que avaliou a cinética de esterificação catalítica do ácido acético via álcool isoamílico utilizando a resina Amberlite IR-120.

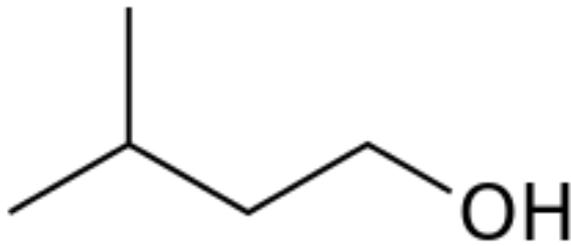


Figura 2 – Fórmula estrutural do álcool isoamílico.

Fonte: LIDE (2005)

2.5.2 Fragmentos carbônicos volumosos como aditivo anticongelante

O estudo de Echim, Maes e Greyt (2012) testou diversos aditivos anticongelantes comerciais para diferentes biodieseis, verificando que os biodieseis provenientes de óleos vegetais demonstraram resultados positivos, enquanto os biodieseis provenientes de sebo bovino e gordura de frango não demonstraram melhora. Dentre os biodieseis que demonstraram melhora quando utilizado aditivo, destaque-se a mistura de biodiesel de colza e o aditivo comercial Viscoplex 10-305 (Echim) na proporção de 1%, com uma melhora no ponto de congelamento de 12 °C, enquanto a mistura na mesma proporção do mesmo biodiesel com o aditivo Viscoplex 10-300 (Echim) obteve uma melhora de somente 2 °C. Os biodieseis de outros óleos vegetais, como soja, pinhão manso e palma também obtiveram melhoras nos seus pontos de congelamento, porém discreta sendo de 3 °C e 2 °C para o biodiesel de soja com Viscoplex 10-305 (Echim) e Viscoplex 10-300 (Echim) respectivamente, de 4 °C para o biodiesel de pinhão manso com Viscoplex 10-300 (Echim) e de 2 °C para o biodiesel de palma com Viscoplex 10-300 (Echim), todos na proporção de 1%.

Lv et al. (2013) também testaram alguns aditivos comerciais e obtiveram resultados significativos para a redução do ponto de congelamento em biodiesel de palma, o DEP e o PGE (polietilenoglicol) fazendo com que na proporção de 1% ocorresse uma redução de 4 °C e 4,5 °C, respectivamente. O pesquisador também testou um aditivo produzido em laboratório, o PA, que também resultou em diminuição do ponto de congelamento do biodiesel de palma na proporção de 1%, melhorando esta propriedade em 5 °C, mostrando ser melhor que os aditivos comerciais testados.

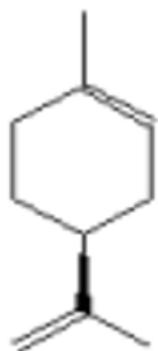
O trabalho realizado por Xue et al. (2016) analisou a eficiência da polialfaolefina como aditivo anticongelante em biodiesel produzidos por meio de óleo de fritura, obtendo resultados consideráveis para o uso desse polímero, sendo a melhor redução na proporção de 1% de 6 °C. Este autor também fez questão de avaliar a interação deste anticongelante com as blends de biodiesel e diesel, sendo a melhor redução

na blenda de 20% de diesel com a proporção de 0,4% de aditivo, reduzindo o ponto de congelamento em 9 °C. O estudo de Islam et al. (2016) também testou o potencial de um aditivo anticongelante em blendas de biodiesel com 20% de diesel. Assim, o aditivo testado foi o poliacrilato de metila nos biodieseis provenientes de óleo de coco e da espécie *Calophyllum inophyllum*, apresentado uma redução de 3°C na proporção de 1% para o biodiesel de *Calophyllum inophyllum*, bem como resultando em uma redução ainda melhor para o biodiesel de coco de 7°C na proporção de 0,5%. Utilizando o mesmo aditivo anticongelante em blendas de biodiesel de coco com 20% de diesel, o estudo de Munirul et al (2017) obteve resultados de redução do ponto de congelamento das blendas semelhante aos encontrados por Islam et al. (2016), com uma redução de 8 °C para a proporção de 0,2% (m/v) de aditivo.

No trabalho elaborado por Chastek (2011), foram testados diversos polímeros como agentes aditivos anticongelantes para o biodiesel proveniente da canola, sendo que, indiferentemente do polímero utilizado, os melhores resultados para a redução do ponto de congelamento do biodiesel foram na proporção de 1% de aditivo. Os aditivos que tiveram menor efeito sobre o ponto de congelamento foram os polímeros: poly(octyl methacrylate) e poly(decyl methacrylate), ambos reduzindo o ponto de congelamento em 3° C. O polímero poly(hexadecyl methacrylate) também apresentou redução no ponto de congelamento do biodiesel similar aos anteriores com uma redução de 4 °C. Outro polímero estudado foi o poly(vinyl laurate) que apresentou redução de 6 °C. O polímero estudado por Chastek (2011), que melhor apresentou capacidade de reduzir o ponto de congelamento do biodiesel de canola, foi o poly(lauryl methacrylate) com uma redução de 28 °C na proporção de 1%. Além disso, foi observado ainda que, quando elevada esta proporção, a redução piorava, sendo que, em 2% de poly(lauryl methacrylate), a redução foi de 25 °C.

O limoneno é um composto natural que se apresenta como substrato de transformações microbiológicas. Trytek et al. (2007) citam a variabilidade de utilização deste composto, sendo utilizado nas indústrias de cosméticos, de higiene e limpeza, além das indústrias de alimentos e bebidas.

A cânfora serviu como medicamento muito utilizado na França, no século XIX (ONUKE ET AL., 2002), é um componente com importante ação antimicrobiana e com grande efeito no controle de insetos, sendo ainda usado como intermediário na produção de agentes antivirais (CARTER et al., 2003).



D - Limoneno



Cânfora

Figura 3 – Fórmula estrutural do D-limoneno e da Cânfora.

Fonte: Mattos (2012)

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. LOCAL DO EXPERIMENTO

A parte do planejamento e preparo de amostras foi realizada no laboratório de Biodiesel pertencente à Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Cascavel/PR. A produção e purificação do biodiesel foram realizadas na Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Toledo/PR e as análises foram realizadas na Universidade Estadual de Londrina.

3.2. MATÉRIAS-PRIMAS

O óleo de babaçu (P.A), o álcool isoamílico (P.A) e a cânfora (P.A) foram obtidos por meio de grupos de pesquisa da universidade em que o estudo foi realizado. O limoneno (95%) foi obtido por meio de uma empresa local.

3.3. PRODUÇÃO DO BIODIESEL

3.3.1. Reação de transesterificação

A reação de transesterificação (Figura 4) foi realizada em um banho de aquecimento com agitação. O óleo foi colocado em um frasco reagente graduado, que foi adicionado ao sistema, metanol e metóxido de sódio, nas proporções de 1 de óleo para 3 de metanol e 3% de metóxido de sódio no metanol como material reacional e catalisador. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento constante por meio do banho de aquecimento com agitação durante 2 horas. Decorrido o tempo de reação, colocou-se o produto resultante da transesterificação em descanso por 48 horas para favorecer a separação das fases, as quais se separam da seguinte maneira: fase superior, biodiesel impuro e fase inferior, glicerol. Recolheu-se, então, o biodiesel impuro e o glicerol separadamente (Figura 5), procedendo à purificação do biodiesel.



Figura 4 – Etapas do processo de transesterificação realizado.

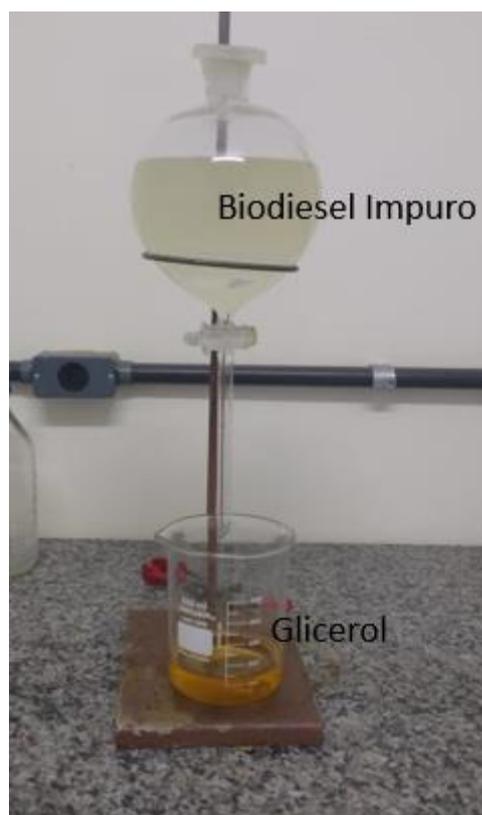


Figura 5 – Separação das fases posteriores a transesterificação.

3.3.2. Purificação do biodiesel

O período de decantação foi de 24 horas. Em seguida, realizou-se a lavagem do biodiesel com água destilada em quantidades de um terço do volume inicial de óleo para a remoção de excesso de catalisador e excesso de eventuais triacilgliceróis ou ácidos graxos livres que não reagiram. Sendo assim, posteriormente, desumidificou-se o biodiesel por meio de um forno micro-ondas em 3 sessões de aquecimento, com 0:30 segundos cada.

3.4. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BODIESEL

O biodiesel de babaçu foi caracterizado, quanto às propriedades físico-químicas: Massa específica a 20°C, Viscosidade cinemática a 40°C e perfil de ácidos graxos, seguindo as normas técnicas nacionais, como descrito pela tabela 4.

Tabela 4 – Técnicas para avaliação dos parâmetros físico-químicos dos biodieseis.

Parâmetro	Norma técnica/Metodologia
Teor de Água	EN 12937 – Karl Fisher
Viscosidade cinemática a 40°C	NBR 10441 – Viscosímetro
Massa específica a 20°C	Picnômetro
Perfil de Ésteres	Espectrofotometria de Infravermelho
Estabilidade Oxidativa	EN 14112 - Racimat
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	NBR 14747

3.4.1. Teor de Água

A determinação do teor de água por meio da norma técnica EN 12937 segue a metodologia de Karl Fisher, sendo que uma amostra é primeiro inspecionada visualmente. Com isso, caso esteja clara e com bom aspecto, livre de gotículas de água e material particulado, uma porção é pesada e injetada no recipiente de titulação do aparato coulométrico Karl Fisher, no qual o iodo presente no aparelho reage com a água seguindo a estequiometria da reação, pois um mol de iodo reage com uma mol de água, portanto, a quantidade de água é proporcional a quantidade gasta de iodo.



Figura 6 – Aparelho de Coulometria volumétrica Karl Fisher.

3.4.2. Viscosidade Cinemática a 40°C

Este método de teste é um procedimento para determinação da viscosidade cinemática de produtos líquidos, tanto transparentes quanto opacos, pela medição do

tempo de um volume de líquido fluindo sob gravidade por meio de um viscosímetro capilar de vidro calibrado. A viscosidade dinâmica pode ser obtida pela multiplicação da viscosidade cinemática, medida pela densidade do líquido.

O método consiste em medir o tempo de um volume de líquido fluindo, sob gravidade, por meio do viscosímetro Cannon-Fenske em banho termostático a 40°C. Para calcular a viscosidade das amostras, usa-se a seguinte equação:

$$V = K(t - v)$$

Em que V é a viscosidade cinemática, K é a constante capilar, t é o tempo e v é o fator de correção.



Figura 7 – Banho termostático a 40°C com viscosímetro capilar.

3.4.3. Massa Específica a 20°C

A massa específica das amostras foi obtida por meio da utilização de um picnômetro (Figura 8). Este aparelho é uma vidraria especial com baixo coeficiente de dilatação, sendo utilizado para determinar a massa específica de substâncias a partir da relação entre massa e volume. Para a determinação em uma condição de temperatura específica, a água foi utilizada como solução padrão.

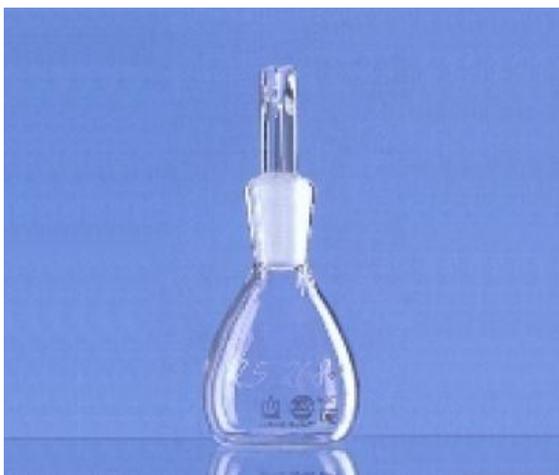


Figura 8 – Pícnômetro

3.4.4. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho do biodiesel foram obtidos em pastilhas de KBr e tiveram como objetivo verificar as vibrações moleculares dos principais grupos funcionais presentes. Utilizou-se, para este fim, um espectrômetro de infravermelho FTIR da Perkin Elmer, modelo Frontier, com resolução de 2 cm^{-1} e 20 varreduras sucessivas e faixa de frequência de radiação eletromagnética de $2,5\text{-}20\lambda$.

3.4.5. Estabilidade Oxidativa

O esquema básico de funcionamento do Rancimat, conforme ilustrado na Figura 9, consiste na passagem de fluxo de ar a partir da amostra mantida sob aquecimento constante que, para o biodiesel, é $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período mínimo de 6 horas.

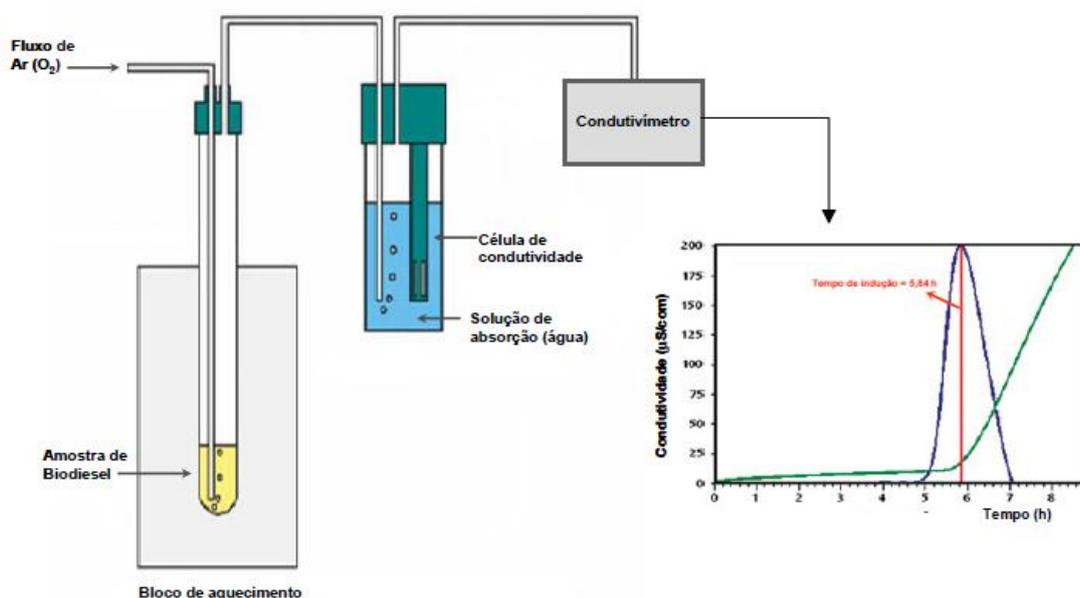


Figura 9 - Esquema básico de funcionamento do Rancimat para o teste de oxidação acelerada.

Após passado pela amostra, o ar é recebido e lavado em água deionizada, que é monitorada continuamente por um condutivímetro durante o teste. Os produtos de oxidação são solubilizados e a perda da estabilidade oxidativa da amostra se manifesta no momento em que ocorre um aumento da condutividade elétrica na água. Os compostos dissolvidos na água podem ser identificados por técnicas complementares como, por exemplo, cromatografia gasosa.

3.4.6. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, ponto de nuvem e ponto de congelamento

3.4.6.1 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

A determinação do ponto de entupimento de filtro a frio foi realizada seguindo a norma NBR 14747, que especifica quando a bomba de vácuo do equipamento não consegue mais sugar o volume pré-determinado pela norma em um minuto. A temperatura em que está sendo realizada a medida será chamada ponto de entupimento a frio. Para realizar as medidas, foi adicionado no recipiente do equipamento o volume de 45 ml da amostra à temperatura ambiente. O sistema de análise ficou envolto a uma camisa com álcool e água, resfriada com gelo seco a 25 ± 1 °C negativos. O equipamento dispõe de uma mangueira conectada a uma bomba de vácuo. Existe um termômetro para controle da temperatura do banho e outro para medidas da temperatura da amostra. O procedimento é realizado sugando-se, com uma pipeta de volume definido presente no equipamento, a amostra. Este procedimento é realizado, de grau em grau, até a determinação do ponto de entupimento a frio que ocorre 50 quando não é possível completar o volume da pipeta em 60 segundos. A figura 10 apresenta o equipamento usado para fazer o teste do ponto de entupimento a frio.

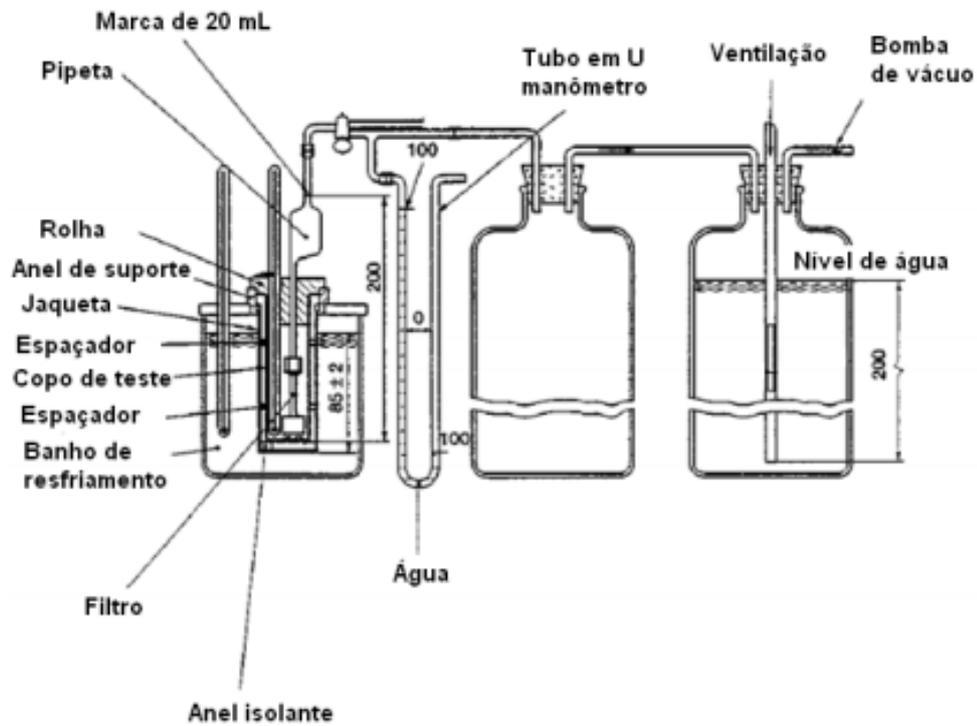


Figura 10 – Representação esquemática do aparelho de determinação do ponto de entupimento de filtro a frio.



Figura 11 - Aparelho de determinação do ponto de entupimento de filtro a frio utilizado.

3.4.6.2 Ponto de nuvem e ponto de congelamento

As soluções preparadas seguindo o planejamento fatorial foram analisadas em um banho de refrigeração e aquecimento (Banho Ultratermostato), o qual foi regulado a uma temperatura entre $-13,5^{\circ}\text{C}$ à 5°C , tendo sido acoplado um termômetro Platinum sensor pt-100 Ω , com medida de precisão de $0,01^{\circ}\text{C}$, para registrar a temperatura das soluções no início do congelamento. As amostras foram identificadas visualmente no ponto de nuvem, definido como a temperatura em que ocorreu o começo da formação de cristais na amostra e o ponto de congelamento temperatura a partir do qual ocorreu o congelamento de toda a amostra.

3.5. PREPARAÇÃO DAS BLENDS POR PLANEJAMENTO 2^3

Os anticongelantes propostos foram misturados ao biodiesel de babaçu nas proporções apresentadas pela Tabela 5, seguindo o planejamento proposto apresentado pela Tabela 6, sendo realizados oito ensaios, assim como o ponto central realizado em quadruplicada, totalizando 12 amostras analisadas, as amostras já preparadas podem ser vistas na figura 5.

Tabela 5 – Planejamento fatorial composto 2^3 para misturas de anticongelantes

Variáveis	Níveis		
	+1	0	-1
Razão Babaçu: Álcool Isoamílico	1:20 (5%)	1:33 (2,5%)	0 (0%)
Razão Babaçu: Cânfora	1:14 (7%)	1:20 (5%)	1:33 (3%)
Razão Babaçu: Limoneno	1:14 (7%)	1:20 (5%)	1:33 (3%)

Tabela 6 – Planejamento fatorial 2^3

Ensaio	Álcool Isoamílico	Cânfora	Limoneno
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0



Figura 12 – Amostras preparadas conforme o planejamento proposto.

3.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises dos dados para a definição das condições ideais do processo foram viabilizadas a partir da aplicação da metodologia de superfície de resposta e do ajuste dos modelos de variância realizado utilizando o software Chemoface, versão 1.61. Foi definido um nível de significância de 5% para a variância dos resultados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

4.1.1 Espectro Infravermelho

Foi analisado o espectro de infravermelho do biodiesel de babaçu produzido de modo a caracterizar o perfil de ésteres presentes neste biocombustível. O infravermelho obtido pode ser visto pela Figura 13.

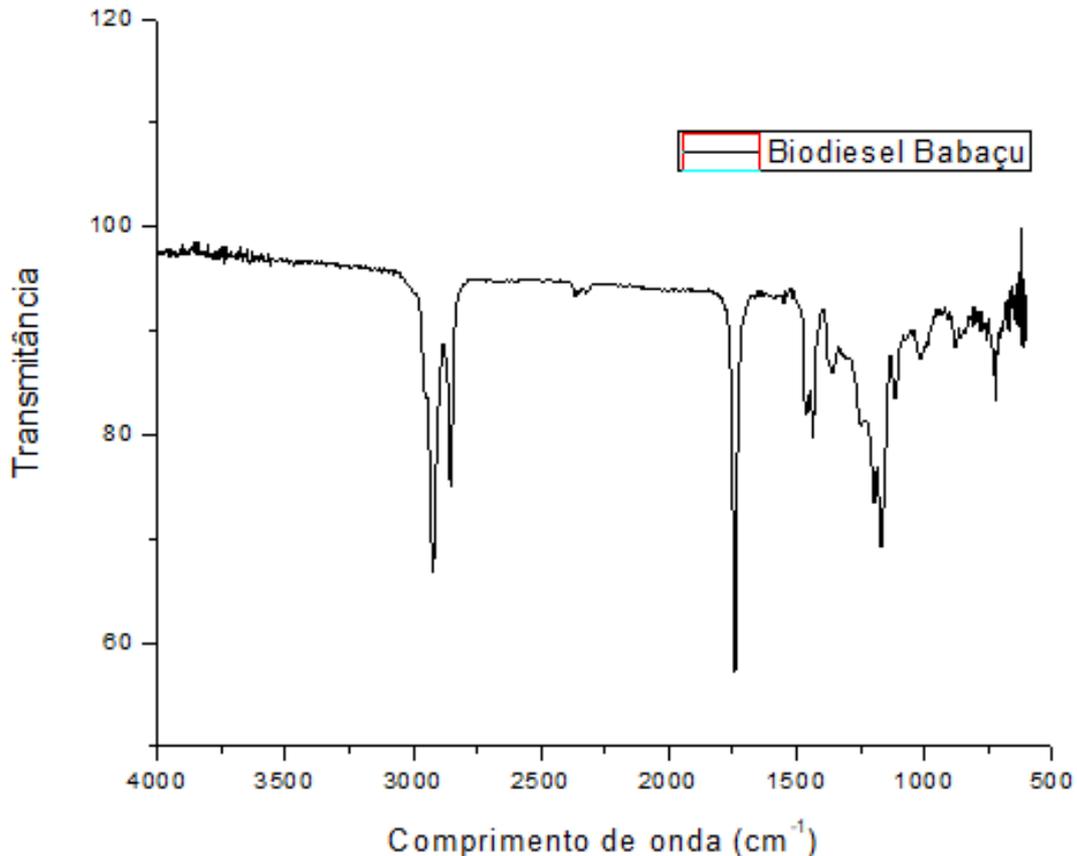


Figura 13 – Espectro infravermelho do biodiesel de babaçu produzido.

Com base do espectro apresentado na Figura 13, verifica-se que a transesterificação ocorreu com um alto rendimento, visto que a banda associada a vibração assimétrica do O-C-C não existe no biodiesel. Com isso, a banda próxima a 1.700 cm⁻¹ está relacionada com a deformação axial do grupo carbonila (C=O) e, em 1200 cm⁻¹, uma absorção axial média do éster (C-O), bem como deformação assimétrica do CH₃ é acentuada no biodiesel, surgindo próximo de 1.450 cm⁻¹. Outra evidência neste espectro é a ausência ou baixa concentração de água, pois a banda desta não aparece na região de 3.500 cm⁻¹.

4.1.2 Propriedades físico-químicas do biodiesel de babaçu

A tabela 7 expressa as propriedades físico-químicas avaliadas para o biodiesel puro, os métodos de avaliação utilizados e o limite de cada propriedade segundo a ANP.

Tabela 7 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de babaçu

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	B100	LIMITE (ANP)	MÉTODOS
Viscosidade Cinemática, 40°C (mm ² /s)	3,845	3,0 a 6,0	NBR 10441
Massa específica, 20°C (Kg/m ³)	827	850 a 900	Picnômetro
Ponto de entupimento (°C), min	-7	5	NBR 14747
Teor de água (mg/kg)	32	200,0	EN 12937
Estabilidade Oxidativa (h)	2,5	6 (12)	EN 14112

Analisando o teor de água observado na tabela 7, comprovamos a baixa concentração de água, como analisado pelo espectro infravermelho, uma vez que o valor está abaixo do limite da ANP.

É visto também que por ser um óleo com baixa viscosidade e baixa massa específica. O biodiesel de babaçu possui viscosidade e massa específica menores que os biodieseis tradicionais, como a soja e a gordura animal (SILVA et al., 2014). Para a viscosidade, é possível observar que esta encontra-se dentro do limite estabelecido pela ANP, contudo a massa específica analisada está a baixou do limite.

Já as análises dos fatores do ponto de entupimento e da estabilidade oxidativa, fatores críticos dos biodieseis, em geral, demonstraram que o ponto de entupimento de filtro a frio está dentro do limite da ANP. No entanto, a estabilidade oxidativa encontra-se fora do padrão, uma vez que possui um período de oxidação de 2,5h e o limite é de no mínimo 6h.

4.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C

As análises das viscosidades das amostras de biodiesel contendo os aditivos, conforme o planejamento experimental, seguiu o itinerário descrito na seção 3.4.2, sendo utilizados viscosímetros dos números 150, 100, 75 e 50, sendo que os resultados obtidos podem ser verificados pela tabela 8.

Tabela 8 – Viscosidade dos biodieseis analisados

AMOSTRAS	PROPORÇÃO % (AI/CAN/LIM)	VISCOSIMETRO UTILIZADO	TEMPO	VISCOSIDADE (mm ² /s)
B100	-	150	1min45s	3,845
1	0/3/3	150	1min39s	3,625
2	5/3/3	50	11min11s	3,909
3	0/7/3	75	7min22s	3,640
4	5/7/3	100	4min06s	3,442
5	0/3/7	150	1min35s	3,479
6	5/3/7	50	13min24s	3,315

7	0/7/7	75	7min22s	3,500
8	5/7/7	100	4min08s	3,470
9	2,5/5/5	150	1min37s	3,552
10	2,5/5/5	100	3min59s	3,344
11	2,5/5/5	50	13min57s	3,451
12	2,5/5/5	75	7min06s	3,509

Por meio da tabela 8, é possível observar que todos os biodieseis, com ou sem aditivos, atendem o limite estabelecido pela ANP, uma vez que estão dentro da faixa de 3,0 a 6,0 mm²/s.

É possível observar também que houve uma redução na viscosidade do biodiesel em relação ao biodiesel puro, sendo a única exceção a amostra 2, que contém 5% de álcool iso-amílico, 3% de canfôra e 3% de limoneno.

Os resultados das viscosidades obtidas foram avaliados por meio do software Chemoface levando em consideração o planejamento experimental proposto. O resultado da análise estatística da viscosidade é observado pela tabela 9.

Tabela 9 – Resultado dos efeitos dos aditivos sobre a viscosidade do biodiesel de babaçu.

	Efeito	Erro	t - Valor	p - Valor	Significância
Álcool (X1)	-82	59,1876	-1,3854	0,3002	Não
Cânfora (X2)	-124	59,1876	-2,0950	0,1712	Não
Limoneno (X3)	-268	59,1876	-4,5280	0,0455	Sim
X1*X2	-32	59,1876	-0,5407	0,6429	Não
X1*X3	-15	59,1876	-0,2534	0,8236	Não
X2*X3	212	59,1876	3,5818	0,0699	Não
X1*X2*X3	99	59,1876	1,6726	0,2364	Não

Quando examinada a significância dos efeitos dos aditivos para a variação na viscosidade do biodiesel, observamos que o limoneno foi o único aditivo que apresentou significância, porém as interações deste aditivo com os demais não apresentaram o mesmo resultado. Quanto à sua significância, observamos um p-valor de 0,0455, portanto, é rejeitada a hipótese nula, uma vez que este é menor que 5%, confirmando a significância deste aditivo para a variação da viscosidade.

4.3 MASSA ESPECÍFICA A 20°C

As análises das massas específicas das amostras de biodiesel contendo os aditivos, conforme o planejamento experimental, seguiu o itinerário descrito na seção 3.4.3, sendo utilizados picnômetros de 10mL. Assim, os resultados obtidos podem ser verificados pela tabela 10.

Tabela 10 – Massa específica a 20°C dos biodieseis analisados

AMOSTRAS	PROPORÇÃO % (AI/CAN/LIM)	MASSA ESPECIFICA 20°C (Kg/m ³)
B100	-	827,5
1	0/3/3	893,6
2	5/3/3	826,4
3	0/7/3	898,7
4	5/7/3	833,3
5	0/3/7	895,6
6	5/3/7	833,4
7	0/7/7	900,5
8	5/7/7	838,5
9	2,5/5/5	903,2
10	2,5/5/5	842,1
11	2,5/5/5	908,3
12	2,5/5/5	840,4

Conforme a tabela 10, nota-se que tanto o biodiesel puro, quanto a maioria dos biodieseis aditivados não atendem ao padrão estabelecido pela ANP de 850 a 900 Kg/m³, somente as amostras 1, 3, 5 e 7 atendem ao padrão. Nota-se, ainda, que somente as misturas das amostras 9 e 11 ultrapassaram o limite superior definido pelo padrão, ambas são pontos centrais do planejamento.

É possível observar, também, que houve um aumento da massa específica no biodiesel de babaçu na maioria das misturas com os aditivos, sendo a única exceção a amostra 2, a qual contém uma maior concentração do álcool como aditivo.

O resultado da análise estatística sobre a massa específica das amostras é observado pela tabela 11.

Tabela 11 – Resultado dos efeitos dos aditivos sobre a massa específica do biodiesel de babaçu.

	Efeito	Erro	t - Valor	p - Valor	Significância
Álcool (X1)	-643	274,4167	-2,3432	0,1439	Não
Cânfora (X2)	55,5000	274,4167	0,2022	0,8584	Não
Limoneno (X3)	40,5000	274,4167	0,1476	0,8962	Não
X1*X2	5	274,4167	0,0182	0,9871	Não
X1*X3	21	274,4167	0,0765	0,9460	Não
X2*X3	-4,5000	274,4167	-0,0164	0,9884	Não
X1*X2*X3	-4	274,4167	-0,0146	0,9897	Não

Ao analisar os resultados dos efeitos dos aditivos sobre a massa específica, nota-se que nenhum dos aditivos apresentou efeitos significativos de variação, sendo que o que mais chegou perto foi o álcool iso-amílico, com um p-valor de 0,1439, porém ainda muito alto para não se rejeitar a hipótese nula.

4.4. ESTABILIDADE OXIDATIVA

Seguindo a metodologia para a oxidação acelerada de acordo com o descrito no item 3.4.5, a tabela 12 identifica os tempos de oxidação acelerada das amostras preparadas.

Tabela 12 – Período de indução para os biodieseis analisados.

AMOSTRAS	PROPORÇÃO % (AI/CAN/LIM)	Período de indução (h)
B100	-	2,5
1	0/3/3	4,2
2	5/3/3	4,5
3	0/7/3	4,5
4	5/7/3	4,8
5	0/3/7	4,0
6	5/3/7	4,4
7	0/7/7	3,8
8	5/7/7	4,4
9	2,5/5/5	4,5
10	2,5/5/5	4,4
11	2,5/5/5	4,4
12	2,5/5/5	4,2

Dentre os biodieseis aditivados, o que apresentou o menor tempo de oxidação foi a amostra 7, a qual não possui álcool, e tem a maior proporção de cânfora e limoneno, com um tempo à oxidação de 3,8h.

É possível também observar por meio da tabela 10 que a amostra 4, que possui o álcool iso-amílico e a cânfora como maiores em proporção de aditivos, possui o maior tempo à oxidação, de 4,8h. Apesar disso, nenhuma amostra analisada obteve o tempo mínimo definido pela ANP de 6h, sobretudo, nota-se que o tempo da oxidação do biodiesel de babaçu puro foi de 2,5h ocorrendo, assim, uma melhora nesta propriedade combustível.

Outro fator que colabora para afirmar que o uso destes aditivos melhora a estabilidade oxidativa, é o intervalo de condutividade elétrica da água analisado nos gráficos do período de indução. Sendo que, para o biodiesel puro, é observada uma condutividade elétrica de até 160 $\mu\text{S}/\text{cm}$, como demonstrado na figura 16. Já na amostra 4 (figura 14), a que possui maior tempo de oxidação, é verificado uma condutividade elétrica máxima de 90 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A medição da condutividade elétrica pelo aparelho do Racimat demonstra a vaporização e arraste das moléculas presentes na

amostra para a água. Sendo assim, quanto menor a condutividade elétrica menor a oxidação.

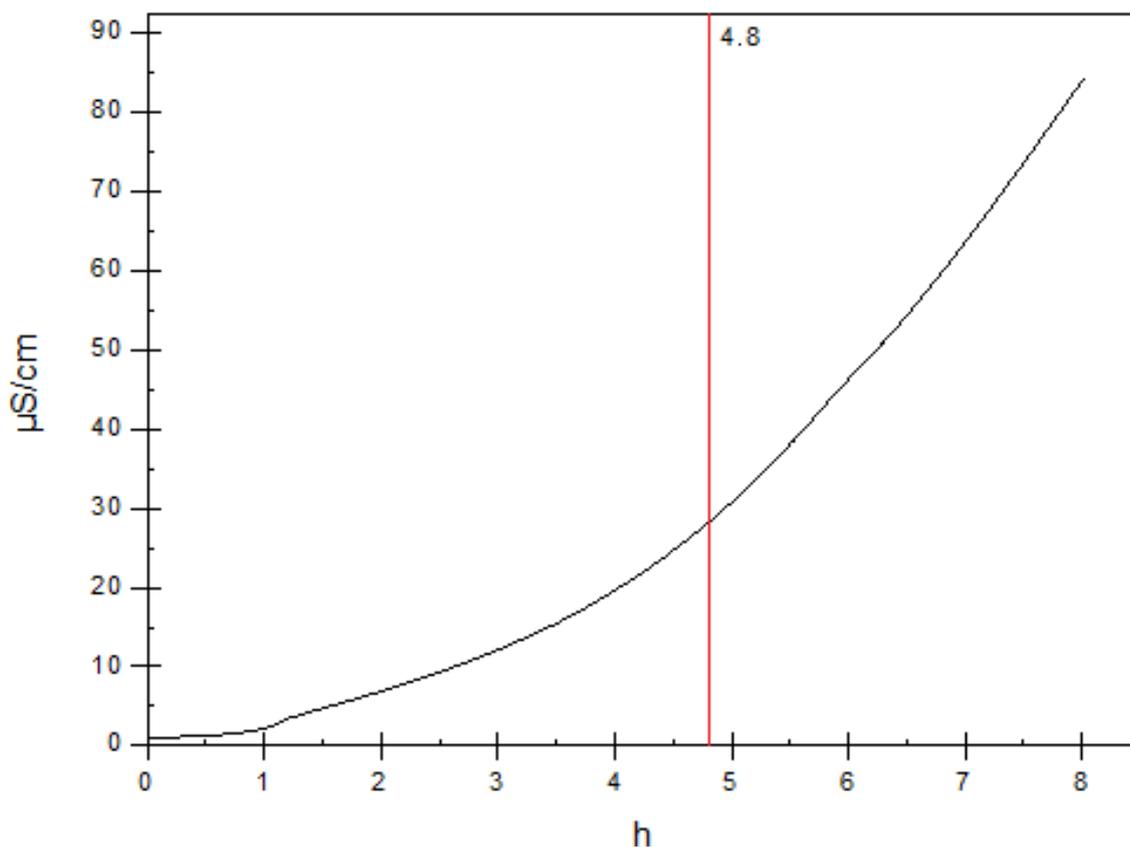


Figura 14 – Período de indução da amostra 4, (5%Al / 7%CAN/ 3%LIM). Condutividade: $\mu\text{S/cm}$; Tempo: horas (h).

Santos (2008) estudou a oxidação do biodiesel de babaçu utilizando o mesmo método que o descrito nesse trabalho, com a utilização do Racimat e também por meio do P-DSC, Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada, pois é realizada a degradação da amostra, bem como por meio da diferença de fluxo de calor desta amostra para uma referência é possível observar como ocorre sua oxidação. Utilizando o Racimat, a autora avaliou o biodiesel de babaçu por um período de 15h, verificando que, apesar da curva se manter contínua até o período de 8h de análise, é em 9h aonde ocorreu uma ligeira inflexão, indicando que a partir deste momento começam a acontecer reações oxidativas com a formação de produtos mais polares.

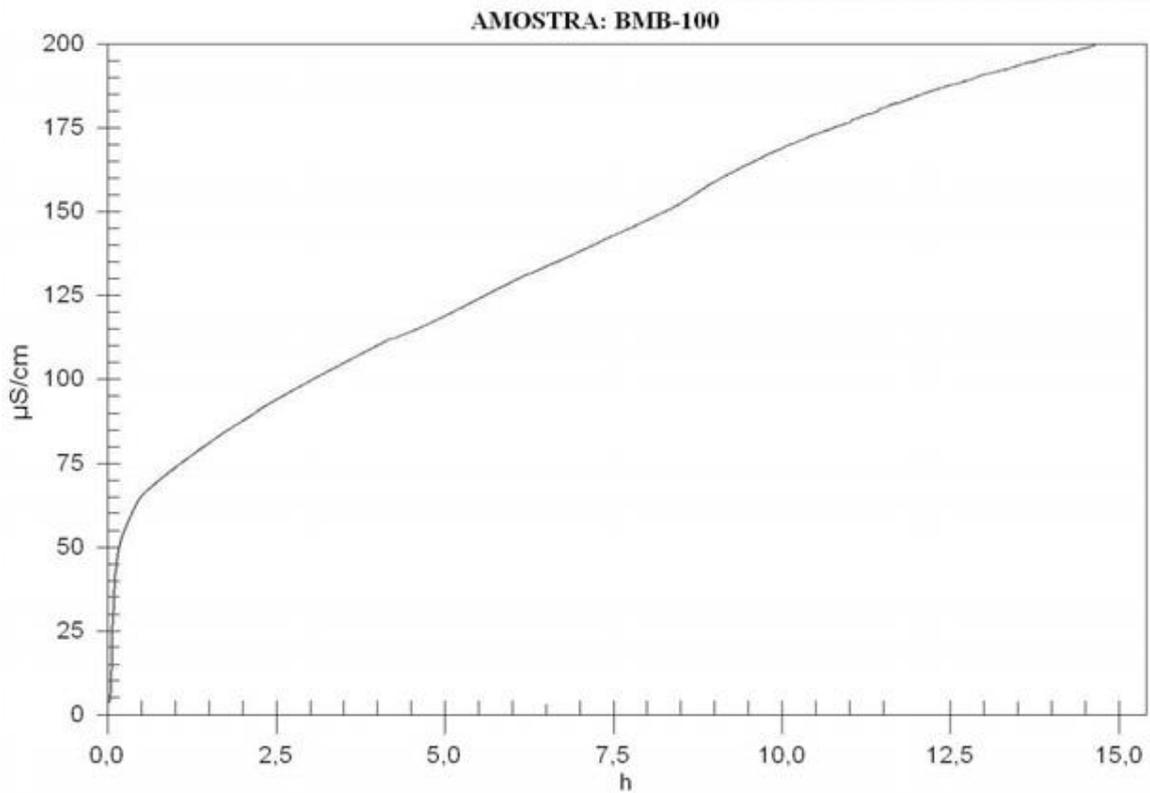


Figura 15 – Período de indução do biodiesel de babaçu. Condutividade: $\mu\text{S}/\text{cm}$; Tempo: horas (h).
Fonte: SANTOS (2008)

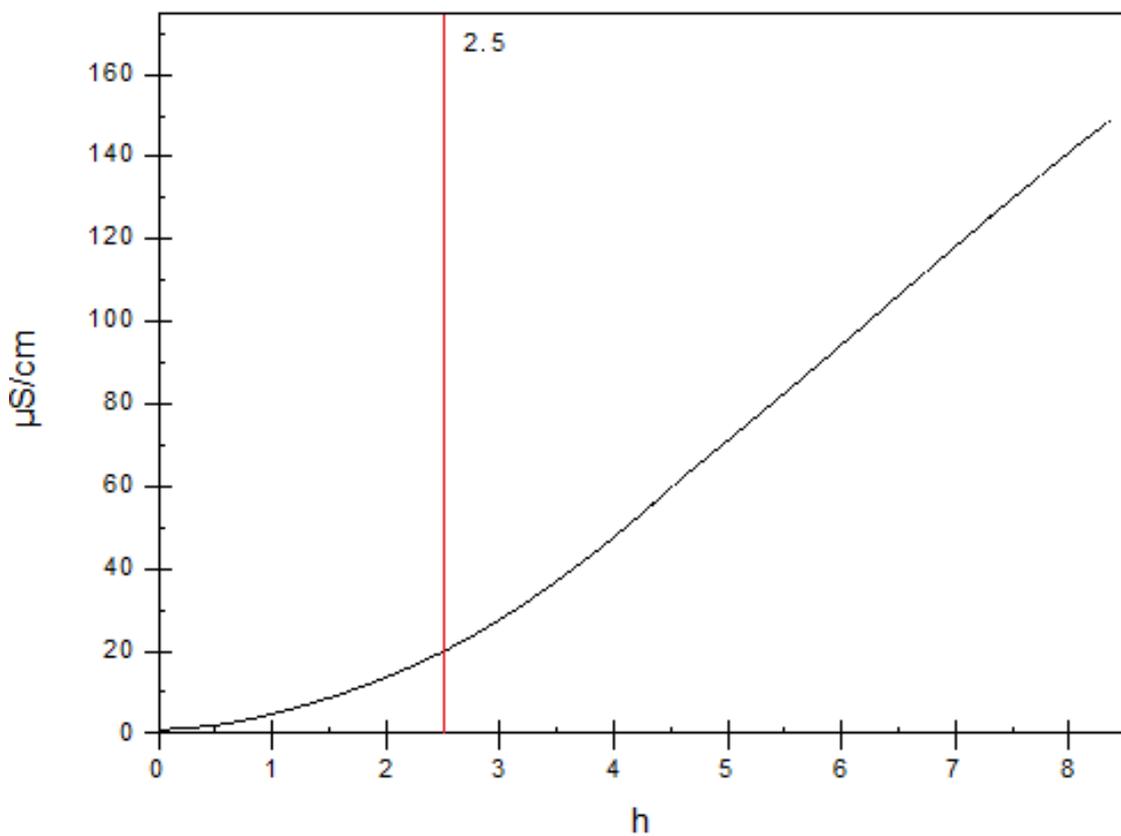


Figura 16 – Período de indução do biodiesel de babaçu. Condutividade: $\mu\text{S}/\text{cm}$; Tempo: horas (h).
Fonte: Autor

A figura 15 demonstra a curva Racimat do período de indução do biodiesel de babaçu metílico realizada por Santos (2008). A figura 16 também um período de indução por meio do Racimat do biodiesel de babaçu metílico. Nota-se a similaridade entre os dois gráficos até o período de 8h com o mesmo tempo para cada condutividade elétrica da água. No entanto, na figura 16 podemos observar a inflexão decorrente das reações oxidativas no período de 9h, acima do limite de 6h estabelecido pela ANP.

A análise por P-DSC, realizada pela mesma autora, corrobora tal afirmação, uma vez que as isotérmicas resultaram em um período de indução de 20h, sendo que a análise de P-DSC mantém a amostra sob pressão, impedindo a vaporização de ésteres.

Realizando a análise estatística descrita na tabela 13, se observa que, apesar de haver uma diferença de 1h no tempo da oxidação entre as amostras com melhor e pior desempenho, houve significância estatística dos efeitos tanto para o álcool isoamílico, quanto para o limoneno.

Tabela 13 – Resultado dos efeitos dos aditivos sobre o tempo à oxidação do biodiesel de babaçu.

	Efeito	Erro	t - valor	p - valor	Significância
Álcool (X1)	0,4000	0,0890	4,4956	0,0205	Sim
Cânfora (X2)	0,1000	0,0890	1,1239	0,3429	Não
Limoneno (X3)	-0,3500	0,0890	-3,9337	0,0293	Sim
X1*X2	-0,0500	0,0890	0,5620	0,6134	Não
X1*X3	0,1000	0,0890	1,1239	0,3429	Não
X2*X3	-0,2000	0,0890	-2,2478	0,1102	Não
X1*X2*X3	-0,0500	0,0890	0,5620	0,6134	Não

O álcool iso-amílico foi o aditivo que apresentou um menor p-valor, de 0,0205, sendo capaz de atingir uma significância mínima de 95%. Além disso, apresentou ainda uma melhora no tempo de indução de 0,400 em relação as demais amostras. No limoneno, que também apresentou efeitos significativos com p-valor de 0,0293, foi observada uma piora no tempo de indução de -0,3500 em relação às demais amostras.

Como os dois aditivos apresentaram efeitos significativos para a variação na estabilidade oxidativa foi realizada, então, a aplicação da metodologia de superfície de resposta. Para isso, o valor da cânfora foi fixado em 5%. A figura 17 apresenta a superfície de resposta obtida.

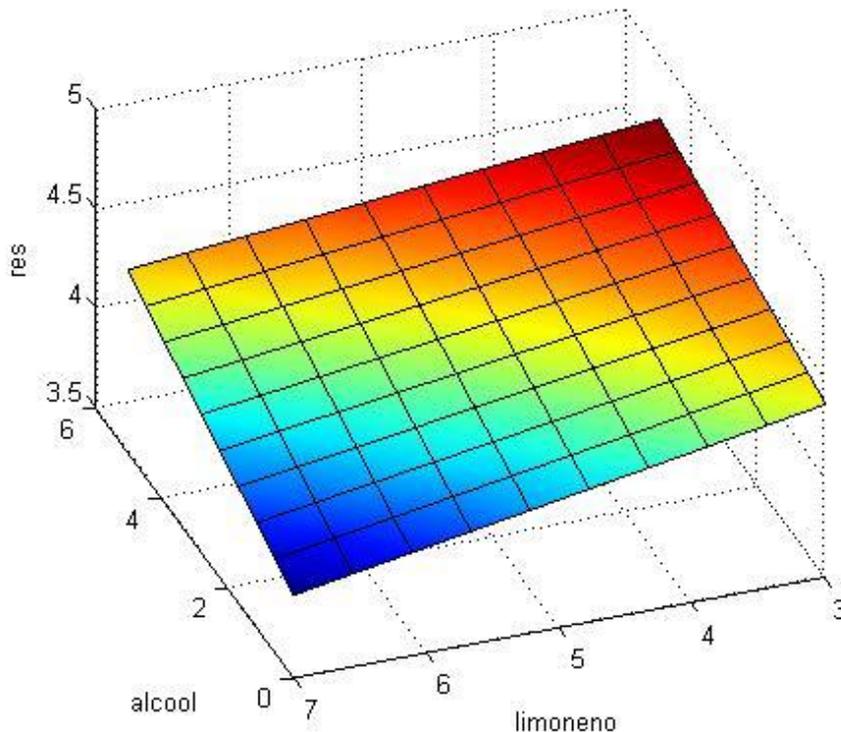


Figura 17 – Superfície de resposta para o período de indução do biodiesel de babaçu. X: % limoneno; Y: % álcool iso-amílico, Z: Período de Indução.

Fonte: Autor

Por meio da figura 17, é possível observar uma tendência em se melhorar a estabilidade oxidativa quando há uma porcentagem maior de álcool iso-amílico e uma menor porcentagem de limoneno, isto nas proporções de 0-5% de álcool e 3-7% de limoneno.

Apesar das interações entre os aditivos não apresentarem significância, a superfície de resposta foi obtida levando em consideração estas interações. Sendo que esta apresentou um valor de R^2 de 0,9210, como pode ser observado pela regressão na tabela 14.

Tabela 14 – Análise de variância para o modelo de regressão da superfície de resposta para o período de indução do biodiesel de babaçu.

	SS	DF	MS	F - Valor	p - Valor
Regressão	0,6900	6	0,115	9,7183	0,0123
Resíduos	0,0592	5	0,118		
Falta de Ajuste	0,0117	2	0,0058	0,3684	0,7193
Erro Gráfico	0,0475	3	0,0158		
Total	0,7492	11			
R^2	0,921				
R^2 Explicado	0,9366				

Além do valor de R^2 de 0,9210, a regressão do modelo de superfície de resposta apresentou um p-valor de 0,0123 demonstrando, assim, a significância do modelo.

A susceptibilidade à oxidação é um fator limitante à utilização do biodiesel, pois limita o tempo de armazenamento e favorece problemas como a formação de incrustações em filtros e bombas injetoras, aumento da probabilidade de falhas, redução da eficiência e desempenho do motor. Verifica-se que a utilização de aditivos melhora esta propriedade combustível e, por meio do planejamento realizado, foi possível verificar a significância desta melhora.

4.5 PONTO DE NUVEM E DE CONGELAMENTO

Os resultados parciais demonstraram a viabilidade do uso destes aditivos como anticongelantes seguindo o planejamento proposto, o que possível observar na tabela 15:

Tabela 15 – Ponto de nuvem e ponto de congelamento dos biodieseis analisados.

AMOSTRAS	PROPORÇÃO % (AI/CAN/LIM)	PONTO DE NUVEM	PONTO DE CONGELAMENTO
B100	-	1,55	-9,20
1	0/3/3	-10,20	-11,82
2	5/3/3	-10,20	-11,82
3	0/7/3	-10,20	-11,82
4	5/7/3	-11,35	-12,13
5	0/3/7	-10,20	-11,82
6	5/3/7	-11,35	-12,51
7	0/7/7	-11,76	-13,19
8	5/7/7	-12,03	-13,19
9	2,5/5/5	-11,52	-11,98
10	2,5/5/5	-11,52	-11,98
11	2,5/5/5	-11,52	-11,98
12	2,5/5/5	-11,52	-11,98

Observa-se uma redução em todas as propriedades para as amostras com as quais foram utilizados os aditivos em relação a amostra com biodiesel puro. A maior redução no ponto de nuvem em relação ao biodiesel puro observada, ocorreu a partir da amostra 8, com uma redução de 13,58°C. Para o ponto de congelamento, a maior

redução aconteceu por meio das amostras 7 e 8, com uma redução de 1,99°C em relação ao ponto de congelamento do biodiesel puro.

Para que o software consiga realizar o cálculo dos efeitos, os resultados dos pontos centrais devem ser diferentes. Portanto, ao realizarmos a análise consideramos o próprio erro analítico do termômetro, sendo, então, utilizados os valores de -11,42, -11,52 e -11,62 para o ponto de nuvem, bem como os valores de -12,08, -11,98 e -11,88 para os valores do ponto de congelamento. O resultado da análise estatística sobre o ponto de nuvem e o ponto de congelamento das amostras é observado pelas tabelas 16 e 17.

Tabela 16 – Resultado dos efeitos dos aditivos sobre o ponto de nuvem do biodiesel de babaçu.

	Efeito	Erro	t - Valor	p - Valor	Significância
Álcool (X1)	-0,6425	0,0577	-11,1284	0,0016	Sim
Cânfora (X2)	-0,8475	0,0577	-14,6791	6,86E-04	Sim
Limoneno (X3)	-0,8475	0,0577	-14,6791	6,86E-04	Sim
X1*X2	-0,0675	0,0577	-1,1691	0,3268	Não
X1*X3	-0,0675	0,0577	-1,1691	0,3268	Não
X2*X3	-0,2725	0,0577	-4,7198	0,0180	Sim
X1*X2*X3	0,5075	0,0577	8,7902	0,0031	Sim

Tabela 17 – Resultado dos efeitos dos aditivos sobre o ponto de congelamento do biodiesel de babaçu.

	Efeito	Erro	t - Valor	p - Valor	Significância
Álcool (X1)	-0,2500	0,0577	-4,3301	0,0227	Sim
Cânfora (X2)	-0,5900	0,0577	-10,2191	0,0020	Sim
Limoneno (X3)	-0,7800	0,0577	-13,51	8,77E-04	Sim
X1*X2	0,0950	0,0577	1,6454	0,1984	Não
X1*X3	-0,0950	0,0577	-1,6454	0,1984	Não
X2*X3	-0,4350	0,0577	-7,5344	0,0048	Sim
X1*X2*X3	0,2500	0,0577	4,3301	0,0227	Sim

Com base na tabela 16, nota-se os efeitos dos aditivos sobre o ponto de nuvem dos biodieseis, é possível observar que todos os aditivos individualmente apresentaram efeito significativo na variação do ponto de nuvem, já quanto às interações, a interação entre limoneno e cânfora apresentou significância com um p-valor de 0,0180 e a interação dos três aditivos também apresentou efeito significativo para a redução no ponto de nuvem das amostras.

Já na tabela 17, que demonstra os efeitos no ponto de congelamento dos biodieseis, estas interações entre cânfora e limoneno, assim como dos três aditivos

combinados, também demonstrou efeito significativo, o mesmo acontece quando estes aditivos são analisados individualmente.

4.6 PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO

Para a determinação dos pontos de entupimento de filtro a frio, foi utilizado a NBR 14.747 descrita pelo tópico 3.4.6.1. Os resultados das análises podem ser observados pela tabela 18.

Tabela 18 – Ponto de entupimento de filtro a frio dos biodieseis analisados

AMOSTRAS	PROPORÇÃO % (AI/CAN/LIM)	PEFF
B100	-	-7
1	0/3/3	-9
2	5/3/3	-10
3	0/7/3	-10
4	5/7/3	-12
5	0/3/7	-11
6	5/3/7	-10
7	0/7/7	-12
8	5/7/7	-12
9	2,5/5/5	-12
10	2,5/5/5	-10
11	2,5/5/5	-8
12	2,5/5/5	-10

Ao examinarmos os resultados dos pontos de entupimentos de filtro a frio confirma-se a tendência observada pelas demais propriedades de congelamento, visto que em todas as amostras que contêm aditivos ocorreu uma diminuição na propriedade de congelamento. Para o PEFF, a maior redução foi nas amostras 4, 7, 8 e 9, com uma redução de 5 °C em relação ao biodiesel puro.

O estudo de Ali et al. (2014) utilizou o biodiesel de palma aditivado com éter etílico, etanol e butanol para reduzir o ponto de congelamento de filtro a frio deste biodiesel, bem como obtiveram uma taxa de redução de em média 4 ° C. Já no artigo elaborado por Verma, Sharma e Dwivedi (2016), que utilizou do mesmo biodiesel aditivado, somente com etanol, porém em proporções maiores, o resultado da taxa de redução foi de 4,1 °C. Apesar do biodiesel utilizado nestes estudos não ser o mesmo que o avaliado nesta pesquisa, nota-se que a taxa de redução no ponto de congelamento de filtro a frio esteve muito próxima sendo de 5 °C.

Apesar de observarmos uma redução no PEFf para as amostras contendo aditivos, a análise estatística mostrou que em nenhum dos aditivos houve uma variação a ponto de demonstrarem efeitos significativos estatisticamente. Como pode ser observado pela tabela 19.

Tabela 19 – Resultado dos efeitos dos aditivos sobre o ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel de babaçu.

	Efeito	Erro	t - Valor	p - Valor	Significância
Álcool (X1)	-0,5000	1,4142	-0,3536	0,7575	Não
Canfora (X2)	-1,5000	1,4142	-1,0607	0,4000	Não
Limoneno (X3)	-1	1,4142	-0,7071	0,5528	Não
X1*X2	-0,5000	1,4142	-0,3536	0,7575	Não
X1*X3	1	1,4142	0,7971	0,5528	Não
X2*X3	0	1,4142	0	1	Não
X1*X2*X3	0	1,4142	0	1	Não

A grande variação nos resultados dos pontos centrais, de 4 °C, fez com que o p-valor em todos os aditivos e, em suas interações, apresentassem um valor acima do aceitado estatisticamente.

Outra questão que influencia diretamente a análise estatística é a precisão de leitura do equipamento, no caso dos pontos de nuvem e dos pontos de congelamento, o termômetro utilizado realizava leitura de até 4 casas decimais. Neste caso, o termômetro utilizava 2 casas decimais influenciando, assim, na precisão da análise.

5. CONCLUSÕES

Para os efeitos na redução da viscosidade, o limoneno foi o único aditivo que apresentou certa significância, porém suas interações com os demais não apresentaram o mesmo resultado.

No caso da massa específica, foi observado um aumento nesta propriedade ocasionado pela adição destes aditivos, sendo que as amostras 9 e 11, ambas do ponto central do planejamento ultrapassaram o limite superior estabelecido pela ANP.

Verifica-se que a utilização de aditivos melhora a estabilidade oxidativa do biodiesel de babaçu, sendo o álcool-isoamilico e o limoneno os aditivos que apresentaram efeitos significativos por meio do planejamento realizado.

Apesar de não se observar significância de 5% para os efeitos da utilização dos aditivos, é possível observar uma tendência a viabilidade de utilizar o álcool isoamilico, o limoneno e a cânfora como agentes anticongelantes, visto que por meio do planejamento proposto observou-se a redução nas propriedades de congelamento do biodiesel de babaçu.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELNUR, P. V.; SARAIVA, S. A.; CATHARINO, R. R.; COELHO, M.; SCHWAB, N.; GARCIA, C. M.; SCHUCHARDT, U.; SOUZA, V. de.; EBERLIN, M. N. **Blends of soybean biodiesel with petrodiesel: direct quantitation via mass spectrometry.** Journal of the Brazilian Chemical Society. Vol 24, nº 6. São Paulo. 2013.
- ABE, MASAHIRO ET AL. **Thermodynamic selection of effective additives to improve the cloud point of biodiesel fuels.** Fuel, Japan, Vol. 171, p.91-100, 2016.
- AFFENS WA, MCLAREN GW. Flammability properties of hydrocarbon solutions in air. J Chem Eng Data, Vol.17, nº 4, p.482–488, 1972;
- AL-SHANABLEH F, EVCIL A, SAVAS M. Prediction of cold flow properties of biodiesel fuel using artificial neural network. Procedia Comput Science, Vol.102, p.273–280, 2016.
- ALI O, MAMAT R, FAIZAL CKM. Review of the effects of additives on biodiesel properties, performance, and emission features. Journal of Renewable Sustainable Energy, Vol. 5, 2013
- ALI O, YUSAF T, MAMAT R, ABDULLAH N, ABDULLAH A. Influence of chemical blends on palm oil methyl esters' cold flow properties and fuel characteristics. Energies, Vol. 7, p.4364–4380, 2014.
- AMERICAN STANDARD TESTING MATERIALS. ASTM D97-12 Standard test method for pour point of petroleum products. West Conshohocken; 2012.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Legislação do Biodiesel, Resolução nº 45 de 25.08.2014 (DOU 26.08.2014). Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45--2014>>. Acesso em: 23 jul. 2018.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Legislação do Biodiesel, Resolução nº 63 de 05.12.2014 (DOU 08.12.2014). Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/dezembro&item=ranp-63--2014>>. Acesso em: 30 jul. 2018.
- BENJUMEA P, AGUDELO J, AGUDELO A. Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. Fuel, p.2069–2075, 2008.
- BRASIL, Lei Nº 12.490. Brasília: Brasil, 16 setembro 2011.
- BOLONIO D, LLAMAS A, RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ J, AL-LAL A, CANOIRA L, LAPUERTA M, GÓMEZ L. Estimation of cold flow performance and oxidation stability of fatty acid ethyl esters from lipids obtained from Escherichia coli. Energy Fuels, Vol. 29, p.2493–2502, 2015.
- CARTER, O. A., PETERS, R.J., CROTEAU, R., **Monoterpene biosynthesis pathway construction in Escherichia coli**, Phytochemistry, 2003, Vol. 64, p425.

CHASTEK, THOMAS Q. **Improving cold flow properties of canola-based biodiesel**. Biomass And Bioenergy, United States, Vol. 35, p.600-607, 2011.

CHEN W, CHEN J. Crystallization behaviors of biodiesel in relation to its rheological properties. Fuel, Vol. 171, p178–185, 2016.

DWIVEDI G, SHARMA MP. Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance. Renewable & Sustainable Energy Reviews, p.650–656, 2014.

DWIVEDI G, SHARMA M. Investigation of cold flow properties of waste cooking biodiesel. J Clean Energy Technol 2016; 4:205–8.

ECHIM, CAMELIA; MAES, JEROEN; GREYT, WIM DE. **Improvement of cold filter plugging point of biodiesel from alternative feedstocks**. Fuel, Belgium, Vol. 93, p.642-648, 2012.

EDITH O, JANIUS R, YUNUS R. Factors affecting the cold flow behaviour of biodiesel and methods for improvement – a review. Pertanika J Sci Technol, Vol. 20, p.1–14, 2012.

FREITAS SVD, ET AL. Evaluation of Predictive Models for the Viscosity of Biodiesel. Energy Fuels, Vol. 25, nº 1, p.352–358. 2011

GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L. DE; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. **Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas**. Artigo. Revista Química Nova. Vol. 35, nº 1, p.119-123. 2012.

HOEKMAN S, BROCH A, ROBBINS C, CENICEROS E, NATARAJAN E. Review of biodiesel Composition, properties, and specifications. Renewable & Sustainable Energy Reviews, p.143–69, 2012.

ISLAM, MOHAMMAD MONIRUL ET AL. **Improvement of cold flow properties of Cocos nucifera and Calophyllum inophyllum biodiesel blends using polymethyl acrylate additive**. Journal Of Cleaner Production, Malaysia, Vol. 137, p.322-329, 2016.

IMAHARA H, MINAMI E, SAKA S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. Fuel, Vol. 85, p.1666–1670, 2006.

KAOSHAN DAI, ANTHONY BERGOT, CHAO LING, WEI-NING XIANG, ZHENHUA HUANG. Environmental issues associated with wind energy – a review. Renewable Energy, Vol. 75, p.911-921, 2015.

KNOTHE G, KRAHL J, G. J V. The biodiesel handbook. Champaign, IL: AOCS press, 2004.

KNOTHE G, RAZON L. Biodiesel fuels. Progress Energy Combust Science, Vol. 58, p.36–59, 2017.

KNOTHE G, DUNN RO. A comprehensive evaluation of the melting points of fatty acids and esters determined by differential scanning calorimetry. J Am Chem Soc, Vol. 86, p.843–56, 2009.

KNOTHE G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Process Technol*, Vol. 86, p.1059–1070, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, L. P. R. *Manual de biodiesel*. Ed. Edgard Blucher, Trad. Luiz Pereira Ramos, São Paulo, 2006.

LAPUERTA, MAGÍN ET AL. **Cold flow and filterability properties of n-butanol and ethanol blends with diesel and biodiesel fuels**. *Fuel*, Spain, Vol. 224, p.552-559, 2018.

LEITE, ROGÉRIO CEZAR DE CERQUEIRA; LEAL, MANOEL RÉGIS L. V. **BIOCOMBUSTÍVEL NO BRASIL**. *Novos Estudos*, Cebrap, Vol. 78, p.15-21, 2007.

LIDE, DAVID R., ed., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, Internet Version 2005, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

LIMA, J. R. O; SILVA, R. B.; SILVA, C. M. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Química Nova*, Vol. 30, 2007.

Liu G. Development of low-temperatures properties on biodiesel fuel: a review. *Int J Energy Res*, Vol. 39, p.1295–1310, 2015.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, Vol. 32, nº 6, p.1596-1608, 2009.

LOPES J, BOROS L, KRAHENBUHL M, MEIRELLES A, DARIDON J, PAULY J, MARRUCHO I, COUTINHO J. Prediction of cloud points of biodiesel. *Energy Fuels*, Vol. 22, p.747–752, 2008.

LUIS FELIPE R-V, JAVIER ESTEBAN R-R, ALICIA DEL RAYO J-J. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. *Fuel*, Vol. 91, p.102–11, 2012.

LV, PENGMEI ET AL. **Improving the low temperature flow properties of palm oil biodiesel: addition of cold flow improver**. *Fuel Processing Technology*, China, Vol.110, p.61-64, 2013.

MA, H. et al. Comparison of four different enhancing methods for preparing biodiesel through transesterification of sunflower oil. **Applied Energy**, v. 91, p. 320-325, 2012.

MAKAREVICIENE, VIOLETA; KAZANCEV, KIRIL; KAZANCEVA, IRINA. **Possibilities for improving the cold flow properties of biodiesel fuel by blending with butanol**. *Renewable Energy*, Lithuania, Vol. 75, p.805-807, 2015.

MATTOS, Rodrigo Alves de. **Estudo da influência de aditivos naturais nos pontos de entupimento a frio, de turbidez e de fulgor de biodiesel e de misturas diesel-biodiesel**. 2012. 318 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

MEHER, L.C., SAGAR, D. V., NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Vol.10, p.248– 268, 2006.

MELLO, Djalma de. **Caracterização do resíduo sólido formado em motor automotivo à gasolina por meio de técnicas analíticas**. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Nuclear-materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MISRA R, MUSTHY M. Blending of additives with biodiesel to improve the cold flow properties, combustion and emission performance in a compression ignition engine - A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, p. 2413–2422, 2011.

MONIRUL, I.M. ET AL. **Influence of poly(methyl acrylate) additive on cold flow properties of coconut biodiesel blends and exhaust gas emissions**. *Renewable Energy*, Malaysia, Vol.101, p.702-712, 2017.

MONIRUL IM, MASJUKI HH, KALAM MA, ZULKIFLI NWM, RASHEDUL HK, RASHED MM, IMDADUL HK, MOSAROF MH. A comprehensive review on biodiesel cold flow properties and oxidation stability along with their improvement process. *RSC Adv*, Vol. 105, nº 86, p.631–655, 2015.

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

ONUJI, J., TEIXEIRA, P.C., MEDEIROS, M.H.G., DIMASCIO, P., **Danos ao DNA promovidos por ácido 5-aminolevulínico: possível associação com o desenvolvimento de carcinoma hepatocelular em portadores de profiria aguda intermitente**, *Química Nova*, Vol. 25, nº 4, 2002.

OSORIO-VIANA, WILMAR ET AL. **Kinetic study on the catalytic esterification of acetic acid with isoamyl alcohol over Amberlite IR-120**. *Chemical Engineering Science*, Colômbia, Vol. 101, p.755-763, 2013.

PAIVA, E. J.M.; SILVA, M. L. C.P.; BARBOZA,.. C.S.; OLIVEIRA, P. C.; CASTRO, H. F.; GIORDANI D. S. Non-edible babassu oil as a new source for energy production—a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 20, p833–838, 2013.

PEREIRA, C. M. P.; HOBUSS, C. B.; MACIEL, J. V.; FERREIRA, L. R.; DEL PINO, F. B.; MESKO, M. F.; JACOB-LOPES, E.; COLEPICOLO NETO, P. Biodiesel renovável derivado de microalgas: avanços e perspectivas tecnológicas. *Química Nova*. Vol. 35, nº 10. São Paulo. 2012.

PREDOJEVIĆ Z, ŠKRBIĆ B, ĐURIŠIĆ-MLADENVIĆ N. Transesterification of linoleic and oleic sunflower oils to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Source J Serbian Chem Soc*, Vol. 77, nº6, p.815–832, 2012.

RAMOS M, FERNÁNDEZ C, CASAS A, RODRIGUEZ L, PEREZ A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresour Technology*, Vol. 100, p.261–268, 2009.

REZENDE, Simone M. de et al. **Aplicação de Resinas Sulfônicas como Catalisadores em Reações de Transesterificação de Óleos Vegetais**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Rio de Janeiro, v. 15, n. 3, p.186-192, 2005.

RODRIGUES J, CARDOSO F, LACHTER E, ESTEVÃO L, LIMA E, NASCIMENTO R. Correlating chemical structure and physical properties of vegetable oil esters. *Correl Chem Struct Phys Prop Veg oil Este*, Vol. 83, p.353–357, 2006.

ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING. **Sustainability of liquid biofuels**. Londres: Royal Academy Of Engineering, 2017. Disponível em: <www.raeng.org.uk/biofuels>. Acesso em: 09 jul. 2018.

Saynor B, Bauen A, Leach M. **The potential for renewable energy sources in aviation**. PRESAV final report; 2003

SAJJADI, BAHARAK; RAMAN, ABDUL AZIZ ABDUL; ARANDIYAN, HAMIDREZA. **A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models**. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Malaysia, Vol. 63, p.62-92, 2016.

SENADO FEDERAL. **Projeto de Lei do Senado nº 506, de 2013**. 2017. Disponível em: <<https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/115631>>. Acesso em: 30 jul. 2018.

SANTOS, JOSELENE RIBEIRO DE JESUS, **BIODIESEL DE BABAÇU: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias**. 2008. 117 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade da Paraíba. João Pessoa, 2008.

SARIN A, ARORA R, SINGH N, S. R , M. R.K , KUNDU K. Effect of blends of PalmJatropha-Pongamia biodiesels on cloud point and pour point. *Energy*, Vol. 34, p.2016–2021, 2009.

SARIN A, ARORA R, S. N. P , S. R , MALHOTRA R, SARIN S. Blends of biodiesel synthesized from non-edible and edible oils: effects on the cold filter plugging point. *Energy Fuels*, Vol. 24, p.1996–2001, 2010.

SIERRA-CANTOR, JONATHAN FABIÁN; GUERRERO-FAJARDO, CARLOS ALBERTO. **Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review**. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Colombia, Vol. 72, p.774-790, 2017.

SMITH PC, NGOTHAI Y, NGUYEN QD, O'NEILL BK. Improving the low temperature properties of biodiesel: methods and consequences. *Renewable Energy*, p.1145–1151, 2010,

SORATE KA, BHALE PV. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 41, p.777–798, 2015.

SUKJIT, E.; HERREROS, J. M.; DEARN, K. D.; TSOLAKIS, A.; THEINNOI, K. Effect of hydrogen on butanol-biodiesel blends in compression ignition engines.

International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 38, nº 3, p.1624-1635. 6 de fevereiro, 2011.

TÁVORA, FERNANDO LAGARES. **HISTÓRIA E ECONOMIA DOS BIOCOMBUSTÍVEIS NO BRASIL: Textos para Discussão**. 89. ed. Distrito Federal: Senado Federal, 2011. Disponível em: <<http://www.senado.gov.br/conleg/centroaltosestudios1.html>>. Acesso em: 09 jul. 2018.

TEIXEIRA, M. C. Biodiesel: uma alternativa energética e social. Monografia (Graduação em Ciências da Natureza – Licenciatura em Biologia) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Campos. Campos dos Goytacazes, RJ, 2008.

TRYTEK, M., FIEDUREK, J., RADZKI, S., **A novel prophyrin-based photocatalytic for terpenoids production from (R)-(+)-Limonene**, Biotechnology Progress, Vol. 23, 2007.

VERMA, PUNEET; SHARMA, M.P.; DWIVEDI, GAURAV. **Evaluation and enhancement of cold flow properties of palm oil and its biodiesel**. Energy Reports, India, Vol. 2, p.8-13, 2016.

WANG L-B, YU H-Y, XE X-H, LIU R-Y. Influence of fatty acid composition of woody biodiesel plants on the fuel properties. Journal of Fuel Chemical Technology, Vol. 40, p397–404, 2012.

XUE, YUAN ET AL. **Effect of poly-alpha-olefin pour point depressant on cold flow properties of waste cooking oil biodiesel blends**. Fuel, China, Vol. 184, p110-117, 2016.