



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



RAFAELA GABRIEL

**Avaliação dos parâmetros físico-químicos das blendas de biodiesel metílico e etílico
de chichá (*Sterculia striata*) com diesel mineral.**

Maceió – AL

2017

RAFAELA GABRIEL

**Avaliação dos parâmetros físico-químicos das blendas de biodiesel metílico e etílico
de chichá (*Sterculia striata*) com diesel mineral**

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal
de Alagoas, como requisito para obtenção do grau
de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dra. Sandra Helena Vieira de
Carvalho

Coorientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Maceió – AL

2017

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário Responsável: Janaina Xisto de Barros Lima

G118a Gabriel, Rafaela.

Avaliação dos parâmetros físico-químicos das blendas de biodiesel de chichá (*Stercolia striata*) com diesel mineral/ Rafael Gabriel. – 2017.
98 f. : il.

Orientadora: Sandra Helena Vieira de Carvalho.

Coorientador: João Inácio Soletti.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 85-92.

Apêndices: f. 93-98.

1. Biodiesel. 2. *Sterculia striatra*. 3. Chichá. 4. Blendas. 5. Equação de Peng-Robinson. I. Título.

CDU: 662.756.3:544.344

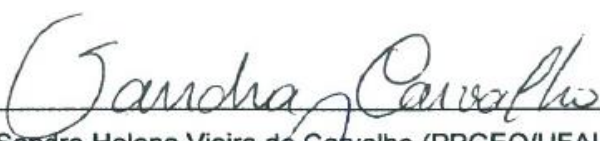
Rafaela Gabriel

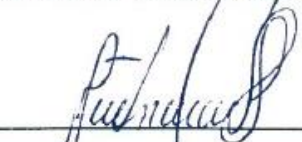
**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS
BLENDAS DE BIODIESEL METÍLICO E ETÍLICO DE CHICÁ
(*Sterculia striata*) COM DIESEL MINERAL**

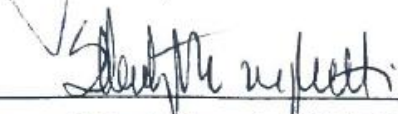
Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Alagoas, como requisito para a
obtenção do Título de Mestre em Engenharia
Química.

Aprovada em: Maceió, 11 de setembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA


Prof.^a Dr.^a Sandra Helena Vieira de Carvalho (PPGEQ/UFAL – Orientadora)


Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL – Coorientador)


Prof.^a Dr.^a Simoni Margareti Plentz Meneghetti (PPGEQ/UFAL) – Examinadora Interna


Prof. Dr. Edler Lins de Albuquerque (IFBA) – Examinador Externo

*Dedico este trabalho aos meus amigos e familiares,
em especial a minha mãe Maria Das Neves, a
minha irmã Gabriela e a minha vó Maria Tereza
pelos ensinamentos, apoio e amor dedicados
durante todos esses anos a mim e a minha
formação profissional.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer a Deus, pelo dom da vida e pelo dom da sabedoria.

Agradeço a minha família pelo apoio incondicional, a minha querida mãe Maria Das Neves, que sempre esteve ao meu lado, fazendo o possível e as vezes o impossível para a minha felicidade. A minha irmã, Gabriela pelo apoio e companheirismo. Em especial a minha vó Maria Tereza da Conceição uma senhora alegre, batalhadora, guerreira e amorosa, obrigada minha vó querida por todo amor e empenho dedicados na minha criação, com certeza um exemplo a se seguir.

Agradeço também aos amigos que conquistei na UFAL, pelas horas juntas de estudos, pelo apoio nos momentos de fraqueza. Em especial aos meus companheiros de mestrado e também de laboratório Rodrigo Farias, Pollyanna Vanessa e Grazielle Emanuela.

Não poderia deixar de mencionar, meu noivo José Emanuel que sempre me apoiou e esteve ao meu lado.

A minha amiga Wedja Vieira que mais que uma companheira da engenharia, se tornou uma irmã que vou levar para o resto da vida.

E por fim, quero agradecer imensamente o apoio da Família LASSOP, que me acolheu deste do início da minha graduação, são quase sete anos de convivência, de aprendizado, me ensinou o que realmente é a engenharia na prática e por isso posso dizer que hoje sou uma profissional mais completa. Agradeço aos professores João Inácio Soletti, Sandra Helena, Lucas Meili, Amanda Peitere, Livia Ribeiro e a todos os colaboradores, técnicos e bolsistas pela amizade, companheirismo e ajuda, formando realmente o que posso chamar de família. Obrigada Família LASSOP.

RESUMO

Um estudo das propriedades físico-químicas do biodiesel de chichá metílico e etílico e de suas misturas com diesel mineral foi conduzido a fim de avaliar a qualidade do biodiesel produzido, analisar a aplicabilidade das misturas de biodiesel/diesel e prever suas propriedades a partir de modelos empíricos e termodinâmicos visando determinar sua operacionalidade em motores movidos a diesel. As amostras de biodiesel B0, B10, B15, B20, B40, B60, B80 e B100 foram analisadas quanto à viscosidade cinemática, massa específica e ponto de entupimento, que são importantes parâmetros de qualidade citados na Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O biodiesel e as misturas deste com diesel mineral, podem ser utilizados como combustível pois apresentam propriedades físico-químicas semelhantes ao óleo diesel e propiciam uma dinâmica aceitável para o processo de combustão. Os testes foram realizados em uma ampla faixa de temperatura à pressão atmosférica. O chichá foi escolhido como matéria-prima deste estudo por ser uma fonte de triglicerídeo pouco explorada e por não ser diretamente concorrentes da produção de alimentos, estando consorciada com atividades agropecuárias. Os dados das massas específicas e das viscosidades cinemáticas foram modelados a partir de correlações empíricas afim de prever as propriedades fundamentais dos biodieseis e suas misturas com diesel. Os dados experimentais das massas específicas foram ainda, avaliados para o entendimento do comportamento termodinâmico através da equação de estado de Peng-Robinson (PR) baseado no conceito de estimação de parâmetros por minimização de função objetivo utilizando as propriedades críticas do biodiesel (T_c , P_c , V_c e ω). As propriedades críticas do biodiesel e suas misturas foram determinadas pelo método de contribuição de grupo de Constantinou e Gani (CG) baseado nos grupos do modelo termodinâmico UNIFAC. As estimativas das massas específicas foram realizadas em ambiente Matlab, utilizando a rotina *fminsearch* que foi adotada como ferramenta de minimização. Os resultados demonstraram que as propriedades estudadas, massa específica, viscosidade cinemática e ponto de entupimento podem sofrer influência tanto da temperatura quanto das variações das frações de biodiesel nas misturas. A viscosidade cinemática e a massa específica diminuíram com o aumento da temperatura e aumentaram com o aumento percentual de biodiesel na mistura. O ponto de entupimento também aumentou com o aumento da fração de biodiesel na mistura. Os resultados das previsões empíricas e termodinâmicas mostraram-se satisfatórias; as estimativas realizadas pela equação de Peng-Robinson mostraram-se adequadas para a estimação da massa específica, sendo muito próximas daquelas encontradas experimentalmente, apresentando erros percentuais inferiores a 0,3 %.

Palavras-chaves: Biodiesel de chichá. Blendas. Equação de Peng-Robinson.

ABSTRACT

A study of the physicochemical properties of biodiesel from methyl and ethyl *Sterculia striata* and its mixtures with mineral diesel was conducted in order to evaluate the quality of biodiesel produced, to analyze the applicability of biodiesel / diesel blends and to predict their properties from models empirical and thermodynamic tests aiming to determine their operability in diesel power engines. The blends B0, B10, B15, B20, B40, B60, B80 and B100 were analyzed for viscosity, density and clogging point, which are important quality parameters cited in the Resolution of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). The biodiesel and its mixtures with mineral diesel can be used as fuel because they present physicochemical properties similar to diesel oil and provide an acceptable dynamics for the combustion process. The tests were performed over a wide temperature range and at atmospheric pressure. The *Sterculia striata* was chosen as raw material in this study because it is a source of triglycerides little explored and because they are not directly competitors of the food production, being intercropped with agricultural activities. The kinematic viscosity and specific mass data were modeled from empirical correlations in order to predict the fundamental properties of biodiesels and their blends with diesel. The experimental data of the specific mass were also evaluated for the understanding of the thermodynamic behavior through the Peng-Robinson (PR) State Equation based on the concept of parameter estimation by objective function minimization using the critical properties of biodiesel (T_c , P_c , V_c and ω). The critical properties of the biodiesel and its mixtures were determined by the Constantinou and Gani (CG) group contribution method based on the groups of the UNIFAC thermodynamic model. The specific mass estimates were performed in Matlab environment, using the `fminsearch` routine that was adopted as a minimization tool. The results showed that the studied properties, specific mass, kinematic viscosity and clogging point may be influenced by both the temperature and the variations of the biodiesel fractions in the mixtures. Kinematic viscosity and specific mass decreased with increasing temperature and increased with the percentage increase of biodiesel in the blend. The clogging point also increased with the increase in the biodiesel fraction in the blend. The results of empirical and thermodynamic predictions were satisfactory; the Peng-Robinson equations were adequate for the estimation of the specific mass, being very close to those found experimentally, presenting percentage errors lower than 0.3%.

Keywords: Biodiesel from *Sterculia striata*. Blends. Peng-Robinson equation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema geral da reação de transesterificação	14
Figura 2 - Semente de chichá	16
Figura 3- Estrutura do anel ciclopropeno	17
Figura 4 – Produção, demanda e capacidade de produção de biodiesel.....	21
Figura 5 - Distribuição das plantas de biodiesel autorizadas para operação	22
Figura 6 - Fluxograma da metodologia aplicada	35
Figura 7 - Amêndoa de chichá.....	36
Figura 8 - Viscosímetro de Ostwald	37
Figura 9 – Densímetro digital ANTAN PAAR	38
Figura 10 - Unidade piloto de produção de biodiesel composto por: (1) reator; (2) banho termostático e (3) agitador mecânico.....	41
Figura 11 - Sistema para a produção de biodiesel padrão	42
Figura 12 - Equipamento para medição do Ponto de Entupimento de Filtro à Frio modelo FCC 5Gs	46
Figura 13 - Espectro de RMN1H das amostras de a) biodiesel etílico de chichá, b) biodiesel metílico de chichá e c) óleo de chichá	50
Figura 14 - Cromatograma do biodiesel etílico de chichá.....	51
Figura 15 - Cromatograma do biodiesel metílico de chichá.....	51
Figura 16 - Cromatograma dos ésteres de biodiesel metílico.....	52
Figura 17 - Comportamento da viscosidade cinemática das blendas de biodiesel de chichá/diesel mineral na rota metílica	55
Figura 18 - Comportamento da viscosidade cinemática das blendas de biodiesel de chichá/diesel mineral na rota etílica.	56
Figura 19- Comportamento da massa específica das blendas de biodiesel de chichá/diesel mineral na rota metílica	61
Figura 20 - Comportamento da massa específica das blendas de biodiesel de chichá/diesel mineral na rota etílica	61
Figura 21 - Ajuste de curva para a viscosidade cinemática das blendas de biodiesel de chichá/diesel pela rota metílica.....	67
Figura 22 - Ajuste de curva para a viscosidade cinemática das blendas de biodiesel de chichá/diesel pela rota etílica.....	68
Figura 23 - Curva de ajuste para validação do modelo empírico da massa específica em função da concentração das blendas de biodiesel metílico/diesel para T = 313,15 K....	68
Figura 24 - Curva de ajuste para validação do modelo empírico da massa específica em função da concentração das blendas de biodiesel etílico/diesel para T = 313,15 K.....	69
Figura 25 - Ajuste de curva para a massa específica das blendas de biodiesel de chichá/diesel pela rota metílica.....	70
Figura 26 - Ajuste de curva para a massa específica das blendas de biodiesel de chichá/diesel pela rota etílica.....	71
Figura 27 - Curva de ajuste para validação do modelo empírico da massa específica em função da concentração das blendas de biodiesel Metílico/diesel para T =293,15.	71

Figura 28 - Curva de ajuste para validação do modelo empírico da massa específica em função da concentração das blendas de biodiesel etílico/diesel para $T = 293,15$	72
Figura 29 - Dados experimentais e ajustes por PR para diesel S10	76
Figura 30 - Dados experimentais e ajustes por PR para biodiesel e suas blendas de chichá metílica.....	77
Figura 31 - Dados experimentais e ajustes por PR para biodiesel e suas blendas de chichá etílica	78
Figura 32 – Erro relativo percentual dos ajustes por PR para diesel S10.....	79
Figura 33 – Erro Relativo percentual dos ajustes por PR para biodiesel e suas blendas de chichá metílica.....	80
Figura 34 – Erro relativo (%) dos ajustes por PR para biodiesel e suas blendas de chichá etílica	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros específicos da equação cúbica generalizada.....	26
Tabela 2 - Resultados da caracterização do óleo de chichá.....	47
Tabela 3 - Resultados da caracterização do biodiesel metílico e etílico de chichá	49
Tabela 4 - Composição de ésteres de biodiesel de chichá metílico	52
Tabela 5 - Tabela de massa molar correspondente a cada éster do biodiesel de chichá metílico	53
Tabela 6 - Análise da viscosidade cinemática (mm^2/s) das blendas de biodiesel de chichá/diesel de petróleo pela rota metílica.....	54
Tabela 7 - Análise da viscosidade cinemática (mm^2/s) das blendas de biodiesel de chichá/diesel de petróleo pela rota etílica.....	55
Tabela 8 - Análise da massa específica (kg/m^3) de blendas de biodiesel de chichá /diesel mineral pela rota metílica	59
Tabela 9 - Análise da massa específica (kg/m^3) de blendas de biodiesel de chichá/diesel mineral pela rota etílica	60
Tabela 10– Resultados do o ponto de entupimento a filtro frio das blendas de biodiesel de chichá e diesel S10.....	64
Tabela 11 - Parâmetros de ajuste da massa específica em função da temperatura e concentração de biodiesel e coeficiente de determinação.	67
Tabela 12 - Parâmetros de ajuste da massa específica em função da temperatura e concentração de biodiesel e coeficiente de determinação	70
Tabela 13 - Parâmetros de primeira ordem do metodo de Canstantinou e Gani	75
Tabela 14 - Propriedade críticas das blendas de biodiesel/diesel	76

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM - American Society for Testing and Materials

BX - Blendas de biodiesel/diesel onde X indica a proporção de biodiesel na mistura

C - constante do viscosímetro (mm^3/s)

CO - Monóxido de carbono

CO₂ - Dióxido de carbono

CHF₃ - Trifluorometano

CG - Constantinou e Gani

CG - Cromatografia Gasosa

CEN - Comité Européen de Normalisation

CEOS - Equação Cúbica de Estado (Cubic Equations of State)

EPA - Agência de Proteção Ambiental dos EUA

ELL - Equilíbrio líquido-líquido

HC - Hidrocarbonetos

II – Índice de iodo

IA – Índice de acidez

IP – Índice de peróxido

N_k - número de vezes que o grupo “k”, de primeira ordem, aparecem na molécula.

N_j - número de vezes que o grupo “j”, de segunda ordem, aparecem na molécula.

OPEP - Organização dos Países Exportadores de Petróleo

PEFF - Ponto de entupimento a fluxo frio

PNPB - Programa Brasileiro de Produção e Uso de Biodiesel

PR - Peng-Robinson

RK – Redlich-Kwong

P_c - Pressão crítica

P_{c,m} - Pressão crítica de mistura

PVT – Pressão Volume Temperatura

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

SRK – Soave-Redlich-Kwong

t - tempo de escoamento (segundos)

T – Temperatura (K)

T_c - Temperatura crítica (K)

$T_{c,m}$ - Temperatura crítica de mistura (K)

T_b - Temperatura do ponto de ebulição normal (K)

V - Viscosidade cinemática (mm^2/s)

V_c - Volume crítico

$V_{c,m}$ - Volume crítico de mistura

Z_c - fator de compressibilidade crítico

ω - Fator acêntrico

ω_m - Fator acêntrico da mistura

ω_i - Fator acêntrico do componente i

ε - Constante das equações de Estado

σ - Constante das equações de Estado

ϕ_i - Fração volumétrica

x_i - Fração mássica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. OBJETIVOS	10
2.1 Geral:	10
2.2 Específicos:.....	10
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	11
3.1 Biodiesel: conceitos e terminologia.....	11
3.2 Vantagens e desvantagensdo biodiesel.....	12
3.3 Produção de biodiesel	13
3.4 O óleo de chichá na produção de biodiesel	15
3.5 Histórico do biodiesel no Brasil e no mundo	18
3.6 Cenário atual do biodiesel (blendas)	20
3.7 Predição das propriedades termofísicas do biodiesel e suas misturas com diesel de petróleo	24
3.7.1 Modelos Matemáticos: Equação cúbicas de estado e modelos empíricos.....	24
3.7.2 Regras de misturas.....	30
3.7.2.1 Regras de Mistura para a Temperatura Crítica.....	31
3.7.2.2 Regras de Mistura para o Volume Crítico	32
3.7.2.3 Regras de Mistura para o Fator Acêntrico.....	32
3.7.2.4 Regras de Mistura para a Pressão Crítica	33
4. METODOLOGIA.....	34
4.1 Extração e caracterização do óleo de chichá	36
4.4.1 Caracterização do óleo de chichá	37
4.4.1.1 Viscosidade cinemática	37
4.4.1.2 Massa específica	38
4.4.1.3 Índice de iodo pelo método de Wijs	38
4.4.1.4 Índice de acidez	39
4.4.1.5 Índice de peróxido	39
4.5 Produção de biodiesel de chichá (metílico e etílico)	40
4.6 Produção do biodiesel padrão do biodiesel (metílico e etílico).....	41
4.6.1 Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	42
4.7 Caracterização do biodiesel de chichá (metílico e etílico)	43
4.7.1 Análise de cromatografia gasosa (CG).....	43
4.7.2 Quantificação de ésteres no biodiesel de chichá via rota metílica	44
4.8 Determinação das propriedades físico-químicas misturas de biodiesel/diesel	44
4.8.1 Preparação das blendas de biodiesel/diesel	44

4.8.2 Análise da viscosidade cinemática para diferentes <i>blendas</i> de biodiesel/diesel ...	45
4.8.3 Análise da massa específica para diferentes <i>blendas</i> de biodiesel/diesel.....	45
4.8.4 Análise do ponto de entupimento a fluxo frio (PEFF) para diferentes <i>blendas</i> de biodiesel/diesel	45
5. RESULTADOS	47
5.1 Análises físico-químicas do óleo de chichá.....	47
5.2 Análises físico-químicas e caracterização do biodiesel de chichá	48
5.3 Análise das <i>blendas</i> de biodiesel metílico e etílico	53
5.3.1 Propriedades físico-químicas.....	54
5.3.1.1 Análise da viscosidade cinemática	54
5.3.1.2 Análise de massa específica	58
5.3.1.3 Ponto de entupimento	63
5.3.2 Modelagem empírica	66
5.3.2.1 Equações empíricas para prever a viscosidade cinemática	66
5.3.3 Predição da massa específica das misturas de biodiesel/diesel pela Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson.....	72
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
APÊNDICE	93

1. INTRODUÇÃO

A crise do petróleo de 1974 impulsionou o mundo a procurar prontamente uma alternativa viável para a substituição total ou parcial do combustível fóssil. Aliados a escassez dos combustíveis de origem fóssil somaram-se os crescentes problemas de poluição e essa preocupação ambiental atingiu diversos setores da sociedade e, inevitavelmente, a indústria. Muitas indústrias tiveram que adaptar suas atividades para o conceito de sustentabilidade. Com esse ajuste da estratégia energética global, a energia renovável verde tornou-se objeto de estudo e desenvolvimento. Foi neste cenário que o biodiesel começou a ser utilizado como um combustível alternativo ao diesel tradicional (DAI; KAO; CHEN, 2017; HANIS et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2016).

Este combustível alternativo recebeu atenção favorável devido à sua origem renovável e a sua vantagem ecológica sobre o diesel convencional, tais como: baixas emissões de CO₂ e compostos perigosos como enxofre, biodegradabilidade, menor toxicidade, melhor lubrificação, origem renovável e sustentável, ocasionando uma redução significativa dos tipos de poluentes que contribuem para a poluição atmosférica e aquecimento global, podendo emitir até 85% a menos de agentes cancerígenos, (PRADHAN et al., 2017; ZHOU et al., 2017).

Uma das rotas para produção do biodiesel é a reação de transesterificação, por meio desse processo químico é possível converter os triglicerídeos presentes nos óleos e gorduras em ésteres de biodiesel e glicerina, utilizando um álcool de cadeia curta e um catalisador, sendo este o processo mais utilizado na atualidade (HANIS et al., 2016; VERMA; ZHOU et al., 2017).

Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil vem adotando a estratégia do uso de misturas de diesel/biodiesel para a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira. Por meio da Lei nº 11.097/2005, em 2008 foi instituído que a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel a 2% (B2) seria obrigatória em todo território nacional. Esse percentual aumentou gradativamente e atualmente já se utiliza a mistura de 8% (B8) com projeções para que em até março de 2019 esse percentual atinja 10% (ANP, 2017).

O uso do biodiesel como combustível oferece vantagens competitivas, no entanto as diferenças na natureza química do biodiesel (mistura de éster monoalquílico de ácidos saturados e insaturados de ácidos graxos de cadeia longa) e combustível diesel convencional (mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos) resultam em diferenças nas suas propriedades básicas, desempenho do motor e emissões poluentes. Logo, a determinação

da composição das misturas biodiesel/diesel é muito importante por razões legais, comerciais e técnicas (BENJUMEA; AGUDELO, 2008). No Brasil a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é a agência reguladora para a monitorização da distribuição e comercialização dos biocombustíveis. A composição da mistura impacta no desempenho do motor e nas emissões e por isso as propriedades básicas das misturas devem ser avaliadas e medidas de acordo com as normas correspondentes (CORACH; SORICHETTI; ROMANO, 2017; PINHO et al., 2014).

Para adequado funcionamento do motor, faz-se necessário o estudo das propriedades dos biocombustíveis, neste sentido a massa específica, viscosidade cinemática e as propriedades a fluxo frio são propriedades que merecem destaque pois variam sensivelmente com as alterações nas composições das misturas (RAMÍREZ-VERDUZCO; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ; JARAMILLO-JACOB, 2012).

A viscosidade cinemática é uma propriedade que indica a resistência de uma substância ao fluxo e varia sensivelmente com a temperatura. Já a massa específica avalia a quantidade massa por volume e também varia sensivelmente com a temperatura e por isso é necessário o conhecimento preciso das propriedades termofísicas em uma ampla faixa de temperatura. Ambas propriedades podem causar danos ao equipamento de injeção de combustível, a primeira pode levar a uma atomização mais fraca do combustível pulverizado e menos preciso se tiver um valor muito elevado. A segunda, se tiver um valor muito elevado, pode afetar o sistema de injeção de combustível devido à entrega de uma massa elevada de combustível no equipamento de medição de volume. As propriedades a fluxo frio, por sua vez, podem causar a interrupção do fluxo resultado do processo de cristalização do biodiesel, fator este que pode inviabilizar a sua utilização a temperaturas mais frias (RAMÍREZ-VERDUZCO et al., 2011).

Devido à importância dessas propriedades físicas, esforços têm sido realizados para estimá-las. A definição de qualidade do combustível é necessária e serve como dado de entrada para modelos preditivos pois, é necessário avaliar se o combustível resultante do processo de mistura satisfaz às normas e especificações para os combustíveis movidos a diesel, sem comprometer o uso de equipamento e recursos financeiros para calcular essas propriedades diretamente. Tal abordagem permite a priori estimar as propriedades da mistura em função da composição e valores de componentes puros, utilizando regras de mistura para o cálculo das propriedades básicas das misturas de biodiesel-diesel (BENJUMEA; AGUDELO,

2008; PRIETO et al., 2015; RAMÍREZ-VERDUZCO; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ; JARAMILLO-JACOB, 2012).

Diante disto, foi realizada uma explanação com foco na produção e caracterização dos biodieseis etílicos e metílicos de chichá e suas misturas com diesel de petróleo. Nesta etapa, os biodieseis produzidos foram avaliados de acordo com as normas pertinentes estabelecidas pela ANP para verificar se estão de acordo com os padrões de qualidade exigidos. Foram realizados ensaios de massa específica, viscosidade cinemática e ponto de entupimento das blendas de biodiesel/diesel e foram propostos modelos empíricos e termodinâmicos utilizando o software Matlab onde foram elaborados algoritmos que descreveram o comportamento das massas específicas dos biodieseis e suas misturas com diesel. O comportamento termodinâmico dos pseudo-componentes da mistura de biodiesel/diesel foi avaliado através da Equação de Estado de Peng-Robinson baseado no conceito de estimação de parâmetros por minimização da função objetivo utilizando as propriedades críticas (T_c , P_c e V_c).

2. OBJETIVOS

2.1 Geral:

Determinação da viscosidade cinemática, massa específica e ponto de entupimento para biodieseis metílicos e etílico de chichá e das misturas do biodiesel com diesel mineral S10 a diferentes concentrações e temperaturas.

2.2 Específicos:

- ✓ Avaliação técnica da produção de biodieseis metílicos e etílicos do óleo de chichá através da reação de transesterificação alcalina;
- ✓ Preparação das misturas biodiesel de chichá-diesel nas proporções de B10, B15, B20, B40, B60 e B80;
- ✓ Estudo de diferentes blendas de biodiesel e diesel mineral S10 e das substâncias puras de biodiesel de chichá e diesel;
- ✓ Determinação de viscosidade cinemática, massa específica e ponto de entupimento das misturas de biodiesel-diesel e das amostras puras de biodiesel e diesel;
- ✓ Obtenção de curvas de temperaturas da viscosidade cinemática e da massa específica dos biodieseis de chichá;
- ✓ Avaliação do comportamento termodinâmico a partir do estudo do efeito da temperatura sobre a viscosidade cinemática e massa específica para diferentes misturas de biodiesel e diesel através de modelos empíricos e semi-empíricos;

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Biodiesel: conceitos e terminologia

O esgotamento dos recursos de combustíveis fósseis, as alterações causadas pela degradação ambiental local, associada à produção e o alto consumo de combustíveis fósseis estão entre os mais significativos desafios que o mundo enfrenta. Na expectativa de diminuir o impacto ambiental causado pela emissão de poluentes gasosos dos combustíveis fósseis, pesquisas têm sido estimuladas para viabilização de fontes de energia alternativas e economicamente viáveis. O biodiesel é a alternativa mais promissora para a substituição total ou parcial do diesel a base de petróleo, devido aos seus benefícios ambientais (LEI et al., 2016).

Exedito José de Sá Parente, o pioneiro na produção de biodiesel no Brasil, em seu livro definiu biodiesel como sendo:

Um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, constituído 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, p. 13).

Ramos et. al. (2011), definem o biodiesel como “um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido pela alcoólise de óleos vegetais e/ou gorduras animais ou pela esterificação de ácidos graxos”.

A Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define o biodiesel como “combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. ”

É oportuno salientar que não há uma grande diferenciação conceitual entre os autores para o biodiesel, mesmo em citações mais antigas. Sendo, portanto, o biodiesel um termo genérico que se refere aos vários mono-ésteres de ácidos graxos que podem ser usados como combustível diesel. Quimicamente, é um éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de óleos ou gorduras, de ocorrência natural, produzido através da reação de transesterificação de triacilgliceróis com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico

(SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 2004; JUNG; KITTELSON; ZACHARIAH, 2006).

3.2 Vantagens e desvantagens do biodiesel

O biodiesel tornou-se um substituto atraente ao combustível diesel, devido às suas vantagens ambientais e por isso muitas pesquisas direcionadas ao estudo da emissão de poluentes atmosféricos a partir do biodiesel. A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) fez uma análise abrangente dos impactos do biodiesel sobre as emissões de gases de escape e constatou que o biodiesel puro pode reduzir significativamente 70% de hidrocarbonetos (HC), e cerca de 50% das emissões de materiais particulados e de monóxido de carbono (CO) (ROY et al., 2016).

Gonca; Dobrucali (2016) listaram uma série de vantagens do biodiesel sobre o combustível diesel, e afirmaram que além da sua renovabilidade, os biodieseis possuem baixos níveis de enxofre e conteúdo aromático, maior ponto de fulgor, maior número de cetano e maior biodegradabilidade e não toxicidade.

Outras vantagens para a utilização do biodiesel devem-se a maior segurança de transporte e armazenamento devido a sua maior temperatura de ponto de inflamação, sendo, portanto, menos volátil; diminui a dependência de fornecimento de combustíveis estrangeiros uma vez que pode ser produzido com matérias-primas renováveis nacionais e melhora a lubricidade o que resulta em maior vida útil do componente do motor. Logo, o conjunto destas propriedades do biodiesel tornam-no um combustível aceitável para motores movidos à diesel (GÜLÜM; BILGIN, 2016).

Por outro lado Gonca; Dobrucali (2016) e Gülüm; Bilgin (2015) destacam que as desvantagens incluem maior viscosidade cinemática, maior ponto de fluidez, menor poder calorífico, menor volatilidade e maiores emissões de óxidos de nitrogênio. Além disso, podem causar a corrosão de componentes, atacando alguns materiais plásticos utilizados para vedações, mangueiras, tintas e revestimento. Eles mostram maior diluição e polimerização do óleo do cárter do motor, exigindo, assim, mudanças de óleo mais frequentes.

O fator econômico é outra barreira para a utilização do biodiesel que é geralmente mais caro que o combustível diesel em cerca de 10 a 50 %, principalmente devido ao custo do esmagamento das sementes para obtenção de óleos vegetais virgens. Portanto, o alto custo do biodiesel ainda é um dos principais obstáculos para a sua comercialização. No Brasil há uma tendência que o biodiesel se torne competitivo com óleo diesel em virtude da sua grande

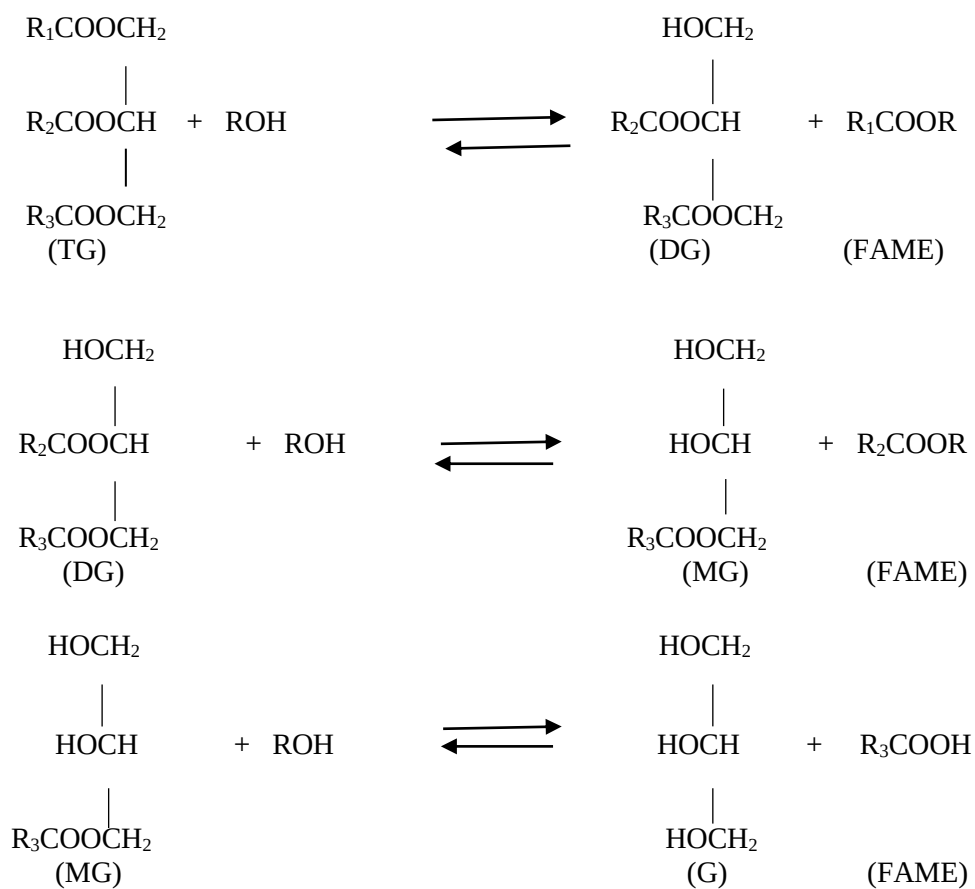
vocação agrícola e das suas vantagens naturais que são favoráveis a produção de biodiesel a partir da biomassa (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008; PLA 2005).

3.3 Produção de biodiesel

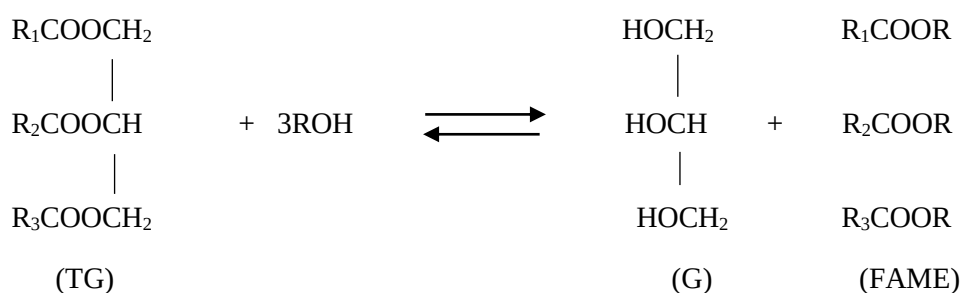
Convencionalmente, o biodiesel é produzido por uma reação química denominada transesterificação, que envolve uma fonte de triacilglicerídeos que varia amplamente, incluindo: gorduras animais, óleos vegetais, resíduos de óleo de cozinha, óleo de microalgas e óleo fúngico; um álcool de cadeia curta e um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa (biodiesel) e glicerol, como subproduto. Há outros métodos disponíveis para a produção de biodiesel fortemente consolidados e difundidos pela literatura que utilizam processos não-catalíticos e catalíticos, com catalisadores básicos ou ácidos (ácido sulfúrico, fosfórico e ácidos sulfônicos orgânicos) e/ou enzimáticos (lipases), homogêneos ou heterogêneos, com biocatalisadores e com líquidos iônicos. A Figura 1 representa a reação de transesterificação geral e as etapas para a formação do biodiesel (TANG et al., 2016; VERMA; DWIVEDI; SHARMA, 2017).

Figura 1 - Esquema geral da reação de transesterificação

A)



B)



Fonte: (TRAN; CHANG; LEE, 2017)

A transesterificação compreende três reações reversíveis e consecutivas que são, cada uma com um ácido graxo ligado na esterificação do glicerol. No primeiro passo o triglicerídeo (TG) reage com uma molécula de álcool formando o diglicerídeos (DG) e a primeira molécula de éster, que são liberados na mistura reacional. Na segunda etapa há a conversão de DG, formado na primeira etapa, para monoglicerídeos (MG) e a formação de uma segunda

molécula de éster. E por último, na terceira etapa, o monoglicerídeo formado na segunda etapa reage com mais uma molécula de álcool, e esta última reação produz uma molécula de éster e uma molécula de glicerol. Os produtos principais e em maior quantidade são ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol, sendo os diaglicerídeos e os monoaglicerídeos produtos intermediários. Depois da transesterificação dos triaglicerídeos, os produtos podem ser uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, catalisador, triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos (MENDONÇA, 2008). A estequiometria da reação requer três mols de mono-álcool para cada mol de triglicerídeo. Contudo, a reversibilidade das reações da seção B exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento dos produtos. Esta reação é reversível e necessita de um álcool para que haja o equilíbrio da produção de produtos, ésteres metílicos ou etílicos (TRAN; CHANG; LEE, 2017; GOMES FILHO et al., 2015).

Segundo Ferella et al. (2010), a conversão de óleo bruto para a forma de éster é normalmente realizada para reduzir a viscosidade cinemática do óleo e eliminar problemas que surgem durante seu uso em motores a diesel. A transesterificação de óleos vegetais assume importância estratégica para o setor energético, uma vez que os ésteres produzidos a partir de óleos vegetais e alcoóis modificam as propriedades originais do óleo adequando-o ao uso em motores diesel e tornando-os potenciais substitutos do óleo diesel mineral.

3.4 O óleo de chichá na produção de biodiesel

Muitos óleos vegetais podem ser usados para a produção de biodiesel e a escolha da matéria-prima deve ser com base em considerações técnicas e econômicas. Uma das principais preocupações acerca da utilização das oleaginosas para a produção de biocombustíveis é que se crie uma competição entre a indústria do biodiesel e a indústria de alimentos, por isto há uma busca pelo uso de outras fontes de triglicerídios que não sejam diretamente concorrentes com a produção de alimentos e que sejam economicamente viáveis. A vantagem associada a escolha de fontes alternativas é a possibilidade delas serem consorciadas com atividades agropecuárias sem comprometer a produção de alimentos (CHAVES et al., 2004; BERGMANN et al., 2013).

Dentre as diferentes espécies que já foram estudadas, a semente de chichá (*Sterculia striata*) apresenta um forte potencial para a produção de biodiesel, contudo suas amêndoas são ainda pouco conhecidas e estudadas. O chichá é um fruto originário da Índia e Malásia que foi satisfatoriamente adaptado as regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste do Brasil, pertencente a

classe de família Malvaceae que é composta por um grande número de espécies do gênero *Sterculia*, que inclui, entre outros, o manduvi (*Sterculia apetala*), a castanha da índia (*Sterculia foetida*) e o capoteiro (*Sterculia speciosa*) (CHAVES et al., 2004).

A árvore de chichá tem grande porte, cerca de 8 a 14 m de altura, com flores pequenas e de coloração avermelhadas. Uma árvore, com práticas agrícolas adequadas, pode produzir cerca de 40 Kg de sementes por ano. Seu fruto apresenta cápsula lenhosa grande, vermelha quando madura, que ao se abrir forma estrutura semelhante a um trevo, expondo na parte interna, as sementes de cor negra e ainda fixas à placentação que surgem nas extremidades dos ramos, amadurecendo no período compreendido entre junho e setembro. As sementes podem variar de 9 a 20 unidades por fruto que possui em média 2,0 cm de comprimento e é composta de uma fina casca quebradiça de cor esverdeada (LORENZI, 2002; GOMES FILHO et al., 2015), conforme Figura 2:

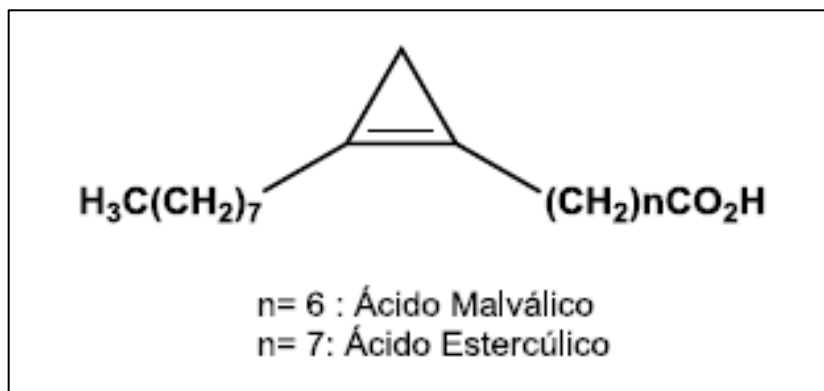
Figura 2 - Semente de chichá



Fonte: Autor (2017).

O óleo extraído da semente apresenta elevadas concentrações de triglicerídeos derivados de ácidos graxos cujas estruturas apresentam um anel ciclopropeno: oestercúlico (ácido 9,10-metileno-octadec-9-enóico) e malvático (ácido 8,9- metileno-heptadec-8-enóico), conforme Figura 3 (CHAVES et al., 2004; FILHO, 2013).

Figura 3- Estrutura do anel ciclopropeno



Fonte: Mangas et al (2013).

Os ácidos graxos ciclopropênicos podem produzir efeitos biológicos indesejados quando ingeridos, estudos apontam que essas estruturas podem apresentar atividades co-carcinogênica e/ou carcinogênicas em seres vivos. Assim, seu consumo por seres humanos não é aconselhável, por isso não há na literatura trabalhos muito recentes sobre o chichá aplicado à área alimentícia (MANGAS et al. 2013).

Sobre o uso do óleo de chichá aplicados a produção de biodiesel, há poucos trabalhos que abordam essa temática e estes poucos ainda estão na fase de exploração da escolha do melhor processo reativo.

Mangas et al. (2013) avaliaram o potencial do óleo de chichá (*Sterculia striata*) como matéria-prima para obtenção de biodiesel pela transesterificação e por craqueamento térmico do óleo. Realizaram, ainda, estudos termogravimétricos e espectroscópicos sobre o comportamento térmico do chichá, a fim de avaliar sua estabilidade térmica. Os resultados demonstraram que comportamento térmico apontou estabilidade até 150 °C. Em temperaturas superiores a essa, ocorre a ruptura do anel ciclopropeno e formação de diferentes produtos. O processo de transesterificação do óleo resultou na conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos de 98 % e na manutenção do anel ciclopropeno nas cadeias carbônicas. O processo de craqueamento térmico do óleo resultou em uma mistura de compostos orgânicos (bio-óleo) cujas estruturas carbônicas não apresentaram o anel ciclopropeno. As propriedades avaliadas do biodiesel atenderam as especificações da ANP pela reação de transesterificação, o mesmo não foi observado no processo de craqueamento térmico.

Gomes filho et al. (2015) realizaram um estudo das variáveis para o processo da reação de transesterificação do óleo de chichá, foi desenvolvido um planejamento fatorial 2^4 considerando quatro variáveis quantitativas (temperatura, quantidade de álcool, quantidade de

catalisador e tempo), resultando em 16 experimentos distintos, além disso estudou o equilíbrio líquido-líquido (ELL) envolvendo substâncias representativas do equilíbrio de fases presentes na produção de biodiesel do chichá. Os resultados indicaram que a produção de biodiesel de chichá alcançou 99 % de rendimento em ésteres utilizando tempo de reação de 0,5 horas, razão molar óleo/álcool 1/10; 1,5 % da massa do óleo em massa de catalisador e temperatura de 30 °C. Os dados do (ELL) para o sistema ternário biodiesel de chichá+ etanol + glicerina e suas *tie-lines* demonstraram um comportamento muito característico, não tendo variação significativa nas temperaturas estudadas.

3.5 Histórico do biodiesel no Brasil e no mundo

Mesmo com advento dos motores movidos a ciclo diesel, já existia na época a previsão de que o futuro para sua continuidade se daria por meio da utilização de combustíveis provenientes da biomassa. Seu próprio criador Rudolf Diesel durante a Exposição Mundial ocorrida em Paris, em 1900 demonstrou seu invento utilizando óleo de amendoim *in natura*. No entanto o óleo vegetal utilizado *in natura* em motores deixa depósitos de carbono nos cilindros e nos injetores, requerendo uma manutenção intensiva e comprometendo a durabilidade do motor. Só houve avanços na perspectiva do uso de combustíveis derivados da biomassa quando se percebeu que “a remoção” da glicerina da molécula original de óleo vegetal gerava um combustível muito mais apropriado para os motores do tipo diesel e tornava o combustível com características físico-químicas semelhantes ao diesel de origem fóssil (NOGUEIRA, 2010; CAVALCANTE, 2010).

Em 1853, muitos anos antes do primeiro motor a diesel se tornar funcional, os cientistas E. Duffy e Patrick já conduziam estudos de transesterificação de óleos vegetais. Mas efetivamente, o processo de transesterificação foi realmente descoberto pelo belga George de Chavanne ao realizar a conversão do óleo bruto em biodiesel num laboratório na Universidade de Bruxelas. A descoberta foi patenteada na Bélgica em 1937, e logo ganhou aplicação prática, sendo em 1938 empregado para movimentar os ônibus de uma linha entre as cidades de Bruxelas e Louvain (NOGUEIRA, 2010).

Quando eclodiu a Segunda Guerra Mundial, o uso do biodiesel ganhou destaque frente aos combustíveis de origem fóssil e passou a ser utilizado como combustível de emergência, as indústrias de produção de óleo no entanto, não conseguiram acompanhar a crescente demanda e também não possuíam base tecnológica adequada para a produção, com isso, ao final da

Guerra houve descontinuidade do uso de óleo vegetais provocada, principalmente, pelo baixo custo do óleo diesel de fonte mineral, por alterações políticas no governo francês, incentivador inicial, e por razões técnicas e econômicas, as pesquisas para o uso do biodiesel foram temporariamente abandonadas. Contudo, a utilização do óleo vegetal como combustível deixou um importante legado no meio científico abrindo caminhos para muitas pesquisas sobre a temática. Países como os EUA, a Alemanha e a Índia deram sequência a pesquisas com óleos vegetais e atualmente desfrutam de importantes posições mundiais como referência no uso de óleos vegetais como combustíveis (VULTOS, 2012; NOGUEIRA, 2010).

Os investimentos em desenvolvimento de tecnologias alternativas de energia foram retomados em 1973 com a crise do petróleo focando os cientistas e o governo a procurar uma alternativa viável para a escassez dos combustíveis derivados do combustível fóssil. A política dos maiores produtores mundiais de petróleo unidos, a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), reduziu a produção mundial e aumentou freneticamente os preços do diesel, fazendo com que os países dessem incentivo as pesquisas de combustíveis renováveis. Aumentaram nessa época e nos anos seguintes, as pesquisas sobre combustíveis alternativos e programas para a sua produção. Em 1980, justamente quando essa busca se intensificava, foi registrado o primeiro uso na história da palavra “biodiesel”. O termo teria aparecido num trabalho chinês de 1988, sendo citado novamente em 1991 e a partir daí se disseminado pelo mundo (VULTOS, 2014; PINHO; SUAREZ, 2017).

Foi nesse contexto que a trajetória do biodiesel no Brasil começou a ser delineada e o Brasil também começou a investir em pesquisas com combustíveis de origem renovável. O primeiro grande produto dessa busca seria o etanol, tema de estudo do Pró-Álcool e o segundo, o biodiesel tema de estudos do Instituto Nacional de Tecnologia que ganhou destaque em meados de 1970, com a criação do Pró-óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos. Dez anos mais tarde, em 1980 o programa agora intitulado como Programa Nacional de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, pela Resolução nº 7 do Conselho Nacional de Energia, buscava promover a substituição de até 30% de óleo diesel apoiado na produção de soja, amendoim, colza e girassol. Nesta época também, começaram a aparecer os primeiros trabalhos científicos, a Universidade Federal do Ceará lançou uma patente para fabricação de biodiesel, pelo pesquisador e engenheiro químico Expedito José de Sá Parente, o que foi denominado na época de “prodiesel”. Nos anos seguintes, com a estabilização dos preços do petróleo e com a entrada do Proálcool, juntamente com o alto

custo da produção e esmagamento das oleaginosas, as pesquisas foram descontinuadas no Brasil (SALLETE; ALVIM, 2011; CAVALCANTE, 2010).

Em 2002, surgiram novamente às discussões para se implantar a produção de um substituto para o petróleo, mas foi só em 24 de novembro de 2004 que foi criada a primeira regulamentação do biodiesel puro (B100) pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a Resolução ANP 42. Esta resolução reconhece o biodiesel como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de óleos ou gordura animal, com 27 parâmetros de qualidade e permitiu o uso de qualquer tecnologia para a produção de biodiesel e qualquer matéria-prima. Mas o biodiesel só foi inserido no mercado brasileiro anos mais tarde através do Programa Brasileiro de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), regulamentado pela lei 11.097 de 13 de janeiro, 2005. De acordo com a lei, o uso de diesel/biodiesel inicialmente era opcional até 2% v/v (B2). e posteriormente aumentou e tornou a utilização obrigatória de 5% v/v (B5)(PINHO et al., 2014; PARENTE, 2003).

3.6 Cenário atual do biodiesel (blendas)

A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, vem ocorrendo de maneira gradual e progressiva incentivado pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel de acordo com a Lei nº 11.097/2005. A primeira fase dessa utilização se deu em caráter experimental no teor de 2 % (v/v) adicionado ao diesel de petróleo e a comercialização da mistura de biodiesel/diesel era facultativa. A obrigatoriedade veio com a aplicação da Lei nº 11.097/2005 que estipulava a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional a partir de janeiro de 2008 (ANP, 2017; SOUZA et al. 2013; FERNANDES et al. 2011).

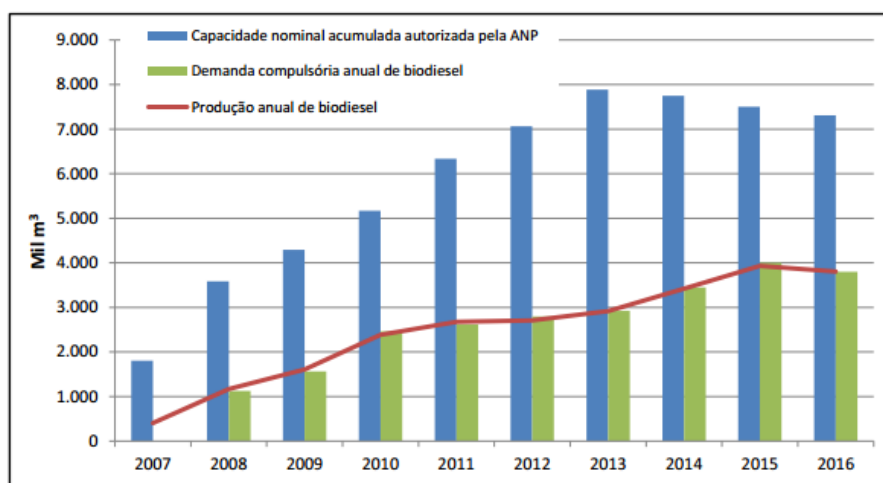
Com o amadurecimento do mercado brasileiro e grande aceitação do novo combustível, esse percentual foi sucessivamente aumentado e em cumprimento da legislação vigente (Lei nº 13.033/2014), atualmente o biodiesel vem sendo comercializado em misturas de diesel/biodiesel a 8 % (v/v) deste de março de 2017 que representa uma produção anual média de cerca de 3.720.272 m³/ano de acordo com dados fornecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP).

A Lei nº 13.033/2014 foi alterada pela Lei nº 13.263/2016 que traçou um novo cronograma de aumento do teor de biodiesel no combustível a partir de 2017, estipulando o percentual de 8 % em 2017, 9 % em 2018 e 10 % em 2019.

Existe, atualmente, uma série de pesquisas e testes voltados à utilização das blendas de biodiesel/diesel no Brasil e no mundo (FERNANDES et al. 2011; CAIRES; LIMA; OLIVEIRA,2012).

A Figura 4 fornece dados da produção, demanda e capacidade ano a ano do biodiesel deste a implantação da Lei nº 11.097/2005.

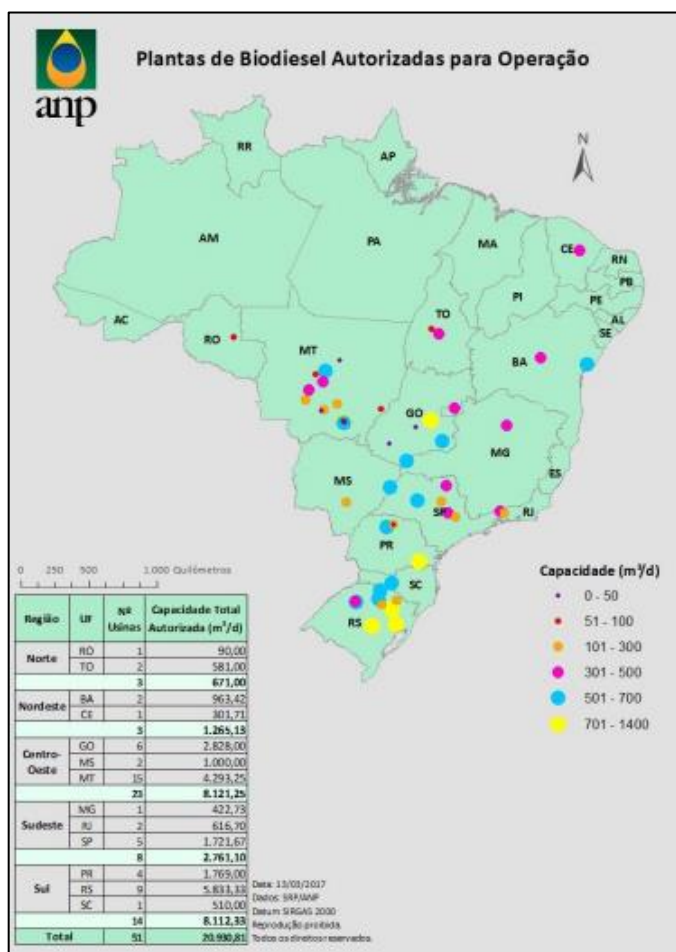
Figura 4– Produção, demanda e capacidade de produção de biodiesel



Fonte: ANP (2017).

Com a obrigatoriedade da adoção das misturas de biodiesel/diesel, a produção e a necessidade da utilização do biocombustível teve um aumento progressivo, alcançando em 2015 a produção máxima até agora de 4.000.00 m³. A expectativa é que essa produção anual cresça ainda mais com o aumento do teor do biodiesel no diesel. Segundo os dados na ANP, atualmente existem 51 plantas produtoras de biodiesel em operação no País com capacidade total autorizada de 20.930,81 m³/dia. A capacidade total de produção de biodiesel autorizada poderá ser aumentada em 2.947 m³/dia, que representa um acréscimo de 14,08% na capacidade atual, com a construção de 3 novas plantas e mais 3 plantas que já solicitaram aumento na capacidade de produção do biodiesel, confirmando que a produção de biodiesel está constante ascensão. A figura 5 mostra a distribuição das plantas de produção de biodiesel pelo território brasileiro (ANP, 2017).

Figura 5 - Distribuição das plantas de biodiesel autorizadas para operação



Fonte: ANP, 2017.

O processo de mistura de biodiesel/diesel é possível e recomendado, a fim de melhorar a qualidade do combustível e por isso tem sido amplamente estudado pois os ésteres de óleos vegetais, comumente chamados de biodiesel, apresentam propriedades físico-químicas muito semelhantes ao óleo diesel e propiciam uma dinâmica aceitável para o processo de combustão. Mas, a depender do tipo de biodiesel utilizado, haverá alteração das propriedades físico-química das misturas, pois a mistura biodiesel / diesel é uma mistura muito complexa. Estão presentes no biodiesel compostos de ésteres, glicerídeos, pigmentos e antioxidantes. Os compostos no diesel são naftênicos, parafínicos e aromáticos, em diferentes proporções. As misturas desses compostos provocam diferenças nas propriedades físico-químicas e dessa forma os parâmetros de qualidade do biodiesel são importantes para os usuários finais, pois podem afetar o desempenho do motor e as emissões de poluentes (BENJUMEA; AGUDELO, 2008; DEMIBRAS, 2003).

Devido à mistura, várias alterações podem ser percebidas, tais como: viscosidade cinemática, ponto de fluidez, ponto de nevoa, massa específica, número de cetano, cor, calor de combustão, teor de enxofre, volatilidade, estabilidade à oxidação, lubricidade e turbidez (KOZAK et al. 2013). No Brasil, a ANP é responsável pela definição de padrões para a certificação da qualidade do biodiesel, com o objetivo de estabelecer os limites permitidos de contaminantes, que causam danos para o desempenho do processo de combustão em motores e conteúdo de gases tóxicos emitidos (FERNANDES et al. 2011; SOUZA et al. 2013).

Para garantir que as misturas de biodiesel/diesel estejam de acordo com parâmetros físico-químicos citados na Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), práticas de monitoramento da qualidade e pesquisas técnico-científicas consideráveis, vêm sendo adotadas internacionalmente para o desenvolvimento de novos métodos para garantir a confiabilidade resultados, através das informações geradas, é possível garantir maior robustez na decisão pela elevação dos teores de biodiesel. A qualidade do biodiesel é verificada através da determinação de vários parâmetros e para garantir essa qualidade, os biodiesel devem estar de acordo com as especificações impostas pelas normas, como American Society for Testing and Materials (ASTM) e Comité Européen de Normalisation (CEN) conhecida como EN 14214 (SILVA et al., 2015).

Saxena; Jawaleb; Joshipurac (2013), realizaram uma previsão das propriedades do biodiesel e suas misturas com diesel mineral. Para prever as propriedades de biodiesel, vários modelos foram desenvolvidos utilizando vários óleos e misturas de biodiesel e diesel, foi observado que a qualidade do biodiesel e das suas propriedades físico-químicas dependem do tipo de óleo que origina o biodiesel e da quantidade de biodiesel na mistura de diesel - biodiesel.

Silva et al.(2015) realizaram o estudo com as blendas de biodiesel e diesel: B2, B5, B10, B20, B50 e B75, que foram preparadas com base no volume. As propriedades fundamentais do combustível, tais como a massa específica e viscosidade cinemática das misturas foram medidas pelos métodos de teste ASTM. A equação de mistura, originalmente proposta por Arrhenius e descrito por Grunberg e Nissan, foi utilizada para prever as viscosidades cinemáticas das misturas de biodiesel e diesel. Para todas as misturas, verificou-se que há uma excelente concordância entre os valores medidos e estimados da massa específica e viscosidade cinemáticas. De acordo com os resultados, a massa específica e a viscosidade cinemática das misturas aumentaram com o aumento da concentração de biodiesel nas misturas combustível.

3.7 Predição das propriedades termofísicas do biodiesel e suas misturas com diesel de petróleo

Esta seção foi organizada nos seguintes tópicos: predições das propriedades termodinâmicas por meio de modelos matemáticos e estudo das regras de mistura. Quando se trabalha com predição de propriedades de acordo com a literatura consultada, existem duas formas possíveis para o tratamento do assunto:

- Utilizar uma equação matemática que representa o fenômeno estudado,
- Utilizar uma equação com correlações empíricas para representar os dados experimentais.

Neste trabalho foi utilizado uma equação cúbica de estado (CubicEquationsofState – CEOS) baseada nas propriedades críticas das substâncias usadas para representar os dados experimentais. As regras de misturas foram utilizadas para entender o comportamento termodinâmico dos pseudo-componentes das misturas de biodiesel/diesel através da equação de Peng-Robinson.

3.7.1 Modelos matemáticos: equação cúbicas de estado e modelos empíricos

As informações de predição termodinâmica são importantes ferramentas computacionais e podem ser utilizadas em processos industriais para estimar as propriedades termofísicas do combustível sem comprometer a qualidade dos equipamentos ou produção. Como existem grandes dificuldades técnicas e econômicas em medir diretamente estas propriedades do biodiesel, torna-se preciso o desenvolvimento de modelos que predizem estas propriedades. Dentre as condições necessárias para que se faça uso desta ferramenta, está a escolha de equações que descrevam a operação do equipamento e, principalmente, a escolha de equações que estimem as propriedades termodinâmicas e de transporte das substâncias pois, para se alcançar uma análise computacional sistemática de processo, as propriedades físicas ou termodinâmicas devem estar disponíveis na forma de funções analíticas. Estas condições podem ser descritas satisfatoriamente por equações cúbicas de estados (CEOS) (BEZERRA, 2006; CALVACANTE, 2010).

Uma das primeiras equações de estado foi proposta por Van der Waals em 1873 e capaz de descrever a relações PVT de substâncias em estado gasoso e líquido (FERNANDES; PIZZO; MORAES, 2006):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

Onde o parâmetro b expressa o volume das moléculas e o parâmetro a expressa as forças de dispersão de curta distância. O primeiro termo da equação de estado refere-se a repulsão e, o segundo termo, a atração entre as moléculas (BEZERRA, 2006).

Deste a primeira versão da CEOS proposta por Van der Waals, muitas modificações têm sido propostas na literatura afim de melhorar as previsões das propriedades volumétricas, termodinâmicas e o equilíbrio de fases. A Equação de Van der Waals e muitas das suas modificações atualmente disponíveis, são caso especiais da seguinte equação cúbica generalizada:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\varepsilon b)(V+\sigma b)} \quad (2)$$

Onde ε e σ são constantes para todas as substâncias a depender da seleção da equação escolhida. Os parâmetros ajustáveis (b e $a(T)$) são obtidos por ajuste de dados experimentais ou a partir de informações sobre as propriedades críticas do fluido (propriedades do fluido no ponto crítico) e fator acêntrico das substâncias, definidas por:

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T, \omega) R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3)$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

Em ordem cronológica, a primeira modificação de sucesso sugerida para a Equação de Van der Waals foi proposta por Redlich-Kwong, utilizada para representação de dados experimentais de fluidos simples apolares ou levemente polares. A segunda modificação de sucesso foi proposta por Soave que introduziu uma função para a pressão de vapor de diferentes substâncias. Outra modificação significativa, foi a alteração proposta por Peng e Robinson em 1978. Eles modificaram o termo de atração dependente da massa específica na

Equação de Estado de Redlich-Kwong, diminuindo o valor do fator de compressibilidade crítico predito pela equação de estado para 0,30740 e também propuseram uma modificação significativa no valor do k , na função dependente da temperatura, $\alpha(T)$ (BEZERRA, 2006; FERNANDES; PIZZO; MORAES, 2006).

Na Tabela 1 constam os parâmetros e valores específicos para a equação cúbica generalizada (Equação 2) encontrados na literatura específica.

Tabela 1 - Parâmetros específicos da equação cúbica generalizada

CEOS	$\alpha(T_r)$	σ	ε	Ω	Ψ	Z_c
VdW	1	0	0	1/8	27/64	3/8
RK	$T_r^{-1/2}$	1	0	0,08664	0,42748	1/3
SRK	$\alpha_{SRK}(T_r; \omega)^a$	1	0	0,08664	0,42748	1/3
PR	$\alpha_{PR}(T_r; \omega)^b$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0,07780	0,45724	0,30740
RK – Redlich-Kwong, SRK – Soave-Redlich-Kwong, PR – Peng-Robinson						
$\alpha_{SRK}(T_r; \omega) = [1 + (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}}\right)]^2$						
$\alpha_{PR}(T_r; \omega) = [1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2) \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}}\right)]^2$						

Fonte: Staudt, 2010.

As Equações de Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson podem ser escritas na forma de uma equação de terceiro grau e por isso, também são conhecidas como equações cúbicas e se destacam por apresentarem relativa simplicidade em termos matemáticos podendo ser resolvidas analiticamente para uma dada temperatura e pressão.

As equações de estado cúbicas têm uma ou três raízes reais que satisfazem a equação em cada temperatura (T) e pressão (P) (BEZERRA, 2009; FERNANDES; PIZZO; MORAES, 2006). As seguintes situações são possíveis:

- Três raízes reais e diferentes (região de duas fases): a maior raiz é o volume de vapor e a menor o volume de líquido. A raiz intermediária não tem significado físico;
- Uma raiz real e duas raízes complexas conjugadas: região de vapor superaquecido;
- Três raízes reais, das quais duas, pelo menos, são iguais: região crítica;
- Três raízes reais e iguais: ponto crítico.

A introdução da Equação de Estado Peng-Robinson, proposta em 1976, se deu para satisfazer as limitações dos modelos matemáticos anteriores. A Equação PR está entre as equações de estado de uso mais disseminado na indústria para simulação e modelagem termodinâmica de processos. Para a maior parte dos sistemas a Equação de Peng-Robinson apresenta desempenho semelhante à Equação de Soave-Redlich-Kowng e até o presente momento o uso destas equações vem mostrando que, de maneira geral, ambas apresentam um desempenho aproximadamente equivalente. Uma examinada geral na vasta literatura publicada sobre a aplicação das equações de estado mostra que a Equação de PR apresenta uma superioridade relativa na predição da massa específica de líquidos de diversas substâncias, especialmente os apolares. Essa superação de uma com relação à outra varia de acordo com a natureza do sistema em estudo (classes de compostos presentes, tipo de composição) e com as condições operacionais empregadas (faixas de temperatura e pressão). Peng-Robinson representa razoavelmente bem o comportamento de hidrocarbonetos nas regiões de líquido e vapor e de algumas outras substâncias puras na região de vapor (CHVIDCHENKO,2008; FERNANDES; PIZZO; MORAES, 2006; CARMO, 2006).

A equação de Peng-Robinson deve atender aos seguintes requisitos:

- Os parâmetros devem ser expressos em termos de propriedades críticas (T_c , P_c) e fator acêntrico (ω);
- O modelo deve fornecer uma precisão razoável, perto do ponto crítico, particularmente para o cálculo do fator de compressibilidade e da massa específica do líquido;
- Não devem empregar mais do que um coeficiente de interação binário (k_{ij}). Tal coeficiente deve ser independente da temperatura, pressão e composição.

Sobre o uso das equações de estados aplicados a predição das propriedades de biodieseis, de acordo com a literatura consultada, até o momento, há poucos trabalhos que abordam essa temática que em sua maioria se refere ao estudo do equilíbrio líquido-vapor dos biodieseis.

Para o caso particular da previsão de dados da massa específica de biodieseis, foi identificado o trabalho realizado por Cavalcante (2010) que recorreu ao uso das equações de estados para estimar os dados experimentais da massa específica de várias amostras de biodieseis puros produzidos a partir de diferentes matérias-primas (biodiesel metílico de algodão, coco, dendê, gordura de frango, mamona, sebo bovino, soja e biodiesel etílico de

soja), variando-se a temperatura de 15 a 90 °C com intervalos de 5 °C em um densímetro digital.

Cavalcante (2010) realizou a previsão da massa específica através da estratégia de estimação dos parâmetros por contribuição de grupo, utilizando a equação de estado de Peng-Robinson com emprego de modelos de contribuição de grupo (Constantinuo e Gani; Joback) para estimar as propriedades críticas (T_c , P_c e V_c) dos ésteres que compõem o biodiesel, essa metodologia não forneceu bons resultados e os erros foram superiores a 10% para todas as amostras de biodiesel. Alternativamente, as massas específicas das amostras foram satisfatoriamente medidas através da equação de estado de Peng-Robinson (PR) e Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) utilizando a minimização dos parâmetros e não mais estimando-os através dos modelos de contribuição de grupo. A função objetivo utilizada baseou-se no desvio entre a massa específica medida e a estimada. Os erros das predições por minimização da função objetivo utilizando PR foram menores que 2% para todas as temperaturas. A Equação de PRSV conseguiu estimar as massas específicas do biodiesel com erros menores que 0,8%, exceto para o biodiesel metílico de coco, onde os erros atingiram valores de aproximadamente 1,2%.

Staudt (2010) utilizaram em seu trabalho, equações de estado cúbicas para a predição do equilíbrio líquido-vapor de misturas complexas envolvendo polímeros e óleos e afirma que as famílias de modelos termodinâmicos descritas por equações cúbicas de estados (CEOS) são equações que tem alta confiabilidade e alta precisão nos cálculos termodinâmicos sendo modelos relativamente simples e facilmente encontrados em praticamente todos os pacotes termodinâmicos e simuladores comerciais; podendo facilmente ser estendidas de substâncias puras a sistemas multicomponentes, quando associadas a regras de misturas; e que ainda são genéricas, sendo aplicadas para os mais variados tipos de sistemas, polares, apolares, assimétricos e outros.

Uma outra abordagem matemática trata dos modelos desenvolvidos através correlações empíricas que representam o comportamento dos dados experimentais de maneira simples, na forma de um conjunto de equações ou mesmo através de explicações intuitivas, que poderão ser usadas como um modelo matemático dos dados experimentais. A literatura específica, faz menção a diversos trabalhos que utilizaram essas correlações empíricas em várias áreas de estudo, concentramos nosso estudo às correlações empíricas voltadas a temática do uso e caracterização dos biodieseis.

Ramírez-verduzco et al. (2011) propuseram correlações empíricas para estimar a massa específica e a viscosidade cinemática em função da porcentagem volumétrica e da temperatura de seis misturas formada por ésteres metílicos de amendoim e girassol e óleo diesel numa faixa de temperatura de 293,15 - 373,15 K. Para estimar as massas específicas das misturas de biodiesel foi proposta uma correlação empírica simples caracterizada por apenas três parâmetros ajustáveis. Para prever a viscosidade cinemática foram desenvolvidos três modelos exponenciais empíricos. Os parâmetros correspondentes foram otimizados pelo método de Levenberg-Marquardt. Os valores estimados de massa específica e da viscosidade cinemática foram satisfatoriamente preditos com erros variando de 0,02% a 2,10%.

Ramírez-verduzco; Rodríguez-rodríguez; Jaramillo-jacob (2012) apresentaram uma boa previsão dos dados experimentais do número de cetano, viscosidade cinemática e massa específica do biodiesel produzidos a partir de sebo bovino e óleo de soja. Utilizaram correlações empíricas a partir da composição de éster metílico de ácidos graxos. Foram utilizadas correlações empíricas e duas regras gerais de mistura para prever o comportamento das amostras sobre as propriedades físicas do biodiesel. A previsão do número de cetano, viscosidade cinemática e massa específica do biodiesel se mostraram muito próximos dos valores experimentais. As equações empíricas apresentaram um desvio absoluto médio de 5,95 %, 2,57 % e 0,11 % para o número de cetano, viscosidade cinemática e massa específica, respectivamente.

Gülüm; Bilgin (2015) estudaram as massas específicas e ponto de inflamação do biodiesel de óleo de milho e suas misturas com combustível diesel comercialmente variando a temperatura (T) e da porcentagem de biodiesel das misturas. Foram examinadas as misturas (B5, B10, B15, B20, B50 e B75), preparadas com base no volume, segundo o método de ensaio ISO utilizando as temperaturas de 10, 15, 20, 30 e 40 ° C. Os modelos de regressão unidimensional e bidimensionais foram escolhidos para o ajuste relacionando a composição das misturas com a temperatura do ensaio. Os maiores valores para os erros registrados foram de 4,7542 % e 0,6529 % para os modelos quadráticos e lineares, respectivamente.

Tat; Gerpen (2000) apresentaram dados experimentais para massa específica do biodiesel e suas misturas com diesel nas proporções de 20, 50 e 75% em volume. As misturas foram correlacionadas com a temperatura variando deste o ponto de cristalização do combustível até a temperatura de 100 °C. As misturas foram correlacionadas por regressão linear com polinômio de segunda ordem usando Excel 97 que permitiu calcular a massa específica das misturas a partir da massa específica do biodiesel e dos combustíveis diesel. Os

resultados indicaram que o biodiesel e suas misturas demonstraram comportamento dependente da temperatura e que diminuem a medida que o percentual de biodiesel na mistura aumenta e que as equações preditivas mostraram-se satisfatórias, apresentando para o modelo empírico um diferença de 0,52 % entre o valor predito e o experimental e na equação de mistura uma diferença de 0,31%.

3.7.2 Regras de misturas

Ao se trabalhar com equações de estados cúbicas aplicadas uma mistura de componentes, considera-se, geralmente, que essa mistura é um pseudo-componente puro nas mesmas condições de temperatura e pressão. A regra de mistura clássica foi proposta por van der Waals em 1890 onde as constantes (a e b) da equação para a mistura são obtidas a partir de uma regra de mistura aplicada às constantes dos componentes puros, na forma:

$$a_m = \sum_i \cdot \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad (5)$$

Onde:

$$a_{ij} = a_{ji} = (1 - k_{aij})(a_{ii}a_{jj})^{1/2} \quad (6)$$

$$b_m = \sum_i \cdot \sum_j b_{ij} x_i x_j \quad (7)$$

Onde:

$$b_{ij} = b_{ji} = (1 - k_{bij})\left(\frac{b_{ii} + b_{jj}}{2}\right) \quad (8)$$

Sendo a_m , b_m , a_{ij} , e b_{ij} os parâmetros para a mistura, x_i e x_j são as frações molares dos componentes i e j na mistura e k_{aij} e k_{bij} os parâmetros de interação binária que são calculados experimentalmente, mas é possível prever os valores de interação binária através da Equação 9, utilizando os volumes críticos (V_{ci} e V_{cj}) dos componentes das misturas (NETO,2010; PONTES, 2002; SOUZA et al., 2002):

$$k_{ij} = v_i \left[1 - \left(\frac{1 \cdot (V_{ci}^{1/3} \cdot V_{cj}^{1/3})^{1/2}}{V_{ci}^{1/3} \cdot V_{cj}^{1/3}} \right)^\theta \right] \quad (9)$$

Souza et al. (2002) em seu trabalho sobre a estimativa do equilíbrio termodinâmico na extração e fracionamento de ω -3 com CO₂ supercrítico, utilizou as regras de misturas de van der Waals aplicado a equação de Peng Robinson para prever a fugacidade da fase líquida e da fase gasosa da sua mostra, obtendo a fugacidade a partir do volume molar dos componentes presentes na mistura e verificou que as curvas obtidas para o equilíbrio termodinâmico usando o modelo foram compatíveis com os dados experimentais testados.

Alvarez (2006) realizaram um estudo sobre duas regras de mistura utilizando a equação de estado cúbica de Peng-Robinson para correlacionar o equilíbrio líquido-vapor em sistemas contendo líquidos iônicos, primeiramente utilizou-se a regra de mistura clássica de van der Waals, mas para melhores resultados utilizou-se a regra de mistura de Wong-Sandler com os modelos UNIQUAC e NRTL. Foram estudadas misturas binárias para descrever o equilíbrio líquido-vapor em altas pressões (CO₂ ou CHF₃ supercrítico + líquido iônico) e a baixas pressões (hidrocarbonetos + líquidos iônicos). Os resultados utilizando a regra de mistura de Wong-Sandler mostraram-se mais satisfatórios, com baixos desvios na pressão e uma baixa concentração do líquido iônico na fase gás até 100 atm, enquanto que para a modelagem com a regra de mistura de van der Waals os desvios na pressão foram elevados.

Na literatura encontram-se várias regras de mistura que vão desde as mais simples (relações lineares) até modelos mais elaborados (formas quadráticas) utilizadas para aumentar a complexidade da equação podendo aumentar sua precisão. Devido a essa grande variedade, as regras de misturas podem ser aplicadas também as propriedades críticas, cabendo ao autor decidir qual das regras melhor se adapta aos seus dados experimentais (BEZERRA, 2006; NETO, 2010).

3.7.2.1 Regras de mistura para a temperatura crítica

O Método de Spencer e Danner (1973) utiliza a fração volumétrica (ϕ_i) para o cálculo da temperatura crítica de mistura:

$$T_{c,m} = \sum \phi_i T_{c,i} \quad (10)$$

$$\phi_i = \frac{x_i V_{c,i}}{\sum x_j V_{c,j}} \quad (11)$$

Em termos de fração mássicas (x_i):

$$T_{c,m} = \sum x_i T_{c,i} \quad (12)$$

A regra de mistura para a Equação de Lee-Kesler – Sandler (1994) foi obtida a partir damodificação da regra de Hankinson e Thomson (1979).

$$T_{c,m} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j V_{c,ij}^{1/4} T_{c,ij}}{V_{c,m}^{1/4}} \quad (13)$$

$$T_{c,ij} = (T_{c,i} T_{c,j})^{1/2} \quad (14)$$

Sendo $T_{c,m}$, $T_{c,ij}$, $V_{c,m}$ e $V_{c,ij}$ os parâmetros de mistura para a temperatura crítica e o volume crítico.

3.7.2.2 Regras de mistura para o volume crítico

Hankinson e Thomson (1979) sugeriram a regra de misturas para o volume crítico:

$$V_{c,m} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{c,ij} \quad (15)$$

$$V_{c,ij} = (1 - k_{ij})(V_{c,i} + V_{c,j})^{1/2} \quad (16)$$

3.7.2.3 Regras de mistura para o fator acêntrico

Hankison e Thomson (1979) fizeram uma combinação linear em função da fração molar para determinaro fator acêntrico.

$$\omega_{SRK,m} = \sum x_i \omega_{SRK,i} \quad (17)$$

$$\omega_m = \sum \phi_i \omega_i \quad (18)$$

Sendo ω_m o fator acêntrico da mistura e ω_i o fator acêntrico do componente i .

3.7.2.4 Regras de mistura para a pressão crítica

Lee e Kesler elaboram a equação seguinte:

$$P_{c,m} = \frac{(0,2905 - 0,085\omega_m)RT_{c,m}}{V_{c,m}} \quad (19)$$

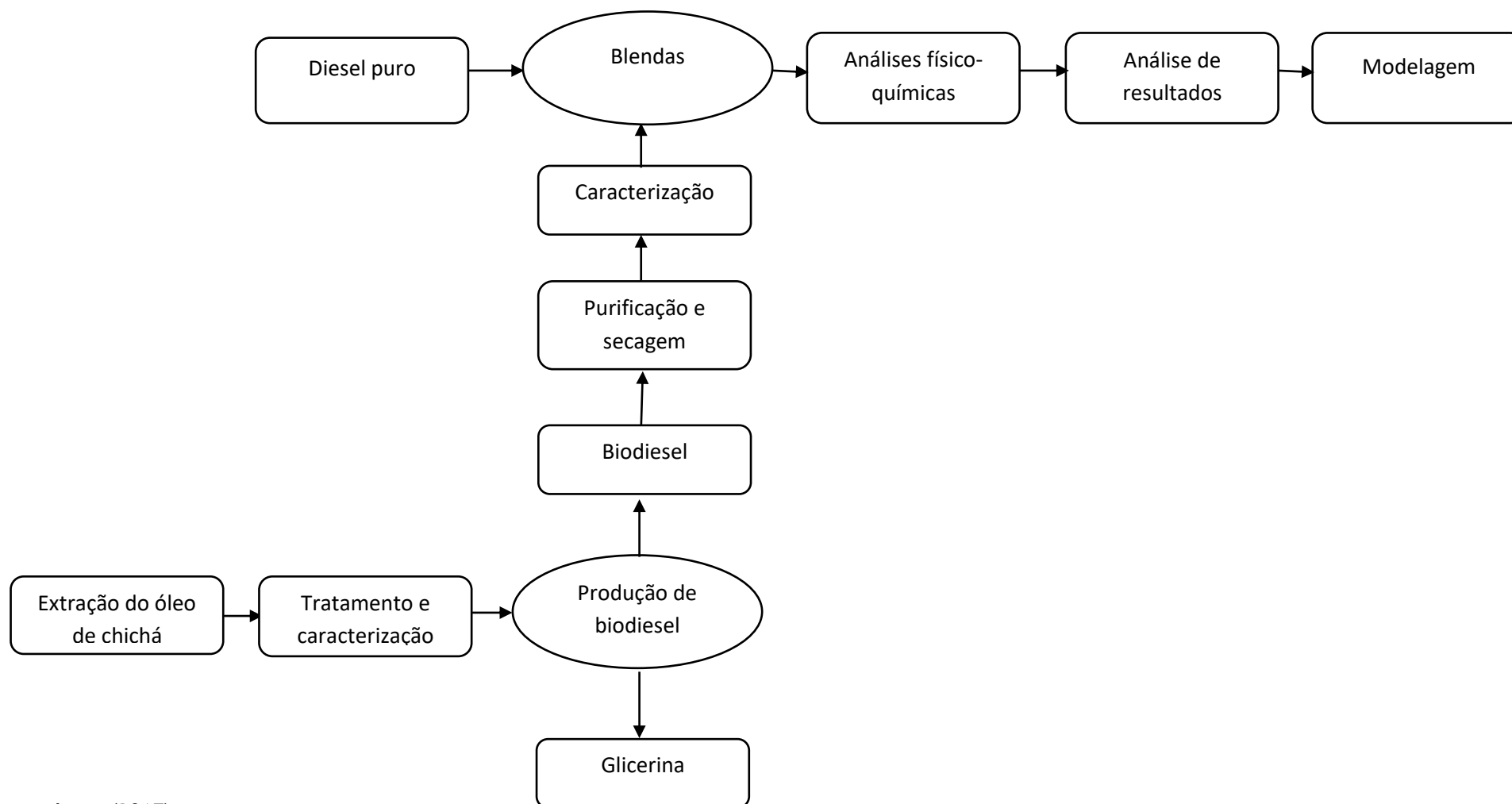
Sendo $P_{c,m}$, $T_{c,m}$, e $V_{c,m}$ os parâmetros de mistura para a pressão crítica, temperatura crítica e o volume crítico, respectivamente.

Benjumea; Agudelo (2008) estudaram o efeito da temperatura sobre a massa específica e viscosidade cinemática dos combustíveis puros e suas misturas, demonstrando a adequação das regras de mistura e das regressões estatísticas utilizadas que foram avaliados em função da fração volumétrica do biodiesel de óleo de palmeira na mistura. As regras de mistura de Kay foram utilizadas para prever a massa específica, enquanto que a regra de Arrhenius foi utilizada para a viscosidade cinemática das misturas B5 e B20 com baixos valores de desvios médios. Os autores concluíram que as regras de mistura simples são adequadas para prever as propriedades básicas do óleo de palma biodiesel-diesel em função do teor de biodiesel e que na faixa de temperatura estudada não houve diferenças qualitativas no comportamento dos combustíveis testados.

4. METODOLOGIA

Um estudo das propriedades físico-químicas (viscosidade cinemática, massa específica e ponto de entupimento) do diesel, biodiesel de chichá metílico e etílico e suas misturas com diesel de petróleo foram realizados a fim de avaliar a qualidade do biodiesel produzido e sua operacionalidade em motores movidos a diesel. As misturas estudadas de diesel/biodiesel preparadas foram: B0, B10, B15, B20, B40, B60, B80 e B100 para o biodiesel produzido a partir do óleo de chichá com diesel mineral S10. A metodologia do trabalho é representada conforme o fluxograma abaixo (Figura 6).

Figura 6 - Fluxograma da metodologia aplicada



Fonte: Autor (2017).

4.1 Extração e caracterização do óleo de chichá

As sementes de chichá foram coletadas de frutos completamente maduros, na cidade de Maceió- AL em março de 2017. As sementes foram manualmente extraídas do fruto (cápsula lenhosa) e selecionadas. As sementes foram secadas em estufa por um período de 48 horas a uma temperatura compreendida entre 60 e 70°C. Decorrido esse período, foram descascadas até a obtenção da amêndoa. As sementes são compostas por três revestimentos: um revestimento de casca pardo acinzentada e fina, uma casca marrom-avermelhada e por uma casca de cor preta dura, conforme Figura 7.

Figura 7 - Amêndoa de chichá



Fonte: Autor (2017).

As sementes foram extraídas por prensagem mecânica (prensa modelo P15 ST BOVENAU) com pressão máxima de 15 Toneladas, cada torta foi deixada na prensa por um período de 8 horas. Foram extraídos cerca de 2 L de óleo de chichá. Após a extração o óleo seguiu para as etapas de tratamento. O tratamento para o refino do óleo de chichá foi realizado através dos processos de peneiração para a separação de sedimentos grossos e partículas, filtração a vácuo utilizando papel quantitativo da Nalgoncom porosidade de 2,0 micras, degomagem e secagem em estufa a 70 °C por 48 horas para retirada de umidade.

O processo dedegomagem que tem a finalidade de remover do óleo bruto os fosfatídeos, consistiu na adição de 3% (v/v) de água purificada ao óleo bruto aquecido a 70°C, sob agitação constante, durante 30 minutos. O precipitado formado, foi removido do óleo por centrifugação em uma centrífuga da marca PetroCEN em uma rotação de 1500 rpm durante 10 minutos. A goma formada e óleo foram separados; e o óleo obtido seguiu para etapa de secagem.

4.4.1 Caracterização do óleo de chichá

A qualidade do óleo da semente de chichá foi avaliada empregando ensaios de caracterizações descritos a seguir:

4.4.1.1 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada de acordo com a norma ASTM D445, utilizando um viscosímetro de Ostwald da marca SCHOTT com um capilar de 300 mm³/s, como mostra a Figura 8. Foram empregados 8 mL de amostra contendo o óleo de chichá, onde permaneceram até atingir a temperatura de 40°C. Em seguida, o tempo de escoamento foi determinado com o auxílio de um cronômetro digital. O experimento foi realizado em duplicata.

Figura 8 - Viscosímetro de Ostwald



Fonte: Autor (2017).

A viscosidade cinemática foi obtida pela Equação 20:

$$V = t * C \quad (20)$$

Sendo: V , viscosidade cinemática (mm²/s); t , tempo de escoamento (segundos) e C , constante do viscosímetro (mm³/s).

O valor da constante utilizada, fornecido pelo fabricante SCHOTT, é 0,2272 mm³/s.

4.4.1.2 Massa específica

A massa específica foi determinada de acordo com a norma ASTM D4052, utilizando um densímetro digital (modelo DMA 35N, ANTAN PAAR), conforme Figura 9. A amostra das misturas de biodiesel foi resfriada até 20 °C e feita a leitura diretamente no densímetro digital. O experimento foi realizado em duplicata.

Figura 9 – Densímetro digital ANTAN PAAR



Fonte: Autor (2017).

4.4.1.3 Índice de iodo pelo método de Wijs

O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do seu grau de insaturação e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). A determinação do índice de iodo pelo método de Wijs consiste na titulação com tiosulfato de sódio 0,1 M de uma amostra previamente preparada contendo o óleo. A amostra preparada foi feita com, aproximadamente, 0,25 g de óleo, 10 mL de tetracloreto de carbono P.A e 25 mL de solução de Wijs P.A acondicionada em uma erlenmeyer deixado em repouso ao abrigo da luz e a temperatura ambiente por 30 minutos. Decorrido esse tempo, foi adicionado 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15 % (m/v) e 100 mL de água recentemente fervida. A amostra foi titulada com solução tiosulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionou-se 1 a 2 mL de solução indicadora de amido 1% e titulou-se novamente até o completo desaparecimento da cor azul. Uma determinação em branco foi realizada da mesma maneira que a amostra. As análises foram realizadas em duplicata. O índice de iodo foi calculado através da Equação 21:

$$I. I = \frac{(V_B - V_A) * M * 12,69}{m} \quad (21)$$

Sendo: V_A , volume gasto na titulação da amostra (mL); V_B , volume gasto na titulação do branco (mL); M , molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mol/L) e m , massa pesada da amostra (gramas).

4.4.1.4 Índice de acidez

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra e expressa a quantidade de ácidos graxos livres na amostra. O procedimento adotado para determinação do índice de acidez está de acordo com o método oficial da AOCS (Cd 3d-63). Onde, um grama de amostra foi pesado em um erlenmeyer. A este foram adicionados 10mL de uma solução composta por álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e tolueno (C_7H_8), P. A. e em proporção 1:1. Em seguida, quatro gotas de fenolftaleína 1% foram adicionadas. A titulação com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 M, previamente preparada, foi realizada até o aparecimento da coloração rósea. Uma determinação em branco foi conduzida da mesma maneira que a amostra. As análises foram realizadas em duplicada. O índice de acidez foi calculado através da Equação 22:

$$I. A. = \frac{(V - PB) * f * M * 40 \text{ (g/mol de NaOH)}}{m} \quad (22)$$

Sendo: V , volume de NaOH gasto (mL); m , massa pesada da amostra em gramas; f , fator de correção; PB , volume gasto na prova em branco e M , molaridade do NaOH ;

Ao final, o valor é multiplicado por um fator de correção identificado pelo valor igual a 1,4 para que o I.A. seja expresso em mg KOH/g.

4.4.1.5 Índice de peróxido

Este método determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação da gordura. Uma amostra de 5 g de óleo foi pesada em um erlenmeyer de 250 mL para cada análise. A este erlenmeyer foram adicionados 30 mL da

solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitou-se até a dissolução completa da amostra. Adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de KI que foi deixado em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto. Acrescentou-se 30 mL de água destilada e titulou-se com solução de tiossulfato de sódio 0,01 N, com constante agitação até o desaparecimento parcial da coloração amarela. Adicionou-se 0,5 mL de solução de amido indicadora e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Uma determinação em branco foi conduzida da mesma maneira que a amostra. As análises foram realizadas em duplicada. O índice de peróxido será calculado através da Equação 23:

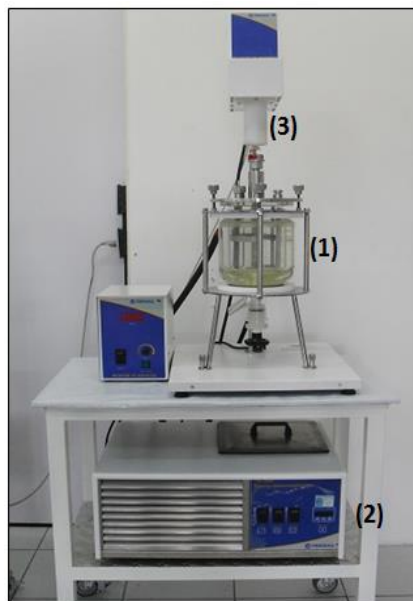
$$I.P = \frac{(n_A - n_B) * N * f * 1000}{m} \quad (23)$$

Sendo: n_A , n°mL da solução de tiossulfato de sódio 0,1 gasto na titulação da amostra; n_B , n°mL da solução de tiossulfato de sódio 0,1 gasto na titulação do branco; N , normalidade da solução de tiossulfato de sódio; f , fator da solução de tiossulfato de sódio e m , n° de g da amostra.

4.5 Produção de biodiesel de chichá (metílico e etílico)

Para o presente trabalho, foi realizada a reação de transesterificação do óleo de chichá pela rota etílica e metílica para obtenção do biodiesel. Os reagentes utilizados foram: álcool etílico absoluto P.A. ou álcool metílico P.A, hidróxido de sódio P.A. e óleo de chichá. A reação foi realizada com os seguintes parâmetros: razão molar óleo/álcool de 1:10, quantidade de catalisador de 1,0 % referente a massa de óleo, tempo de reação de 30 minutos e temperatura de 70°C. A unidade piloto utilizada para produção do biodiesel, é composta por um agitador mecânico, um reator encamisado, onde o fluido de circulação é a água, sendo temperatura do sistema mantida através de um banho termostático (Modelo TE – 184, TECNAL), conforme Figura 10.

Figura 10 - Unidade piloto de produção de biodiesel composto por: (1) reator; (2) banho termostático e (3) agitador mecânico



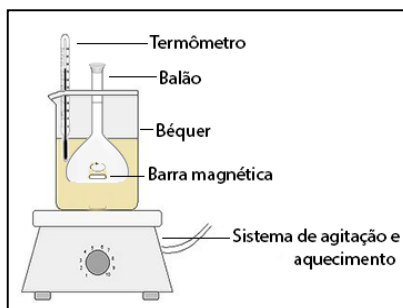
Fonte: Autor (2017).

Após a produção, os produtos da reação (biodiesel e glicerina) seguiram para a etapa de separação de fases e purificação. A separação foi realizada em funil de separação e a etapa de purificação, neste mesmo funil, foi realizada com uma solução de ácido clorídrico com pH igual a 2 e água destilada até a obtenção do pH igual a 7 para o biodiesel. O sulfato de magnésio seco P.A. foi empregado para a retirada de umidade e foi realizada filtração a vácuo para a separação do sulfato e do biodiesel.

4.6 Produção do biodiesel padrão do biodiesel (metílico e etílico)

Os padrões dos biodieseis utilizados foram produzidos numa unidade de bancada, em escala reduzida, conforme Figura 11:

Figura 11 - Sistema para a produção de biodiesel padrão



Fonte: Autor (2017).

Para a obtenção do biodiesel padrão foram realizadas sucessivas reações até a conversão total dos triglicerídeos em ésteres de biodiesel, comprovados posteriormente pela análise de RMN (Ressonância Magnética Nuclear).

Para o biodiesel produzido por rota etílica foram necessárias duas reações sucessivas, a primeira com as seguintes condições reacionais: razão molar óleo/álcool de 1:10, quantidade de catalisador de 1,0 % referente a massa de óleo, tempo de reação de 30 minutos e temperatura de 70°C que após purificado seguiu para a segunda reação de transesterificação que contou com as mesmas condições reacionais sendo apenas alterado a quantidade de catalisador de 1 para 0,5 %.

Para o biodiesel produzido por rota metílica foram necessárias três reações sucessivas, a primeira com as condições reacionais: razão molar óleo/álcool de 1:10, quantidade de catalisador de 1,0 % referente a massa de óleo, tempo de reação de 30 minutos e temperatura de 70°C que após purificado seguiu para a segunda reação que contou com as mesmas condições reacionais sendo apenas alterado a quantidade de catalisador de 1 para 0,5 % e que após purificado seguiu para uma terceira reação de transesterificação com as mesmas condições reacionais utilizadas na segunda reação de transesterificação.

4.6.1 Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As amostras dos biodieseis padrões foram analisados via Ressonância Magnética Nuclear (RMN). A RMN de ^1H Espectros foram adquiridos a uma frequência central de 400,13 MHz num Espectrômetro Avance 400 Ultrashield (9,4 T) utilizando uma sonda BBO de 5 mm a 295,15 K. Para preparar cada amostra de RMN, adicionaram-se 25 mg da amostra em 4 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3). As análises de ressonâncias foram realizadas no

Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear no Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

4.7 Caracterização do biodiesel de chichá (metílico e etílico)

As análises físico-químicas realizadas foram índice de acidez, índice de iodo, massa específica e viscosidade cinemática para os biodieseis metílicos e etílicos de chichá, sendo empregada a mesma metodologia já descritas nas seções anteriores. Além desses ensaios de caracterização, para o biodiesel foram também realizadas as análises de conversão de triglicerídeos a ésteres por meio da cromatografia gasosa (CG).

4.7.1 Análise de cromatografia gasosa (CG)

A determinação da conversão dos biodieseis de chichá etílicos e metílicos foi realizada através da cromatografia gasosa utilizando o cromatógrafo da marca SHIMADU modelo CG-Plus, com detector de ionização em chama e uma coluna de 2,2 m com temperatura do injetor de 250° C, temperatura do detector de 340 °C, temperatura da coluna de 50 °C e pressão na coluna de 6 kPa. Cerca de 0,15 g da amostra foi dissolvido em 1 mL de uma solução previamente preparada com 10 mL hexano e 0,08g de trioctanoato de glicerina (tricaprilina). O volume de amostra preparada injetado no cromatógrafo foi de 1 µL que percorreu a coluna cromatográfica por 20 minutos, utilizando como gases de arraste o hidrogênio, nitrogênio e ar sintético. A conversão de triacilglicerídeos à ésteres de biodiesel foi determinada através da normalização da área dos picos gerados no cromatogramas e processados pelo LabSolutions software (Schimadzu), com os valores das áreas dos picos calculou-se a conversão por meio da Equação 24:

$$Conversão(\%) = \frac{m_t \times A_s \times f \times 100}{A_t \times m_s} \quad (24)$$

Sendo: m_t , massa do padrão interno; A_s , soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra; f , fator do biodiesel padrão; A_t , área do pico referente ao padrão interno e m_s , massa da amostra.

As análises de cromatografia foram realizadas no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

4.7.2 Quantificação de ésteres no biodiesel de chichá via rota metílica

Os ésteres de ácidos graxos foram analisados em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrofotômetro de massa modelo QP2010 ultra marca Shimadzu com quadropolo de analisador de massa, utilizando uma coluna capilar DB-05 (Polidimetil-siloxano 95%/5% Fenil) de 30 m de comprimento, com 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme. Foi injetado 1 microlitro de amostra no modo Split com a razão de 1/50, a temperatura do injetor foi de 250 °C, a temperatura da coluna foi de 100 °C por 2 min, com gradientes de aumento linear de temperatura de 8 °C/min até 300 °C, mantidos por 10 min; temperatura de interface: 220 °C; gas de arraste: hélio, com fluxo de 1,33 mL/min. Utilizando o modo scan com tempo da aquisição de 3 a 37 min e; faixa de massas: 35 a 500; com ionização por impacto de elétrons de 70 eV. A identificação dos picos foi realizada por comparação dos tempos de retenção das amostras com os de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Sigma189-19 USA) e seus padrões de fragmentação comparando-os com a biblioteca do aparelho.

4.8 Determinação das propriedades físico-químicas misturas de biodiesel/diesel

Após o processo de produção, caracterização e purificação dos biodieseis de chichá metílico e etílico, foram realizadas as misturas de biodiesel/diesel. As amostras compostas por biodiesel, diesel S10 e as blendas que foram analisadas segundo os procedimentos indicados pela Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014 - DOU26.7.2014 e pela resolução ANP N° 30, DE 23.06.2016 - DOU 24.06.2016 que avaliam a qualidade do biodiesel e das misturas de biodiesel/diesel do BX a B30, respectivamente, estabelecendo os limites máximos permitidos pela legislação. As amostras foram analisadas sobre dois aspectos: variação da fração de biodiesel na mistura e temperatura da análise.

4.8.1 Preparação das blendas de biodiesel/diesel

As misturas foram preparadas com diesel puro e biodiesel metílico e etílico de chichá nas concentrações: B0, B10, B15, B20, B40, B60, B80 e B100 em v/v conforme indicação da ANP. Os volumes foram preparados em duplicada e recolhidos em provetas de 10 mL.

4.8.2 Análise da viscosidade cinemática para diferentes *blendas* de biodiesel/diesel

As análises físico-químicas de viscosidade cinemática foram realizadas conforme descrito na seção 4.4.1.1 com as misturas de biodieseis metílicos e etílicos de chichá com diesel. No entanto, foi utilizado capilar de 100 cSt/s com constante fornecida pelo fabricante de 0,0161 cSt e foram construídas curvas de temperatura com as mistura de biodiesel/diesel, utilizado as seguintes temperaturas: 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C. O experimento foi realizado em duplicata.

4.8.3 Análise da massa específica para diferentes *blendas* de biodiesel/diesel

As análises físico-químicas de massa específica foram realizadas conforme descrito na seção 4.4.1.2 com as misturas de biodieseis metílicos e etílicos de chichá com diesel. Foram construídas curvas de temperatura com as misturas de biodiesel/diesel, com temperaturas de 10 – 40 °C com variação de 1°C. O experimento foi realizado em duplicata.

4.8.4 Análise do ponto de entupimento a fluxo frio (PEFF) para diferentes *blendas* de biodiesel/diesel

A ponto de entupimento foi medido no equipamento FCC 5Gs, como mostra a Figura 12. O método de análise segue a norma ASTM 6371 que mede PEFF de combustíveis. A determinação do parâmetro foi realizada visualmente. O sistema é composto refrigeração interna e um vácuo embutido e ainda dois termômetros que medem para medir a temperatura a amostra e do banho. A blenda foi preparada para um volume de 45 mL e colocada num tubo do próprio do equipamento à temperatura ambiente. Após o início do teste, no intervalo de 1 °C é aplicado um vácuo de 200 mm H₂O para extrair o combustível. A amostra foi succionada pela bomba de vácuo através da pipeta. A medida que a blenda esfriava, as quantidades de cristais de parafina começavam a aparecer. A temperatura do ponto de entupimento de filtro a fluxo frio das amostras ocorre quando a bomba a vácuo não permite fluxo através do filtro durante 60s.

Os testes foram realizados para o biodiesel, o diesel e para as blendas de biodiesel de chichá/diesel nas concentrações de B0, B20, B40, B60, B80 e B100. Os ensaios foram realizados no Núcleo de Engenharia de Petróleo (NUPEG) situado na Universidade Federal de Sergipe. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Figura 12 - Equipamento para medição do Ponto de Entupimento de Filtro à Frio modelo FCC 5Gs



Fonte: Acervo do autor (2017).

Todas as análises, com exceção das análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Cromatografia Gasosa (CG), Espectrofotômetro de Massa e Ponto de entupimento, foram realizadas no Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP), vinculado ao Centro de Tecnologia (CTEC) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

5. RESULTADOS

5.1 Análises físico-químicas do óleo de chichá

As caracterizações físicas-químicas do óleo de chichá foram realizadas segundo os seguintes parâmetros: índice de acidez, índice de iodo, índice de peróxido, viscosidade cinemática e massa específica do óleo de chichá. A Tabela 2 apresenta os resultados das caracterizações e a comparação com alguns resultados encontrados na literatura.

Tabela 2 - Resultados da caracterização do óleo de chichá

Propriedades	Resultado	Literatura
Teor de óleo (%)	66 ± 0,01	-
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,71 ± 0,00	0,81 ± 0,01*
Índice de iodo (g/100g)	45,26 ± 0,41	66,30 ± 1,3*
Índice de péroxido	0 ± 0,00	—
Viscosidade cinemática (mm²/s)	63,04 ± 0,07	53,66 ± 0,04**
Massa específica (kg/m³)	927,50 ± 0,00	924 ± 0,001**

Fonte: *Chaves et al. (2004) ** Gomes filho et al. (2015).

Os dados da Tabela 2 apontam que foram realizadas as análises clássicas, como índice de acidez, peróxido e iodo, que são comumente utilizadas no controle de qualidade de óleos vegetais, além da viscosidade cinemática e da massa específica.

O índice de acidez é utilizado como base de escolha para o processo reacional de produção dos biocombustíveis, uma vez que óleos com alto teores de ácidos graxos necessitam de um pré-tratamento para que não ocorra a saponificação. Para o índice de acidez, espera-se que os valores sejam os menores possíveis, sendo o valor desejado igual ou inferior a 1,0 mg KOH/g, valores altos são indicativos de que há alterações que podem comprometer a capacidade de utilização dos óleos. Óleo de chichá apresentou acidez de 0,71 mg KOH/g e por isso não precisou da etapa de neutralização por esterificação, sendo empregada apenas a etapa de transesterificação para converter o óleo a ésteres de biodiesel. A determinação do índice de acidez serve também para auxiliar no monitoramento durante as fases de processamento, estocagem e controle de qualidade dos combustíveis.

O índice de iodo encontrado para amostra foi de 45 g iodo/100g. Em comparação com outros óleos utilizados como fonte de triaglicerídeos, o chichá apresentou um valor inferior o que é benéfico uma vez que o índice de iodo é utilizado como parâmetro para prever o grau de insaturação da amostra. Quanto maior o valor encontrado para este índice, maior o grau de insaturação, servindo como indicativo de tendência à oxidação dos óleos vegetais.

Gomes filho et al. (2015) apontam um valor de $66,3 \pm 1,3$ g iodo/100 g para o índice de iodo do óleo de chichá, diferente da amostra em estudo. Essa diferença pode estar associada a uma possível degradação da amostra ou ainda ser devido às etapas de tratamento às quais o óleo foi submetido, a exemplo da degomagem, no qual é submetido a aquecimento (60 – 70°C), além da etapa de secagem.

Os peróxidos não foram detectados no óleo de chichá. A presença de peróxidos não é desejável em óleos e gorduras, pois pressupõe processos degradativos. Mesmo assim a Resolução ANVISA nº 482/1999, estabelece valores limites para alguns óleos comestíveis, sendo considerados bons para o consumo aqueles que apresentem um valor máximo de 10 meq/kg de óleo ou gordura.

Os valores encontrados para a viscosidade cinemática e massa específica estão na faixa dos valores citados na literatura, porém a literatura possui uma grande divergência nos resultados, isso pode ser atribuído ao fato do óleo de chichá não ser um óleo comercial e não possuir um processo de tratamento padrão; a caracterização pode variar de acordo com aspectos ligados a sazonalidade da oleaginosa ou em função de diferentes tipos de processamentos do óleo.

5.2 Análises físico-químicas e caracterização do biodiesel de chichá

As caracterizações físicas-químicas foram realizadas segundo a Resolução ANP Nº 45 DE 25/08/2014 da ANP, determinando-se alguns parâmetros, como: índice de acidez, índice de iodo, viscosidade cinemática e massa específica do biodiesel de chichá metílico e etílico. Além das análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Cromatografia Gasosa (CG). A Tabela 3 mostra os resultados das caracterizações e comparações com a Resolução, que dispõe sobre a especificação do biodiesel.

Tabela 3 - Resultados da caracterização do biodiesel metílico e etílico de chichá

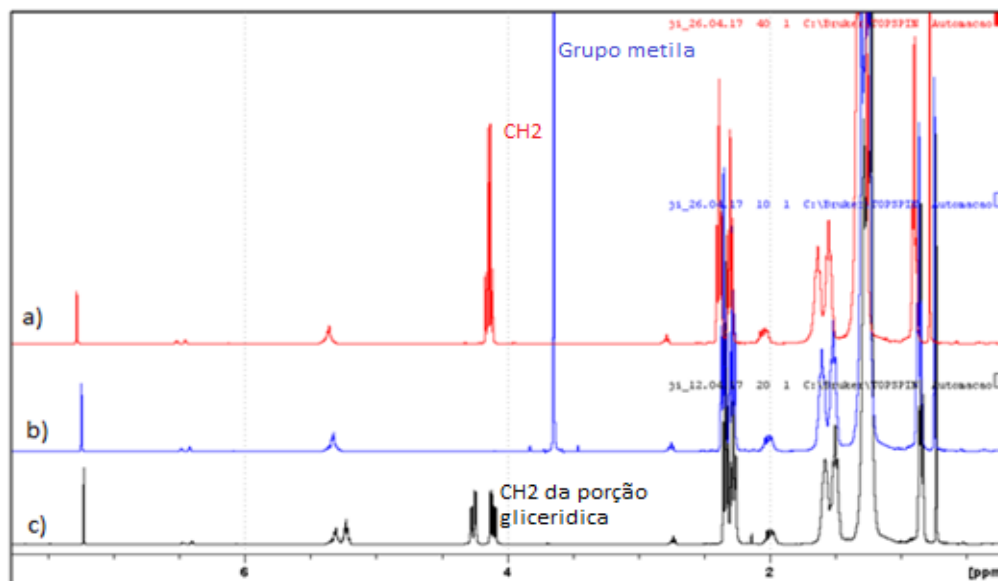
Propriedades	Biodiesel metílico de chichá	Biodiesel etílico de chichá	Limite da Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,25 ±0,02	0,19±0,02	0,50
Índice de iodo (g/100g)	47,57 ±0,13	45,23±0,27	-
Massa específica (kg/m³)	888,5 ±0,00	883,8 ± 0,00	850 a 900
Viscosidade cinemática (mm²/s)	6,16±0,00	6,21±0,03	3,0 a 6,0
Teor de éster, min (% massa)	97,55 ± 1,15	99 ±1,00	96,5

Fonte: ANP (2017).

Os resultados das caracterizações do biodiesel de chichá foram satisfatórios, o único parâmetro que não se enquadrou nos critérios da ANP foi a viscosidade cinemática que se encontrou levemente acima do permitido, mas que ainda assim evidenciou que o processo de produção de biodiesel por transesterificação é viável, uma que este processo foi capaz de reduzir, significativamente, a acidez inicial do óleo de 63,04 mm²/s para 6,16 mm²/s. Além disso, as análises cromatográficas revelaram que em uma única etapa e com pouco tempo reacional foi possível alcançar as especificações de qualidade quanto o teor de éster estabelecidos pela Resolução N° 45, de 25.08.2014 da ANP.

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi utilizada para identificar a conversão total do óleo em biodiesel etílicos e metílicos de chichá e com eles estabelecerem os fatores dos biodieseis padrões que servem de comparação com as amostras de biodieseis injetadas na etapa de Cromatografia Gasosa (CG). Na Figura 13 estão dispostos os espectros das amostras de óleo de chichá, biodiesel metílico e etílico e chichá:

Figura 13 - Espectro de RMN1H das amostras de a) biodiesel etílico de chichá, b) biodiesel metílico de chichá e c) óleo de chichá

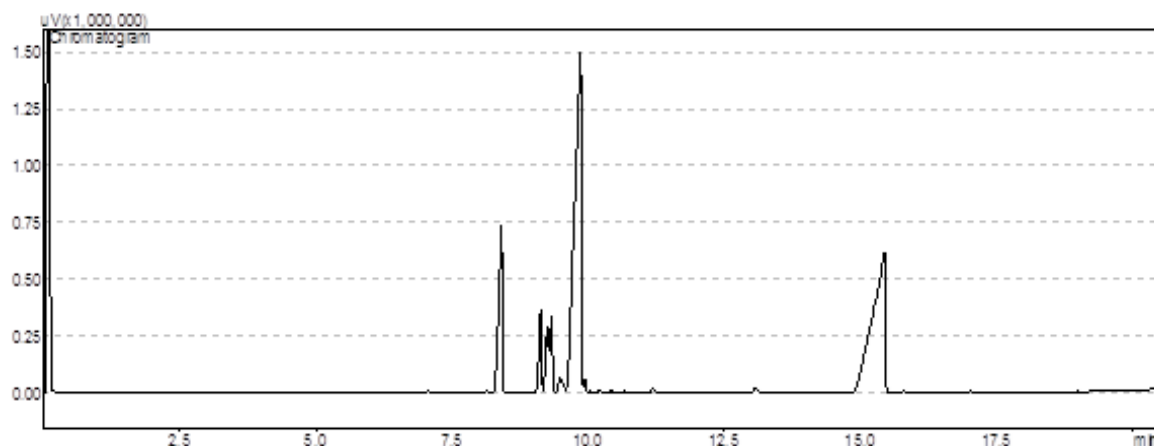


Fonte: Autor (2017).

Na Figura 13, a espectro da linha (c) apresenta na região de 4 a 4,5 ppm um sinal correspondente ao CH₂ da porção triglicerídica, no espectro da linha (a) e (b) este sinal deve desaparecer por completo e devem ser formados os sinais característicos dos biodieseis etílicos e metílicos. O espectro do biodiesel metílico - linha b - apresentou um sinal em aproximadamente 3,5 ppm correspondentes ao sinal da metila ligada ao oxigênio característico de biodieseis metílicos, já o espectro do biodiesel etílico - linha a - apresentou um sinal em aproximadamente 4,1 ppm correspondente ao sinal referente ao CH₂ característicos de biodieseis etílicos. Verificamos assim, que os biodieseis apresentaram padrões e com eles foram construídos, através da injeção na cromatografia gasosa (CG), os fatores dos biodieseis padrões, sendo 1,0301 o fator do biodiesel etílico e 1,0087 o fator do biodiesel metílico.

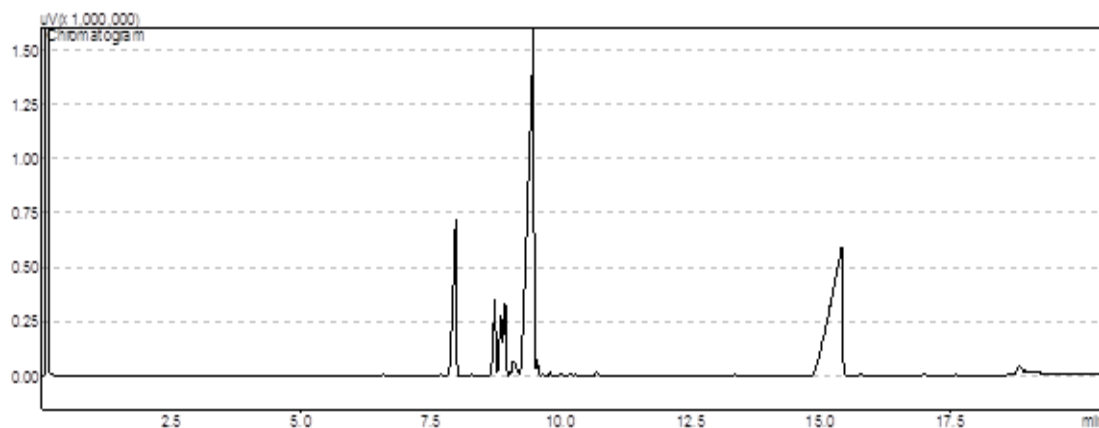
A Cromatografia Gasosa (CG) foi utilizada para caracterizar o biodiesel quanto a conversão em ésteres. As Figuras 14 e 15 mostram os cromatogramas obtidos para o biodiesel de chichá etílico e metílico, respectivamente.

Figura 14 - Cromatograma do biodiesel etílico de chichá



Fonte: Autor (2017).

Figura 15 - Cromatograma do biodiesel metílico de chichá

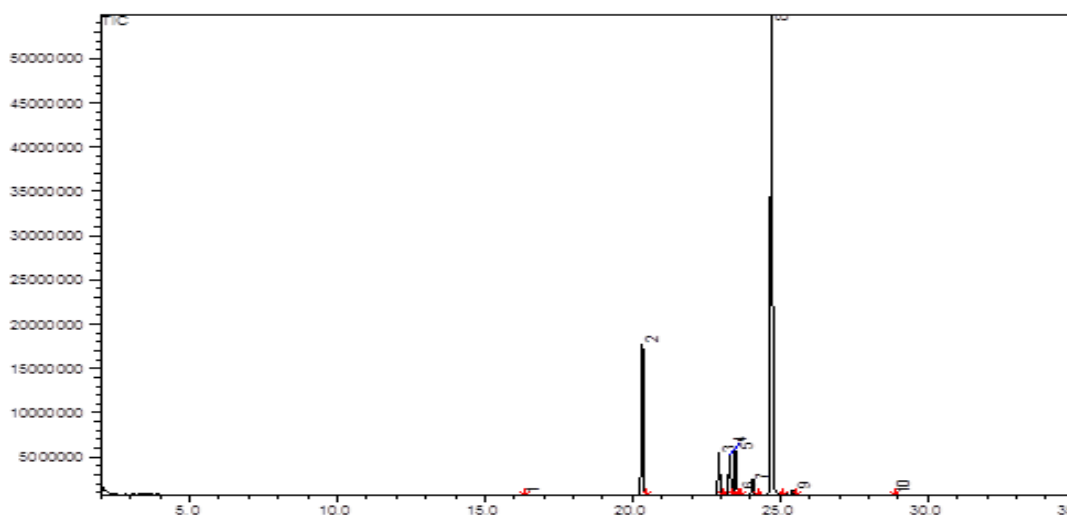


Fonte: Autor (2017).

A Cromatografia Gasosa (CG) mostrou a composição dos principais ésteres de ácidos graxos dos óleos das amêndoas de chichá (*Sterculia striata*). Os resultados dos cromatogramas das Figura 14 e 15 mostraram quatro picos referentes aos ésteres principais dos combustíveis no tempo de retenção compreendido entre 7,5 e 10 min. O quinto pico, localizado no tempo de retenção igual a 15 min corresponde ao trioctanoato de glicerina (tricaprilina) que é o padrão interno da cromatografia. Através da normatização da área de cada pico identificado foi possível calcular a conversão do triaglicerideo em ésteres utilizando a Equação 30. Os limites mínimos de teor de ésteres impostos pela ANP foram alcançados e estão disposto na Tabela 3 reafirmando que o processo de transesterificação do óleo de chichá é um processo viável tecnicamente. Esta é uma análise quantitativa e nesta etapa não foi possível proceder a identificação dos ésteres de biodiesel com o método utilizado.

A identificação dos ésteres foi realizada em um Cromatografo Gasoso (CG) acoplado a um Espectrofotômetro de Massa. Os cromatogramas gerados estão dispostos na Figura 16:

Figura 16 - Cromatograma dos ésteres de biodiesel metílico



Fonte: Autor (2017).

As composições dos ácidos graxos foram obtidas pela normalização das áreas do correspondente pico e encontram-se discriminadas na Tabela 4, onde constam o tempo de retenção e a composição associada a cada ácido graxo identificado:

Tabela 4 - Composição de ésteres de biodiesel de chichá metílico

Pico	RT (min)	Composição (%)	COMPOSTO
1	16.269	0,12	Tetradecanoato de metilo
2	20.335	17,9	Ácido hexadecanóico, éster metílico (CAS) Palmitato de metilo
3	22.923	5,06	9,12-Ácido octadecadienoico, éster metílico
4	23.291	5,08	9,12- Ácido octadecadienoico (Z,Z)-, éster metílico
5	23.479	5,58	10-Ácido octadecenoico, éster metílico
6	23.589	0,65	13-Ácido octadecenoico, éster metílico
7	24.068	2,34	Ácido octadecanóico, éster metílico
8	24.713	62,09	9,12-Ácido octadecadienoico, éster metílico
9	25.435	0,74	Ácidociclopropanooctanoico, 2-hexyl-, éster metílico
10	28.781	0,21	15-Ácido tetracenoenóico, éster metílico, (Z)

Fonte: Autor (2017).

Para determinação da massa molar do biodiesel de chichá metílico foram utilizados somente os ácidos graxos mais representativos com composição mássica superior a 5 %, que corresponde 95,71 % da composição total. Na Tabela 5 constam os valores referentes ao cálculo desenvolvido para a determinação da massa molar do biodiesel de chichá metílico:

Tabela 5 - Tabela de massa molar correspondente a cada éster do biodiesel de chichá metílico

Éster (g/mol)	Ácido graxo (g/mol)	Ácido Graxo		Composição mássica (%)
284,482	256,424	C16:0	Palmítico (Ácido hexadecanóico)	17,90
308,503	280,445	C16:1	Linoleico (9,12-Ácido octadecadienoico)	72,23
310,519	282,461	C18:0	Estearico (10-Ácido octadecenoico)	5,58
MASSA MOLAR (g/mol)		291,082		

Fonte: Autor (2017).

O valor da massa molar obtido foi calculado pela Equação 25:

$$MM = \sum \frac{MM_{éster}^{Teor} \cdot \text{Ácido graxo}}{100} \quad (25)$$

A realização da identificação dos ésteres foi de suma importância para o cálculo do massa molar do biodiesel, descritas a seguir; e para o cálculo das propriedades críticas do biodiesel (T_c , P_c , V_c e ω), abordados mais adiante na seção 5.3.3.

5.3 Análise das blendas de biodiesel metílico e etílico

Os resultados das análises das blendas de biodiesel metílico e etílico estão divididos em três subseções principais. Na primeira, são apresentados os dados obtidos por meio dos parâmetros físico-químicos para o biodiesel metílico e etílico de chichá e suas misturas com diesel mineral S10 (B0, B10, B15, B20, B40, B60, B80 e B100) que descrevem o comportamento da viscosidade cinemática, da massa específica e do ponto entupimento das misturas frente à variação da temperatura do sistema. A segunda subseção, aborda a modelagem empírica da massa específica e viscosidade cinemática das blendas de onde foram gerados modelos matemático-empíricos executados em ambiente Matlab. E na terceira

subseção, esses dados são novamente avaliados buscando entendimento do comportamento termodinâmico dos pseudo-componentes da mistura de biodiesel/diesel através da equação de estado de Peng-Robinson.

5.3.1 Propriedades físico-químicas

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as análises realizadas das propriedades dos combustíveis estudados, a saber: viscosidade cinemática, massa específica e ponto de entupimento.

5.3.1.1 Análise da viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática é uma propriedade fluidodinâmica que expressa a resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade. Devido a viscosidade cinemática indicar a resistência do fluido ao escoamento, o controle dessa propriedade para o biodiesel é importante para garantir o funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível. Buscando entender esse comportamento, diferentes misturas de biodiesel e diesel mineral foram analisadas com variações quanto a temperatura do sistema. Os dados das análises experimentais estão dispostos nas Tabelas 6 e 7:

Tabela 6 - Análise da viscosidade cinemática (mm²/s) das blends de biodiesel de chichá/diesel de petróleo pela rota metílica

Blendas (%)								
Tem (°C)	B0	B10	B15	B20	B40	B60	B80	B100
20	3,9366	4,2687	4,4671	4,7101	5,7996	6,9498	8,5657	10,5381
25	3,4020	3,8151	3,9852	4,1796	5,0868	6,1641	7,4641	9,1287
30	3,1590	3,4141	3,5194	3,7341	4,4955	5,3743	6,6217	7,6667
40	2,5920	2,7904	2,8876	3,0415	3,6166	4,4145	5,1799	6,1682
50	2,1870	2,3409	2,4219	2,5393	3,0172	3,5316	4,1958	4,9532
60	1,8711	1,9966	2,0574	2,1505	2,5353	2,9484	3,4870	4,0662
70	1,6281	1,7415	1,7941	1,8630	2,1789	2,5069	2,9241	3,4061
80	1,4256	1,5228	1,5754	1,6240	1,8873	2,1708	2,5231	2,9120

Fonte: Autor, 2017.

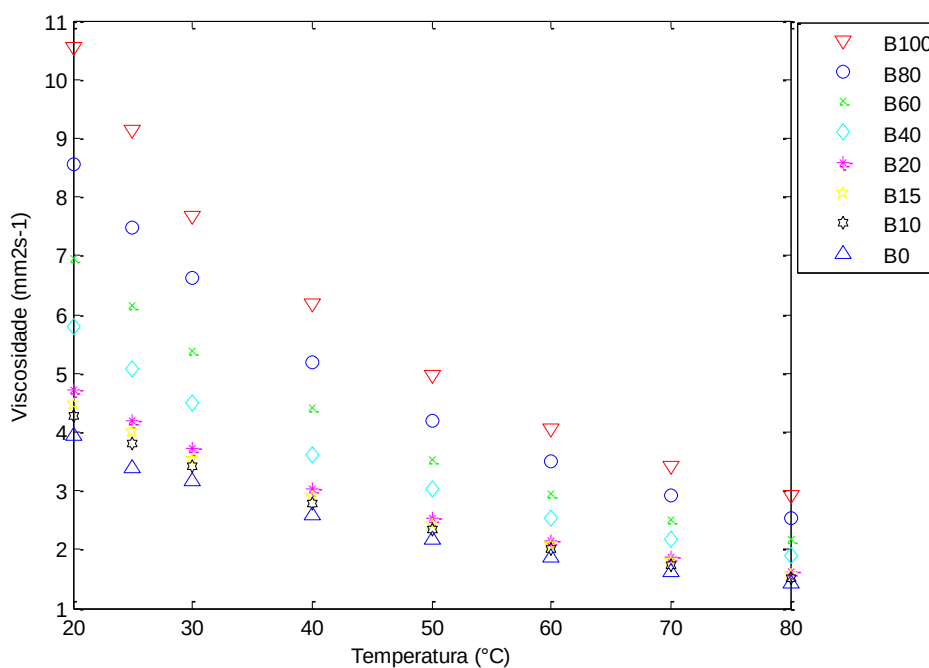
Tabela 7 - Análise da viscosidade cinemática (mm^2/s) das blendas de biodiesel de chichá/diesel de petróleo pela rota etílica

Tem (°C)	Blenda (%)							
	B0	B10	B15	B20	B40	B60	B80	B100
20	3,9366	4,2544	4,4798	4,7696	5,6551	6,8545	8,5813	10,5938
25	3,4020	3,7996	3,9928	4,2302	4,9507	6,0616	7,4945	9,1729
30	3,1590	3,2401	3,3528	3,5661	4,3671	5,3492	6,5084	7,6998
40	2,5920	2,6645	2,7531	2,9100	3,5178	4,2987	5,1520	6,2105
50	2,1870	2,2298	2,3184	2,4230	2,9020	3,5581	4,1578	4,9668
60	1,8711	1,8998	1,9521	2,0608	2,4472	2,9221	3,4494	4,0813
70	1,6281	1,6502	1,6945	1,8250	2,1010	2,4794	2,8939	3,4172
80	1,4256	1,4490	1,4852	1,5576	1,8072	2,1453	2,4834	2,9181

Fonte: Autor, 2017.

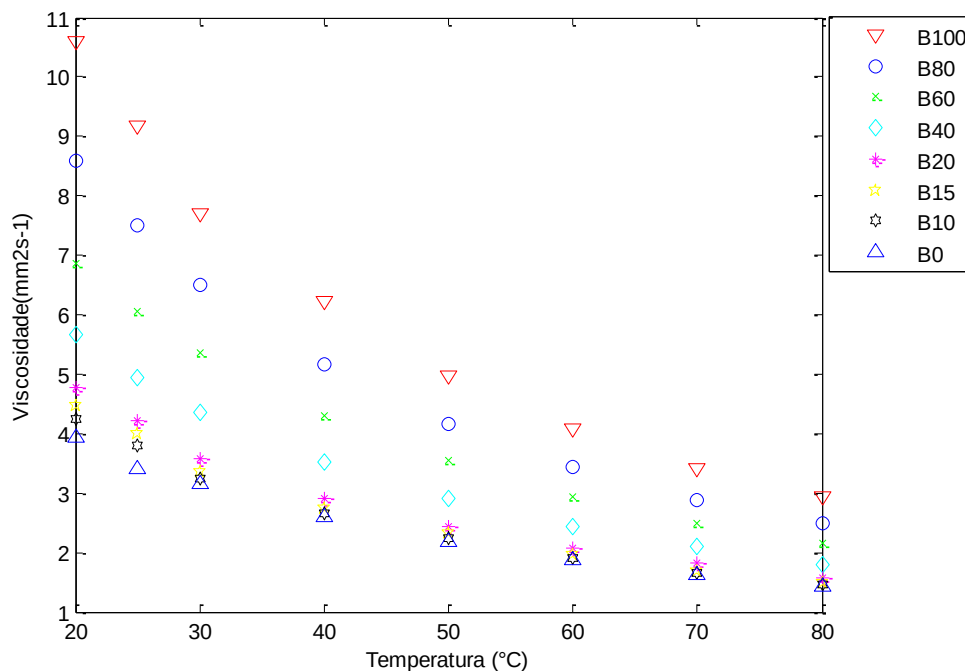
As Figuras 17 e 18 apresentam o perfil da viscosidade cinemática em função da temperatura e da concentração de biodiesel das diferentes misturas estudadas de diesel /biodiesel de chichá metílico e etílico, respectivamente. Todas as medidas de viscosidade cinemática foram obtidas para uma faixa de temperatura de 20 a 80 °C, em intervalos não regulares.

Figura 17 - Comportamento da viscosidade cinemática das blendas de biodiesel de chichá/diesel mineral na rota metílica



Fonte: Autor (2017).

Figura 18 - Comportamento da viscosidade cinemática das blendas de biodiesel de chichá/diesel mineral na rota etílica.



Fonte: Autor (2017).

Como pode ser visto nas Figuras 17 e 18, a relação viscosidade cinemática-temperatura para os combustíveis testados apresentam uma tendência: as misturas de ambos os combustíveis apresentaram comportamento decrescente com aumento da temperatura. Uma análise vertical, traçando a relação viscosidade cinemática-composição, mostra que para uma temperatura fixa, o aumento na concentração do biodiesel eleva a viscosidade cinemática da mistura, evidenciando assim o efeito da adição de biodiesel ao diesel. De uma maneira geral, a viscosidade cinemática diminui com o aumento da temperatura e aumenta com a fração de biodiesel na mistura biodiesel/diesel, o que pode prejudicar aos motores movidos a diesel.

Para temperaturas mais baixas, em torno de 20 a 35°C, é possível perceber que as viscosidades cinemáticas atribuídas a cada blenda estão mais distantes entre si, apresentando uma taxa de variação maior, enquanto que, com o aumento da temperatura as viscosidades cinemáticas das blendas se assemelham mais entre si. As formas das curvas dos dois biodieseis testados são praticamente idênticas, apresentam apenas variação de grandezas devido às pequenas diferenças nas viscosidades cinemáticas dos combustíveis puros. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de eles serem produzidos a partir de uma mesma fonte de triglicerídeos sendo que a diferença entre os dois combustíveis está apenas no tipo de álcool utilizado (metílico ou etílico). Logo, em função dessa característica, não se justificaria uma variação brusca uma vez que as propriedades dos biodieseis estão associadas às

quantidades de cada ácido graxos presentes no óleo e a transesterificação por si só não altera o ácido graxo da composição da matéria-prima.

Segundo Mejia; Salgado; Orrego (2013) as características estruturais são as responsáveis diretas por dar causa a alterações das propriedades físicas do combustível, sendo o comprimento da cadeia, a insaturação e a ramificação da cadeia as características mais notáveis. No que se refere a viscosidade cinemática, o número de ligações duplas e o comprimento da cadeia são as características estruturais com maior relevância. Dados reportados pela literatura apontam que a viscosidade cinemática é reduzida pelo comprimento da cadeia dos ácidos graxos mais curtos e pela presença de ligações duplas cis dos grupos metila. Obteve-se a viscosidade cinemática de $6,1682 \pm 0,01 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ e $6,2105 \text{ mm}^2\text{s}^{-1} \pm 0,01$ para os biodieseis chichá metílico e etílico puro a 40°C , respectivamente. Dessa forma, são respeitadas o dispostos na literatura consultada pois o biodiesel metílico, que apresenta menor cadeia de ésteres de biodiesel do que o biodiesel etílico, apresenta menor viscosidade cinemática.

Outros fatores também podem interferir nas propriedades fluidodinâmicas, a saber: massa molar, quantidade e posição das insaturações, matéria-prima e também a variações em seus processos de produção (OLIVEIRAS, 2006).

Neste caso em específico, e para o caso da próxima seção, que trata da análise de massa específica das misturas, os fatores: processos de produção e matéria-prima não foram determinantes para causar alterações nas propriedades, uma vez que as duas rotas de produção foram produzidas pelas mesmas condições reacionais e não houve alteração na fonte de triglicerídeo, sendo a diferença entre os dois combustíveis apenas o tipo de álcool utilizado e a reação de transesterificação em nada altera o ácido graxo da composição da matéria-prima, como explicado anteriormente.

As Resoluções ANP Nº 45 de 25/08/2014 e ANP Nº 30 de 23/06/2016 estabelecem o método ASTM D445 para obtenção da viscosidade cinemática do biodiesel (B100) e das misturas de biodiesel em diesel de petróleo, respectivamente. Segundo os limites impostos por estas resoluções, a viscosidade cinemática dos biodieseis (para a temperatura de 40°C) deve ser compreendida entre 3,0 e 6,0 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ e para as misturas até B30 deve ser compreendido entre 1,9 e 4,1 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$; para concentrações maiores de biodiesel na mistura ainda não existe uma resolução regulamentada pela ANP. Percebe-se que os biodieseis de chichá metílico e etílico (B100) não estão de acordo com a legislação pertinente. No entanto, pode-se se dar utilidade a este biodiesel utilizando-o em blendas com até 40 % em volume de biodiesel para

atender a legislação relativa as misturas ou ainda podem ser misturados a outro biodiesel para melhorar suas características fluidodinâmicas, como é feito normalmente nas indústrias.

Dada sua importância, o aumento do percentual do biodiesel na mistura diesel/biodiesel deve ser estudados detalhadamente, a fim de assegurar um funcionamento adequado do motor pois, altas viscosidade cinemáticas do combustível são um agravante para o sistema de atomização do combustível durante etapa pulverização, aumentam a deposição de carbono no filtro de combustível, exigem mais energia da bomba de combustível e usam as bombas de combustível e injetores que são os principais parâmetros que afetam o desempenho do motor e emissão de gases de escape. A maior viscosidade cinemática faz com que a mistura queime pouco no motor uma vez que o combustível se move lentamente através do filtro de combustível e linhas de combustível. E por fim, é relevante inteirar-se também que outros parâmetros podem influenciar a viscosidade cinemática das misturas tais como massa molar, forças intermoleculares e polaridade (TESFA et al. 2010).

5.3.1.2 Análise de massa específica

A massa específica do combustível é uma característica importante, pois de uma maneira geral, influencia a partida e pressão da injeção, além da pulverização do combustível, de modo a interferir no desempenho do motor de combustão e na emissão de gases, buscando entender esse comportamento, diferentes misturas de biodiesel e diesel mineral foram analisadas com variações quanto a temperatura do sistema. Os dados das análises experimentais estão dispostos nas Tabelas 8 e 9:

Tabela 8 - Análise da massa específica (kg/m³) de blendas de biodiesel de chichá /diesel mineral pela rota metílica

Tem (°C)	Blendas (%)							
	B0	B10	B15	B20	B40	B60	B80	B100
10	836,3	841,6	844,3	847,5	859,1	870,5	880,9	895,4
11	835,6	841,0	843,7	847,1	858,5	870,0	880,3	894,8
12	834,6	840,4	843,2	846,4	857,9	869,4	879,8	894,2
13	833,9	839,8	842,5	845,7	857,2	868,8	879,2	893,6
14	833,3	839,1	841,8	845,0	856,5	868,2	878,7	893,0
15	832,6	838,3	841,1	844,2	855,8	867,6	878,1	892,3
16	831,9	837,6	840,3	843,3	855,0	866,9	877,6	891,6
17	831,1	836,8	839,5	842,4	854,2	866,1	877,0	890,8
18	830,2	836,0	838,6	841,6	853,4	865,4	876,3	890,0
19	829,4	835,2	837,7	840,7	852,6	864,6	875,6	889,3
20	828,6	834,3	836,8	839,8	851,7	863,9	875,0	888,5
21	827,7	833,5	836,0	838,9	851,0	863,1	874,4	887,8
22	826,8	832,6	835,2	838,0	850,2	862,3	873,7	887,0
23	825,9	831,9	834,3	837,2	849,4	861,4	873,2	886,2
24	825,0	831,0	833,7	836,8	848,8	861,0	872,9	885,6
25	824,2	830,4	833,4	836,5	848,3	860,6	872,4	885,2
26	823,6	830,0	833,0	836,0	848,0	860,1	872,1	884,5
27	823,4	829,6	832,4	835,5	847,3	859,6	871,7	883,7
28	822,8	828,9	831,6	834,9	846,6	859,1	871,1	883,0
29	822,2	828,2	830,8	834,1	845,9	858,4	870,4	882,3
30	821,5	827,4	830,1	833,4	845,2	857,6	869,9	881,6
31	820,8	826,7	829,3	832,6	844,5	856,9	869,0	880,8
32	820,0	825,9	828,6	831,8	843,7	856,1	868,3	880,1
33	819,3	825,2	827,8	831,0	843,1	855,2	867,4	879,4
34	818,6	824,4	827,0	830,3	842,3	854,4	866,7	878,8
35	817,9	823,7	826,3	829,6	841,6	853,6	866,0	878,1
36	817,2	823,0	825,6	828,8	840,9	852,7	865,2	877,4
37	816,5	822,2	824,8	828,1	840,2	851,9	864,4	876,7
38	815,8	821,6	824,1	827,4	839,4	851,0	863,5	876,1
39	815,0	820,8	823,2	826,6	838,5	850,0	862,6	875,3
40	814,3	820,0	822,3	825,7	837,5	849,1	861,8	874,6

Fonte: Autor, 2017.

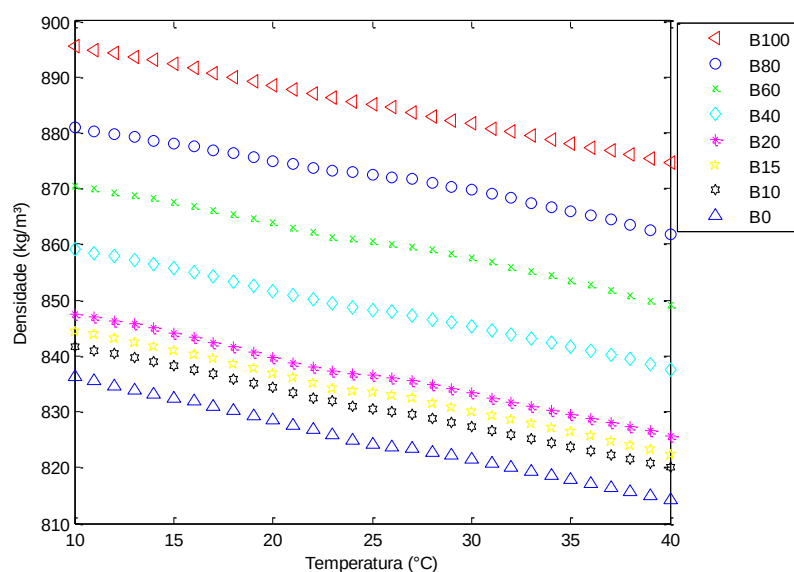
Tabela 9 - Análise da massa específica (kg/m³) de blendas de biodiesel de chichá/diesel mineral pela rota etílica

Blendas (%)								
Tem (°C)	B0	B10	B15	B20	B40	B60	B80	B100
10	836,3	840,8	843,6	847,5	858,4	868,5	879,3	890,6
11	835,6	840,3	843,0	846,6	857,7	867,9	878,6	890,0
12	834,6	839,6	842,5	845,9	857,0	867,4	877,9	889,5
13	833,9	839,0	841,9	845,2	856,3	866,7	877,2	888,9
14	833,3	838,3	841,2	844,5	855,6	866,1	876,4	888,2
15	832,6	837,6	840,5	843,8	854,9	865,4	875,7	887,5
16	831,9	836,9	839,7	843,0	854,1	864,7	874,8	886,9
17	831,1	836,1	838,9	842,2	853,4	863,9	874,0	886,1
18	830,2	835,3	838,1	841,5	852,6	863,2	873,2	885,3
19	829,4	834,6	837,2	840,7	851,8	862,3	872,3	884,6
20	828,6	833,8	836,3	839,9	851,0	861,5	871,5	883,8
21	827,7	833,0	835,4	839,1	850,2	860,7	870,8	883,1
22	826,8	832,4	834,5	838,2	849,2	859,9	870,1	882,3
23	825,9	831,6	833,7	837,3	848,3	859,2	869,6	881,4
24	825,0	830,8	833,0	836,3	847,5	858,6	869,0	880,7
25	824,2	830,3	832,6	835,3	846,7	858,5	868,7	880,1
26	823,6	829,8	832,1	834,9	846,4	858,0	868,3	879,5
27	823,4	829,6	831,3	834,3	845,8	857,5	867,9	878,9
28	822,8	829,0	830,6	833,7	845,1	856,7	867,4	878,1
29	822,2	828,2	829,8	832,9	844,3	856,1	866,8	877,4
30	821,5	827,4	829,1	832,2	843,5	855,2	866,1	876,6
31	820,8	826,7	828,3	831,4	842,8	854,4	865,3	875,7
32	820,0	825,9	827,5	830,7	842,0	853,6	864,5	875,0
33	819,3	825,2	826,8	829,9	841,3	852,9	863,7	874,4
34	818,6	824,4	826,1	829,2	840,6	852,1	862,9	873,7
35	817,9	823,7	825,3	828,5	839,9	851,4	862,1	873,0
36	817,2	822,9	824,6	827,8	839,2	850,6	861,4	872,3
37	816,5	822,2	823,8	827,1	838,4	849,9	860,5	871,6
38	815,8	821,5	823,0	826,2	837,6	849,1	859,6	870,9
39	815,0	820,7	822,1	825,4	836,8	848,3	858,8	870,1
40	814,3	820,0	820,9	823,9	836,0	847,5	857,8	869,4

Fonte: Autor, 2017.

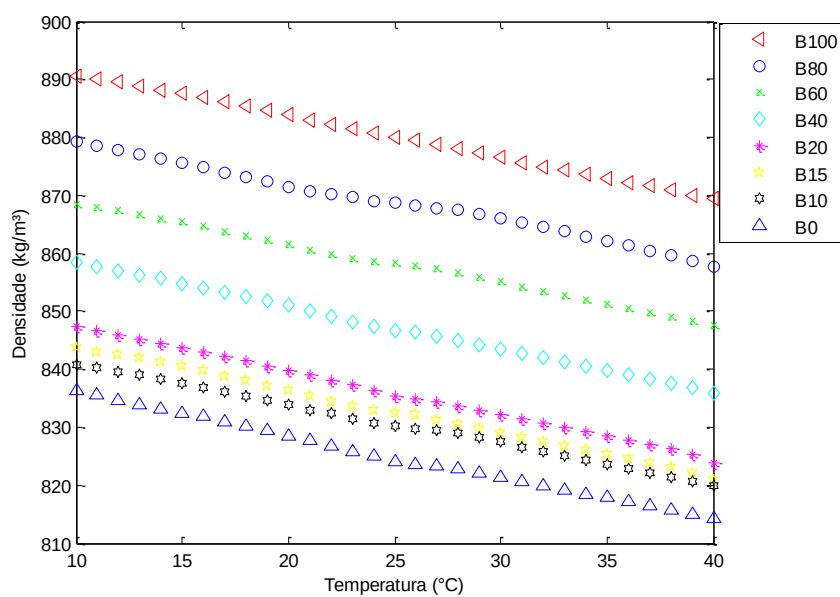
As Figuras 19 e 20 apresentam o perfil da massa específica em função da temperatura e da concentração de biodiesel das diferentes misturas estudadas de diesel /biodiesel de chichá metílico e etílico. Todas as medidas de massa específica foram obtidas para uma faixa de temperatura de 10 a 40°C, em intervalos de 1°C.

Figura 19- Comportamento da massa específica das blends de biodiesel de chichá/diesel mineral na rota metílica



Fonte: Autor (2017).

Figura 20 - Comportamento da massa específica das blends de biodiesel de chichá/diesel mineral na rota etílica



Fonte: Autor (2017).

Podemos inferir da análise das Figuras 19 e 20 que as relações de massa específica-temperatura e de massa específica-composição apresentaram comportamento semelhante ao comportamento da análise de viscosidade cinemática para as amostras de biodiesel de chichá, diesel e suas blends de biodiesel/diesel. A relação massa específica-temperatura apresentou comportamento decrescente com aumento da temperatura enquanto que a relação massa específica-composição apresentou comportamento crescente, evidenciando que o aumento na concentração do biodiesel eleva a massa específica da mistura para ambos os biodieseis. Este era um comportamento esperado uma vez que, a massa específica do biodiesel chichá é ligeiramente mais elevada que a massa específica do diesel de petróleo. Portanto, aumentando o percentual de biodiesel nas misturas haverá um consequente aumento da massa específica da mistura biodiesel/diesel.

A comparação entre os dois biodieseis testados evidencia que eles guardam relação de semelhança entre si, apresentando leves variações em razão de pequenas diferenças nas massas específicas dos combustíveis puros, sendo o biodiesel de chichá produzido via rota etílica o de menor massa específica. Esta diferença pode estar está associada a diferentes estruturas que compõem o combustível, como anteriormente explicado. A massa molar e o grau de insaturação são fatores determinantes na quantificação da massa específica assim, dados reportados da literatura apontam que a massa específica diminui à medida que a massa molar aumenta e aumenta à medida que o grau de insaturação aumenta.

Os dados produzidos por este estudo, estão de acordo a literatura consultada, uma vez que o biodiesel de chichá etílico, que tem maior massa molar, apresentou menor massa específica ($883,8 \text{ kg/m}^3$) que o biodiesel produzido via rota metílica ($888,5 \text{ kg/m}^3$) à temperatura padrão da análise de 20°C . Quanto ao grau de insaturação, o biodiesel de chichá é composto por cerca de 78,67 % de ácidos graxos insaturados, conforme a análise realizada em espectrofotômetro de massa, o que lhe confere um valor moderado para a massa específica quando comparados a outros biodieseis que apresentam predominância de ésteres etílicos de ácidos graxos insaturado. A soja, por exemplo, apresenta massa específica de $889,3 \text{ kg/m}^3$ e composição média de ácidos insaturados de cerca de 90 % (MELO, 2014; FERRARI, 2005).

As análises foram realizadas segundo a norma ASTM D4052 que fornece um método para obtenção da massa específica para o biodiesel (B100) e para mistura de biodiesel em diesel de petróleo através das Resoluções ANP Nº 45 de 25/08/2014 e ANP Nº 30 de 23/06/2016, respectivamente, e que também estabelecemos limites padrões de 850 e 900 kg/m^3 para a massa específica do biodiesel (B100) e de 817,8 a 865,0 para mistura de

biodiesel com diesel de petróleo a 20 °C. Percebe-se que os biodieseis de chichá metílico e etílico (B100) estão em conformidade com a legislação, assim como todas as misturas até a mistura B30, para concentrações maiores de biodiesel na mistura ainda não existe uma resolução regulamentada pela ANP

Este estudo é importante, pois a relação ar/combustível e consequentemente a quantidade de energia produzida na câmara de combustão são influenciados diretamente pela massa específica, o que pode afetar o desempenho do motor.

5.3.1.3 Ponto de entupimento

De uma forma geral o biodiesel a baixas temperaturas, tende a solidificar-se parcialmente ou a perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo, ocasionando principalmente problemas na partida do motor. Os valores de ponto de entupimento a fluxo frio (PEFF) são estabelecidos por cada país em função do seu clima. No Brasil, é estabelecida a determinação do ponto de entupimento de filtro a frio para o biodiesel, conforme o método disposto nas Resoluções ANP N° 45 de 25/08/2014 e ANP N° 30 de 23/06/2016. Este requisito é solicitado na legislação brasileira e segue a tabela aplicável a diferentes estados do Brasil em função de suas temperaturas médias e meses do ano. A Resolução ANP N° 45 determina que o valor do ponto de entupimento do biodiesel puro varia de 5 a 14 °C, para regiões citadas na norma e 19 °C para regiões não citadas, que inclui o estado de Alagoas. Enquanto que A Resolução ANP N° 30 determina que o valor do ponto de entupimento das misturas de biodiesel/diesel até a blenda B30 varia de 0 a 12°C, para regiões citadas na norma e 19 °C para regiões não citadas.

A Tabela 10 indica o comportamento físico do biodiesel de chichá e das suas misturas com diesel mineral com o decréscimo da temperatura:

Tabela 10– Resultados do o ponto de entupimento a filtro frio das blendas de biodiesel de chichá e diesel S10.

Composição das amostras (%)	Biodiesel de chichá metílico	Biodiesel de chichá etílico
	PEFF (°C)	PEFF (°C)
B0	-11	-11
B20	-11	5
B40	-10	6
B60	-7	9
B80	-1	10
B100	4	10

Fonte: Autor (2017).

De acordo com os resultados experimentais obtidos o diesel utilizado apresentou um ponto de entupimento igual a -11 °C, enquanto que os biodieseis de chichá metílico e etílico apresentaram pontos de entupimentos iguais a 4 e 10 °C, respectivamente. As misturas biodiesel/diesel apresentaram-se dentro da faixa de variação para cada tipo de biodiesel (metílico e etílico), apresentando temperatura crescente com o aumento do percentual de biodiesel na mistura. Mattos (2012), ao estudar o comportamento das blendas de biodiesel de soja com diesel, também verificou que o incremento percentual de biodiesel de soja eleva o ponto de entupimento das misturas, onde a mistura B5 apresentou ponto de entupimento igual a 5 °C, enquanto que a mistura B20 apresentou ponto de entupimento igual a 5,3 °C.

O efeito da adição do biodiesel ao diesel foi melhor distribuído no biodiesel produzido via rota metílica, mas apresentou maior variação pela rota etílica, partindo de -11 °C para 10 °C. Podemos inferir também que o efeito da adição do biodiesel ao diesel desfavorece seu desempenho frente sua utilização a temperaturas baixas pois a medida que aumentos a concentração de biodiesel adicionado ao diesel, o valor do ponto de entupimento cresce, sendo esse um comportamento esperado pois, os biocombustíveis normalmente apresentam ponto de entupimento superior ao do diesel mineral convencional. Pela rota metílica a adição a 20 e 40 % (v/v) de biodiesel ao diesel não causou grande variação no valor do ponto de entupimento. Efeitos mais significativos foram sentidos em concentrações de 60 e 80 %, causando um acréscimo de temperatura de 4 e 10 °C, respectivamente, em comparação ao diesel. Pela rota etílica a variação no aumento do PEFF foi sentida já na adição de 20 % (v/v) de biodiesel ao diesel, sendo acrescida de 15 °C. Entretanto, a adição de biodiesel ao

diesel mineral não foi suficientemente desfavorável a ponto de tornara utilização das misturas inviáveis.

Observamos ainda, que o biodiesel produzido via rota etílica apresentou maior temperatura de PEFF que o biodiesel produzido por via metílica, isso acontece devido a diferença no tamanho da cadeia de ésteres formados, pois quanto maior for o tamanho da cadeia mais alto serão os valores destes parâmetros.

O caráter de saturação que compõem as cadeias de ésteres de biodiesel é outro parâmetro determinante do PEFF. Logo, o alto valor de entupimento à fluxo frio observado para o biodiesel metílico (4°C) e etílico (10°C) pode ser explicado pela presença de ácidos graxos saturados na composição do biodiesel, uma vez que as moléculas saturadas apresentam temperatura de solidificação (TF) superior aos apresentados pelas moléculas insaturadas. O óleo de chichá é fonte de ácidos graxos insaturados, mas contém em sua composição cerca de 21,1 % de ácidos graxos saturados em sua composição, conforme Tabela 4; assim sendo, as presenças de espécies saturadas contribuem para o aumento do ponto de entupimento.

Os valores experimentais do ponto de entupimento do biodiesel de chichá e suas misturas com diesel não foram encontrados anteriormente na literatura, mas estas informações são de grande importância para avaliar a aplicabilidade do combustível em regiões de clima frio.

Dados oriundos da literatura apontam grande variação dos valores atribuídos ao ponto de entupimento do diesel que deve está associado a complexidade da sua composição que variam significativamente em função da grande diversidade de componentes. Balen (2012), encontraram o ponto de entupimento numa faixa de -9 a 3 °C para diversas amostras de dieseis colhidos em diferentes refinarias. Essas grandes divergências de valores podem está relacionada com a composição, mais precisamente com o percentual de frações pesadas, as quais influenciam diretamente nos pontos inicial e final da curva de destilação, sendo desejável que o ponto final de destilação seja baixo suficiente para minimizar o conteúdo das frações pesadas no diesel. Nestas frações estão presentes as *n*-parafinas que são as responsáveis diretas pela cristalização a baixas temperaturas, pois as parafinas com alta massa molar apresentam tendência a nucleação e a formar cristais de cera suspensos na fase líquida. Esses cristais de cera se aglomeram entupindo os filtros de combustível, e impedindo o funcionamento do motor, assim causando a solidificação do combustível. Um baixo ponto inicial da destilação aumenta a dissolução das parafinas pesadas pelas frações mais leves, as quais melhoram as características em temperaturas frias. Estas condições operacionais variam

de uma refinaria para outra, acarretando em diferentes composições de diesel, até mesmo para o diesel de uma mesma refinaria (BALEN, 2012).

5.3.2 Modelagem empírica

Um modelo com correlações empíricas foi proposto para relacionar os dados experimentais obtidos a partir dos ensaios realizados para a viscosidade cinemática e massa específica das blends de biodiesel e diesel utilizando o software Matlab (R2011a). As curvas foram plotadas e foram analisadas as superfícies do modelo por meio de ajustes polinomiais, considerando os valores do coeficiente de determinação, R^2 .

5.3.2.1 Equações empíricas para prever a viscosidade cinemática

O comportamento da viscosidade cinemática em função de cada uma das variáveis (temperatura e composição da mistura) foi verificado utilizando polinômios quadráticos. Os dados referentes à viscosidade cinemática foram plotados em função da fração volumétrica do biodiesel nas misturas BX coletados nas Tabelas 6 e 7. As correlações dos modelos de misturas foram expressas através das Equações 26 e 27 que representam a dependência da viscosidade cinemática com a temperatura e a com fração volumétrica do biodiesel de chichá metílico e etílico, respectivamente. O modelo gerado não contém os valores de viscosidade cinemática para $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (313,15 K) porque estes foram usados para realizar a validação.

$$V_{M(T,B)} = 114,9 + 0,283B - 0,665T + 0,0001674B^2 - 0,0008226BT + 0,0009769T^2 \quad (26)$$

$$V_{E(T,B)} = 118,8 + 0,279B - 0,6891T + 0,0002032B^2 - 0,0008191BT + 0,001014T^2 \quad (27)$$

Onde, V_M e V_E representa a viscosidade cinemática (mm^2/s) do biodiesel metílico e etílico, respectivamente; B representa a blenda (%) e T , a temperatura (K).

Empregou-se um ajuste quadrático para as duas variáveis quanto a variação da viscosidade cinemática, obteve-se $R^2=0,9906$ para as misturas de biodiesel metílico e $R^2=0,9900$ para o biodiesel etílico. Alternativamente, foram testados ajustes com grau de polinômios superiores. Foram empregados ajustados por um polinômio de grau 3 para a temperatura e grau 2 para a composição que forneceu valores de $R^2=0,9989$ para as misturas de biodiesel metílico e $R^2=0,9985$ para o biodiesel etílico. Apesar do valor do R^2 da regressão

ter aumentado significativamente para o terceiro grau, não compensa o aumento do número de parâmetros do ajuste da superfície. Dessa forma, considerou-se a relação entre a temperatura e a viscosidade cinemática e a relação entre a composição e a viscosidade cinemática, quadráticas.

A Tabela 11 mostra os valores dos coeficientes do ajuste da curva e o coeficiente de determinação (R^2) para as amostras estudadas:

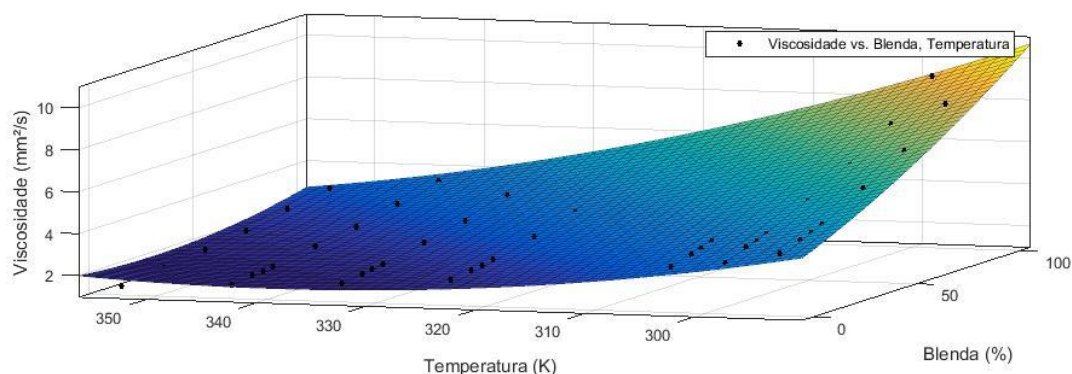
Tabela 11 - Parâmetros de ajuste da massa específica em função da temperatura e concentração de biodiesel e coeficiente de determinação.

Coeficientes	Blendas de biodiesel de chichám etílico	Blendas de biodiesel de chichá etílico
A	114,9	118,8
B	0,283	0,279
C	-0,665	-0,6891
D	0,0001674	0,0002032
E	-0,0008226	-0,0008191
F	0,0009769	0,001014
R²	0,9906	0,9900

Fonte: Autor (2017).

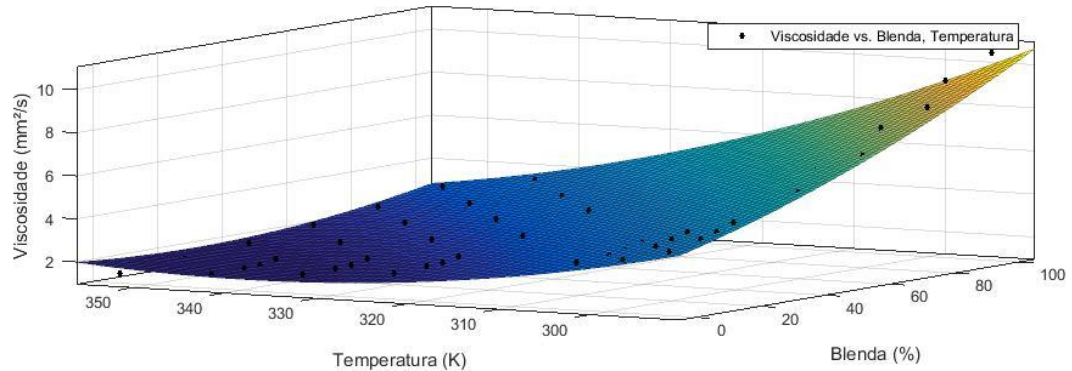
As Figuras 21 e 22 apresentam os ajustes de curvas da viscosidade cinemática em função da fração volumétrica do B100 presente na mistura para de B0, B10, B20, B40, B60 e B80 na faixa de temperatura de 20 a 80 °C.

Figura 21 - Ajuste de curva para a viscosidade cinemática das blendas de biodiesel de chichá/diesel pela rota metílica



Fonte: Autor (2017).

Figura 22 - Ajuste de curva para a viscosidade cinemática das blends de biodiesel de chichá/diesel pela rota etílica

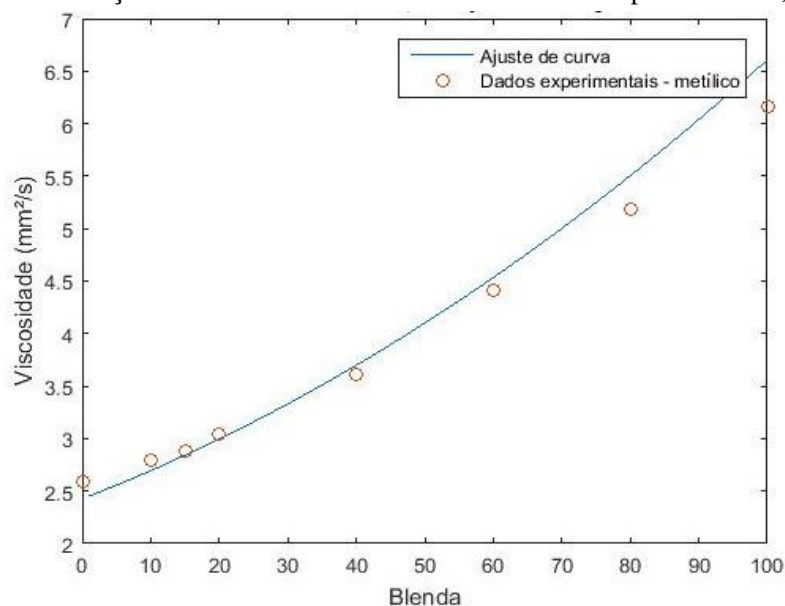


Fonte: Autor (2017).

A análise das Figuras 21 e 22 revelam que os dados experimentais mostraram acordo razoável com as tendências previstas, a viscosidade cinemática das misturas BX aumenta com a fração volumétrica do B100 e diminui com o aumento da temperatura.

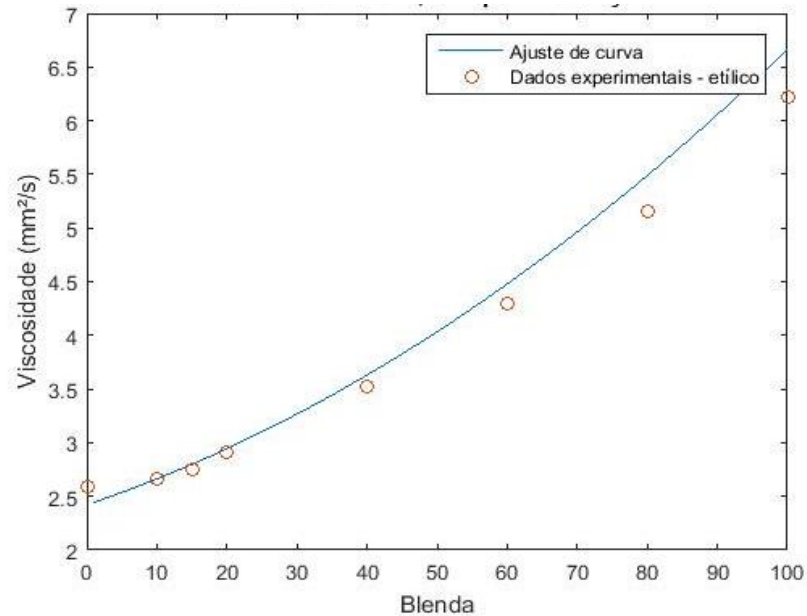
Para a validação do modelo foram utilizados os dados de massa específica das blends de biodiesel/diesel para a temperatura de 40 °C (313,15 K). O resultado do ajuste para validação está representado nas Figuras 23 e 24.

Figura 23 - Curva de ajuste para validação do modelo empírico da viscosidade cinemática em função da concentração das blends de biodiesel metílico/diesel para $T = 313,15$ K.



Fonte: Autor (2017).

Figura 24 - Curva de ajuste para validação do modelo empírico da viscosidade cinemática em função da concentração das blendas de biodiesel etílico/diesel para $T = 313,15 \text{ K}$.



Fonte: Autor (2017).

O erro médio quadrado associado as validações para o biodiesel de chichámetílico e etílico foi de 0,0571e 0,0643, respectivamente, sendo aceitável para o intervalo de viscosidade cinemática tomado 2,592 a 6,16815 para as blendas metílicas e de 2,592 a 6,22265 para as blendas etílicas, na temperatura de 40 °C.

5.3.2.2 Equações empíricas para prever a massa específica

O comportamento da massa específica em função de cada uma das variáveis (temperatura e composição da mistura) foi verificado utilizando polinômios de 1º grau. Os dados referentes à massa específica foram plotados em função da fração volumétrica do biodiesel nas misturas BX coletados nas Tabelas 8 e 9. As correlações dos modelos de misturas foram expressas através das Equações 28 e 29 que representam a dependência da massa específica com a temperatura e a com fração volumétrica do biodiesel de chichá metílico e etílico, respectivamente. O modelo gerado não contém os valores de massa específica para $T = 20^\circ\text{C}$ (293,15 K) porque foram usados para realizar a validação.

$$D_{M(B,T)} = 1033 + 0,5963.B - 0,6995.T \quad (28)$$

$$D_{E(B,T)} = 1040 + 0,5503.B - 0,7202.T \quad (29)$$

Onde, D_M e D_E representa a massa específica (kg/m^3) do biodiesel metílico e etílico, respectivamente; B representa a blenda (%) e T , a temperatura (K).

Os dados experimentais foram ajustados por um polinômio de primeiro grau, evidenciando que os modelos de mistura para a massa específica apresentaram configuração linear, tanto para concentração como para temperatura, não foram testados outros modelos não lineares uma vez que os dados experimentais se ajustaram satisfatoriamente o modelo linear criado. Dessa forma, considerou-se a relação entre massa específica e temperatura como sendo linear para os dois biodieseis de chichá.

A Tabela 12 mostra os valores dos coeficientes do ajuste da curva e o coeficiente de determinação (R^2) para as amostras estudadas:

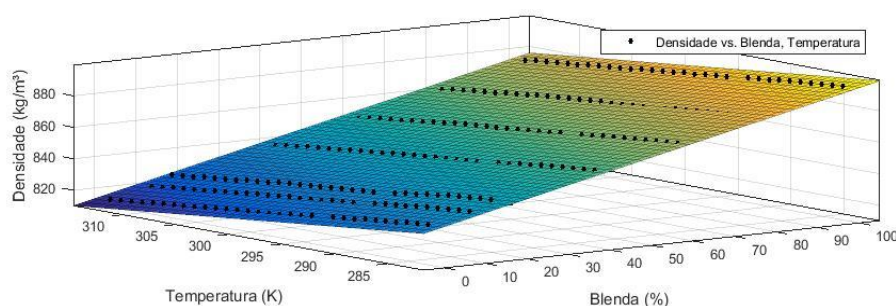
Tabela 12 - Parâmetros de ajuste da massa específica em função da temperatura e concentração de biodiesel e coeficiente de determinação

Coeficientes	Blendas de biodiesel de chichá metílico	Blendas de biodiesel de chichá etílico
A	1033	1040
B	0,5963	0,5503
C	-0,6995	-7,7202
R²	0,9941	0,9936

Fonte: Autor (2017).

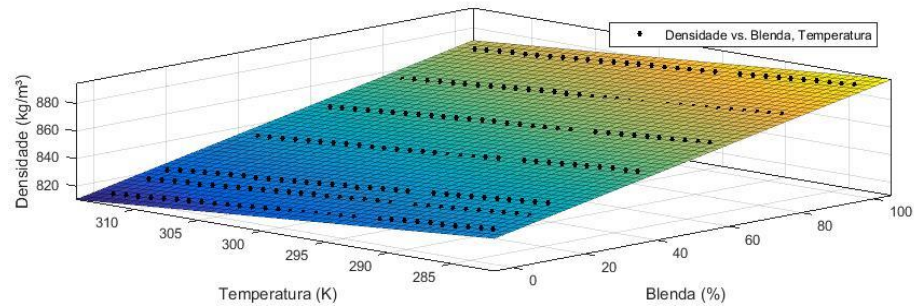
As Figuras 25 e 26 apresentam os ajustes de curvas da massa específica em função da fração volumétrica do B100 presente na mistura para de B0, B10, B20, B40, B60 e B80 na faixa de temperatura de 10 a 40 °C. É possível notar o comportamento linear sugerido pelos modelos de misturas que relaciona a blenda e a massa específica variando com a temperatura.

Figura 25 - Ajuste de curva para a massa específica das blendas de biodiesel de chichá/diesel pela rota metílica.



Fonte: Autor (2017).

Figura 26 - Ajuste de curva para amassa específica das blendas de biodiesel de chichá/diesel pela rota etílica.

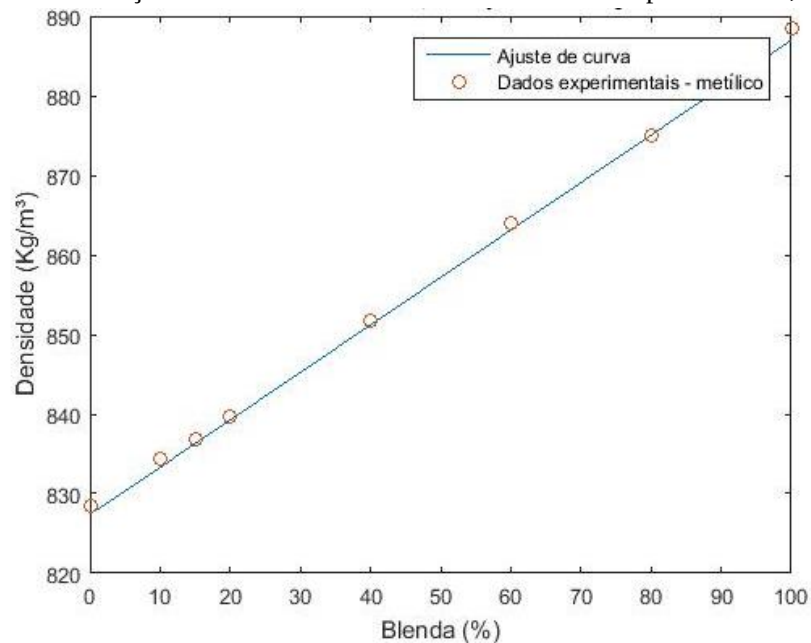


Fonte: Autor (2017).

A análise das Figuras 25 e 26 revelam que os dados experimentais mostraram acordo razoável com tendências previstas, a massa específica das misturas BX aumenta linearmente com a fração volumétrica do B100 e diminui com o aumento da temperatura.

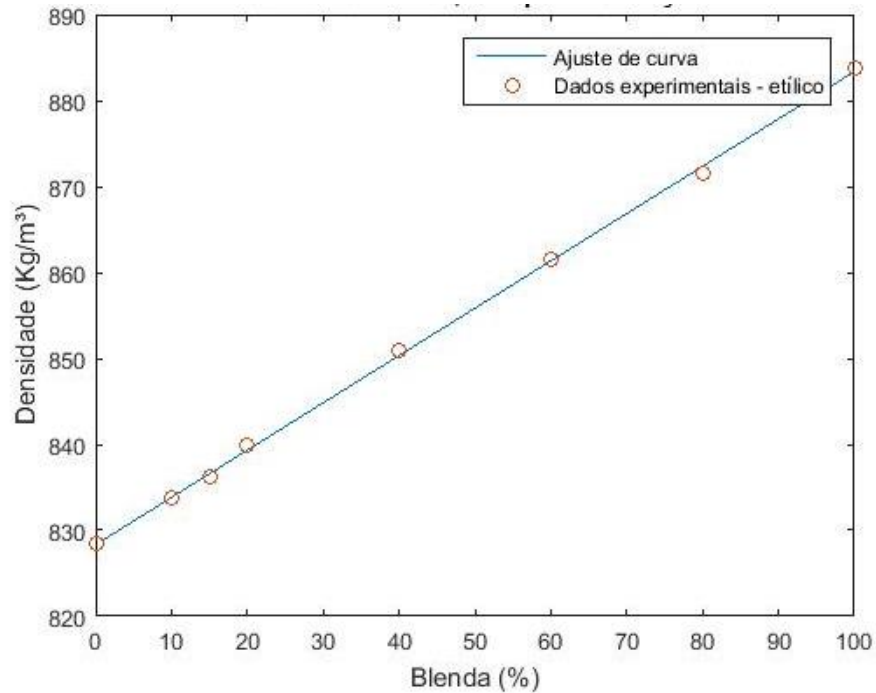
Para a validação do modelo foram utilizados os dados de massa específica das blendas de biodiesel/diesel para a temperatura de 20 °C (293,15 K). O resultado do ajuste para validação está representado nas Figuras 27 e 28.

Figura 27 - Curva de ajuste para validação do modelo empírico da massa específica em função da concentração das blendas de biodiesel Metílico/diesel para $T = 293,15$.



Fonte: Autor (2017).

Figura 28 - Curva de ajuste para validação do modelo empírico da massa específica em função da concentração das blendas de biodiesel etílico/diesel para T =293,15



Fonte: Autor (2017).

O erro médio quadrado associado as validações para o biodiesel de chichámetílico e etílico foi de 0,2503 e 0,4046 respectivamente, sendo aceitável para o intervalo de massa específica tomado 828,5 a 888,5 kg/m³ para as blendas metílicas e de 828,5 a 883,8 kg/m³ para as blendas etílicas, na temperatura de 20 °C.

5.3.3 Predição da massa específica das misturas de biodiesel/diesel pela Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson

A equação de Peng-Robinson foi utilizada na sua forma polinomial cúbica, explicitada em termos da massa específica (ρ), de acordo com a Equação 30:

$$[-\sigma\epsilon Pb^3 - RT\sigma\epsilon b^2 + ab]\rho^3 + [RT\sigma b - RT\epsilon b - a + \sigma Pb^2 - \epsilon Pb^2 + P\sigma\epsilon b^2]\rho^2 + [RT + Pb - P\sigma b + p\epsilon b] - P = 0 \quad (30)$$

As raízes do polinômio foram calculadas e dentre as raízes resultantes, foram eliminadas as raízes imaginárias e escolhida a menor que corresponde a massa específica do líquido.

A Equação de Peng-Robinson, para efeito de estimação de parâmetros por minimização de função objetivo, foi resolvida em ambiente Matlab, a rotina *fminsearch* foi adotada como ferramenta de minimização, tendo como função objetivo o desvio entre a massa específica medida e a estimada conforme Equação 31:

$$F_{objetivo} = \sum_i (\rho_c - \rho_e)^2 \quad (31)$$

Onde: ρ_c – Massa específica calculada com os parâmetros estimados; ρ_e – Massa específica molar medida experimentalmente e $F_{objetivo}$ – Função a ser minimizada, variando-se os parâmetros a serem estimados.

Os dados de entrada utilizados para o ajuste do modelo foram obtidos a partir dos ensaios de massa específica experimentais realizados anteriormente além, da temperatura da análise, massa molar, pressão, constantes da Equação de Peng-Robinson e as propriedades críticas: temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω). Os valores de ε e σ para a Equação de Peng-Robinson encontram-se na Tabela 1. Os parâmetros a e b são diferentes para cada substância e são função das suas propriedades críticas que foram calculados através das Equações 3 e 4. Assim, calculou-se a função objetivo através da Equação 31, que seria minimizada variando-se os parâmetros T_c , P_c e ω a partir de um valor inicial.

A Equação 32 foi utilizada para converter a massa específica medida no densímetro digital em dimensão de massa por volume para massa específica molar em unidades do Sistema Internacional (SI) e para isso precisou-se do cálculo da massa molar do biodiesel calculada anteriormente disponíveis na Tabela 5.

$$\rho \left(\frac{mol}{m^3} \right) = \frac{\rho_e \left(\frac{g}{cm^3} \right)}{MM \left(\frac{g}{mol} \right)} \times \frac{10^6 cm^3}{1 m^3} \quad (32)$$

O método de estimação de parâmetros depende fortemente de uma estimativa inicial adequada, vale ressaltar que o valor inicial dos parâmetros é fator importante para o sucesso da minimização, visto que o método utilizado pelo Matlab é para funções unimodais, ou seja, que têm apenas um mínimo. Assim, optou-se pela utilização de um método que fosse capaz de estimar os valores iniciais destes parâmetros.

Os dados de entrada para o biodiesel metílico do óleo de chichá (B100) foram determinados pelo método de contribuições de grupos de Constantinou e Gani com os valores das contribuições retirados das Tabelas C-2 e C-3 do livro “The Properties of Gases and Liquids”.

O método é baseado no conceito de contribuição de grupos de primeira e segunda ordem, a segunda ordem foi adicionada ao método para contornar problemas do modelo UNIFAC que não distingue moléculas com configuração especiais distintas como isômeros, estruturas de ressonância, etc. Uma vantagem desse método em relação aos outros até então propostos é a maior exatidão na predição de propriedades de componentes com várias funções orgânicas (POLING; PRAUSNITZ; O’CONNELL, 2004).

Neste trabalho, esse método foi utilizado para a predição das seguintes propriedades: temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c), volume crítico (V_c) e fator acêntrico (ω). As equações para o cálculo das propriedades são dadas a seguir:

$$T_c = 181,128 \cdot \ln[\sum_k N_k(T_{ck}) + w \sum_j M_j(T_{cj})] \quad (33)$$

$$P_c = [\sum_k N_k(P_{ck}) + w \sum_j M_j(P_{cj}) + 0,10022]^2 + 1,3705 \quad (34)$$

$$V_c = -0,00435 + [\sum_k N_k v_{ck} + W \sum_j M_j v_{cj}] \quad (35)$$

$$\omega = 0,4085 \cdot \{\ln[\sum_k N_k(\omega_k) + w \sum_j M_j(\omega_j)]\}^{1/0,5050} \quad (36)$$

Onde T_{bk} , T_{ck} , P_{ck} , V_{ck} e ω_k são as contribuições do grupo “k”, de primeira ordem e os parâmetros T_{bj} , T_{cj} , P_{cj} e ω_j são as contribuições do grupo “j”, de segunda ordem, para T_b , T_c , P_c , V_c e ω , respectivamente. Os termos N_k e N_j são o número de vezes que o grupo “k”, de primeira ordem, e o grupo “j”, de segunda ordem, aparecem na molécula. A variável W indica se grupos de segunda ordem serão levados em conta. Se W for igual a 1 os grupos de segunda ordem são considerados. Se W for igual a zero, apenas grupos de primeira ordem são levados em consideração.

Neste trabalho, para efeito de simplificação foi considerado apenas o modelo de primeira ordem e os grupos dos ácidos graxos mais representativos presentes no biodiesel de

chichá metílico, aqueles que apresentaram composição maior que 5 % conforme a Tabela 4. Os grupos utilizados neste trabalho estão dispostos na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros de primeira ordem do metodo de Canstantinou e Gani

Grupo k	N_k	N_k (tck)	N_k (pck)	N_k (vck)	N_k (wk)
CH₂	12	3,492	0,0106	0,0558	0,147
CH₃	1	1,6781	0,0199	0,075	0,296
HCOO	1	11,6057	0,0138	0,10565	0,76454
CH=CH	2	7,3691	0,017865	0,09541	0,22309

Fonte: Autor (2017).

Vale ressaltar que processo de identificação dos ésteres do biodiesel foi realizada somente com o biodiesel produzido via rota metílica pois, só para este havia os padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos com os quais foram comparados seus respectivos tempos de retenção. No entanto, as propriedades dos combustíveis aqui calculadas foram consideradas como estimativa inicial também para o biodiesel de chichá produzido por via etílica, uma vez, que os biodieseis partem de uma mesma fonte de triaglicerídeo e a transesterificação não altera os ácidos graxos presentes no óleo, como discutido anteriormente. Este método escolhido para a estimativa inicial do biodiesel é na verdade fruto de tentativas para buscar convergência do método.

Os dados de entrada para os parâmetros do diesel (B0) foram consultados na literatura específica, em razão da grande dificuldade em determinar sua composição. Para estimar as propriedades críticas e massa molar das misturas de biodiesel/diesel foram empregadas as regras de misturas, sendo o resultado destes valores as estimativas iniciais para a predição da massa específica. Na Tabela 14 constam os parâmetros calculados para as misturas BX, através das Equações 12, 15, 18 e 19:

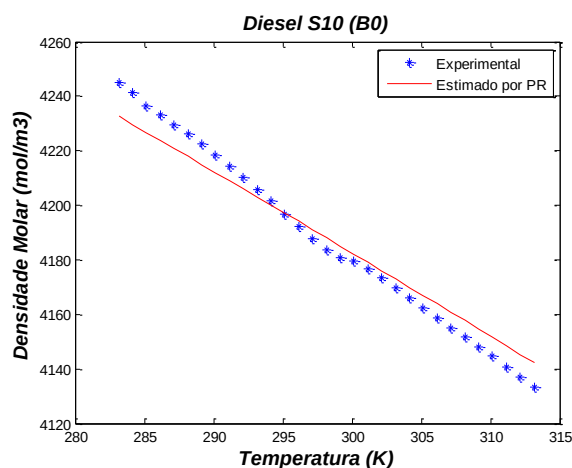
Tabela 14 - Propriedade críticas das blendas de biodiesel/diesel

Amostras	MM (g/mol)	T _{c,m} (K)	P _{c,m} (Pa)	V _{c,m} (m ³ /mol)	ω
B0	190	733,45	1540000	0,003959677	0,80650
B10	204,1101	735,8558	1521323	0,003737774	0,8147438
B15	207,0251	736,8421	1513666	0,003646798	0,8188657
B20	211,572	738,3806	1501722	0,003504891	0,8229876
B40	227,7205	743,8447	1459302	0,003000901	0,8394752
B60	245,834	749,9737	1411721	0,002435583	0,8559628
B80	266,512	756,9703	1357403	0,001790233	0,8724504
B100	291,082	765,29	1292814	0,001022848	0,8888938

Fonte: Autor (2017).

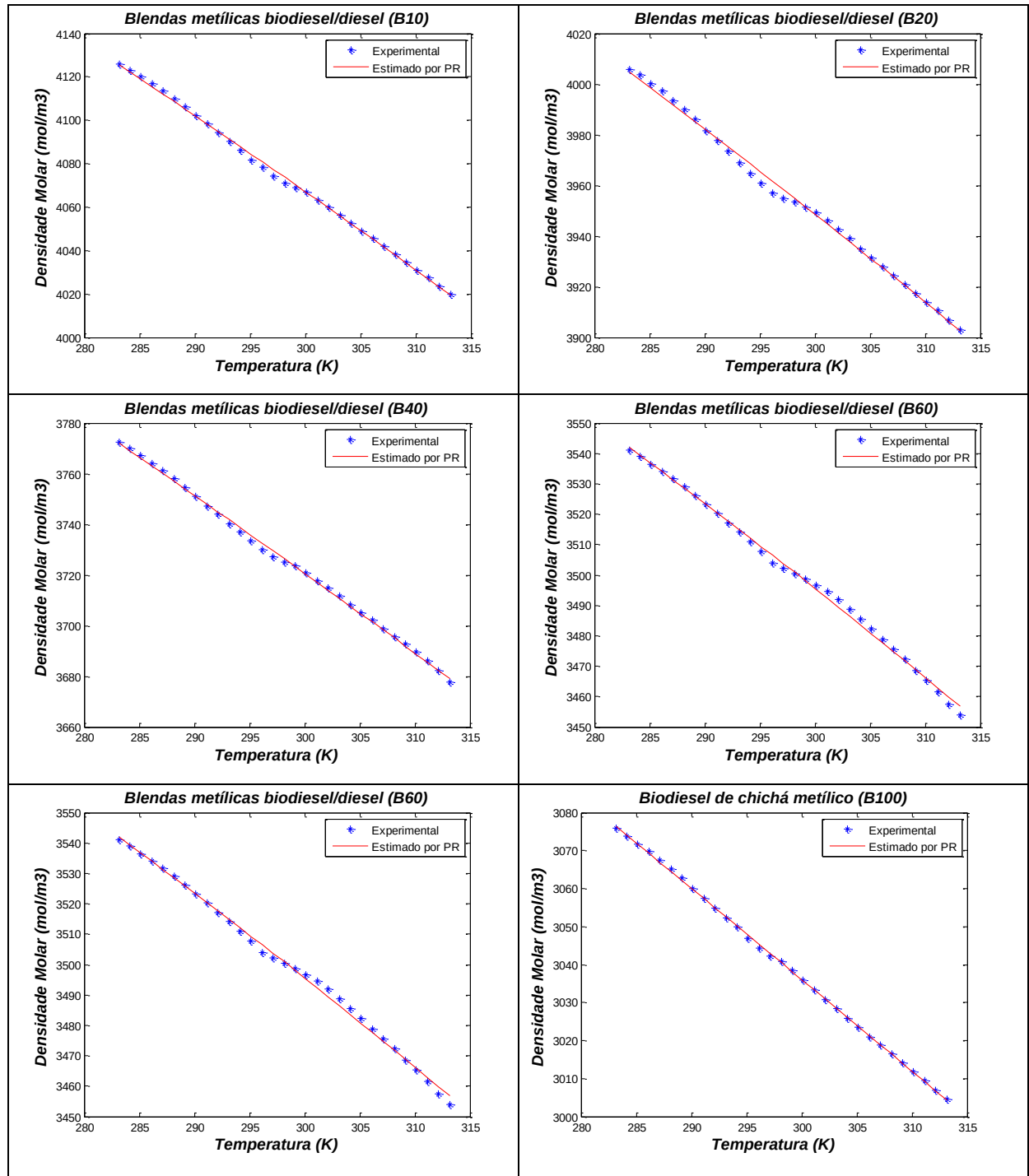
A análise da previsão da massa específica do diesel S10, biodiesel de chichá metílico e etílico e as misturas de biodiesel/diesel nas proporções 10, 20, 40, 60 e 80 % pela equação cúbica de Peng-Robinson foi realizada através de gráficos para cada amostra e mostram as massas específicas molares medidas experimentalmente e as massas específicas molares preditas pela equação para a faixa de temperatura estudada, conforme é mostrado nas Figuras 29 a 31:

Figura 29 - Dados experimentais e ajustes por PR para diesel S10



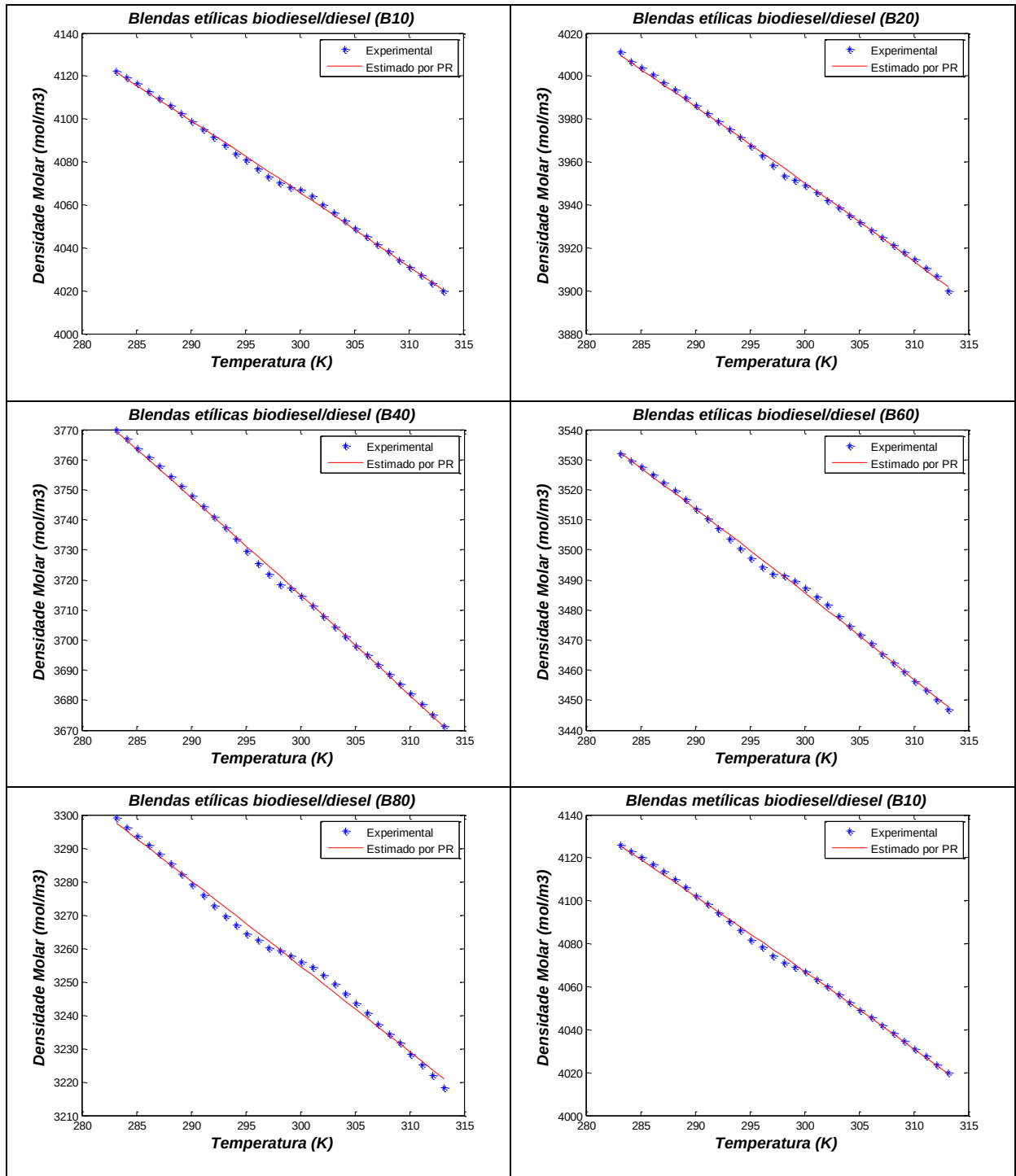
Fonte: Autor (2017).

Figura 30 - Dados experimentais e ajustes por PR para biodiesel e suas blends de chichá metílica



Fonte: Autor (2017).

Figura 31 - Dados experimentais e ajustes por PR para biodiesel e suas blends de chichá etílica



Fonte: Autor (2017).

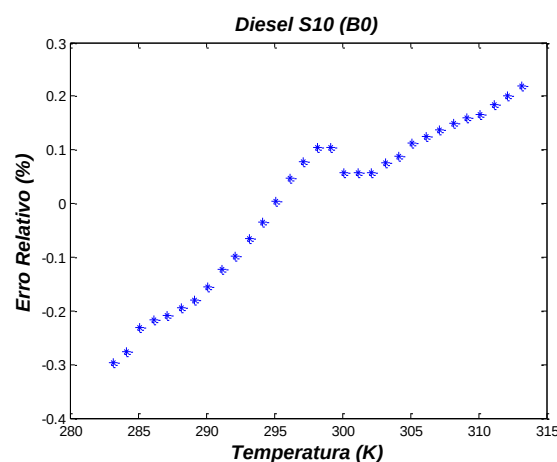
As Figuras 29 a 31 mostram a relação entre a massa específica estimada e a massa específica medida experimentalmente para todas as temperaturas das amostras de biodiesel e diesel estudadas. Através da análise destas figuras é possível confirmar que a predição da massa específica através da Equação de Peng-Robinson utilizando o método estimação de parâmetros por minimização da função objetivo é possível e satisfatória, embora que para o diesel S10 o ajuste realizado apresentou-se levemente afastado da massa específica medida experimentalmente, esse fato pode está associado a estimativa inicial dado as propriedades críticas e massa molar do diesel que foram consultados na literatura específica, enquanto que as estimativas iniciais dadas ao biodiesel e suas misturas foram calculadas por meio do método de contribuição de Constantinou e Gani, embora na estimada das misturas tenha sido considerado os valores teóricos dos parâmetros do diesel, as estimativas iniciais foram suficientes para garantir a convergência do método.

As Figuras 32 a 34 mostram os erros relativos percentuais em cada temperatura calculados pela Equação 37.

$$erro\ relativo\ (\%) = \frac{|\rho_{c,i} - \rho_{e,i}|}{\rho_{c,i}} \quad (37)$$

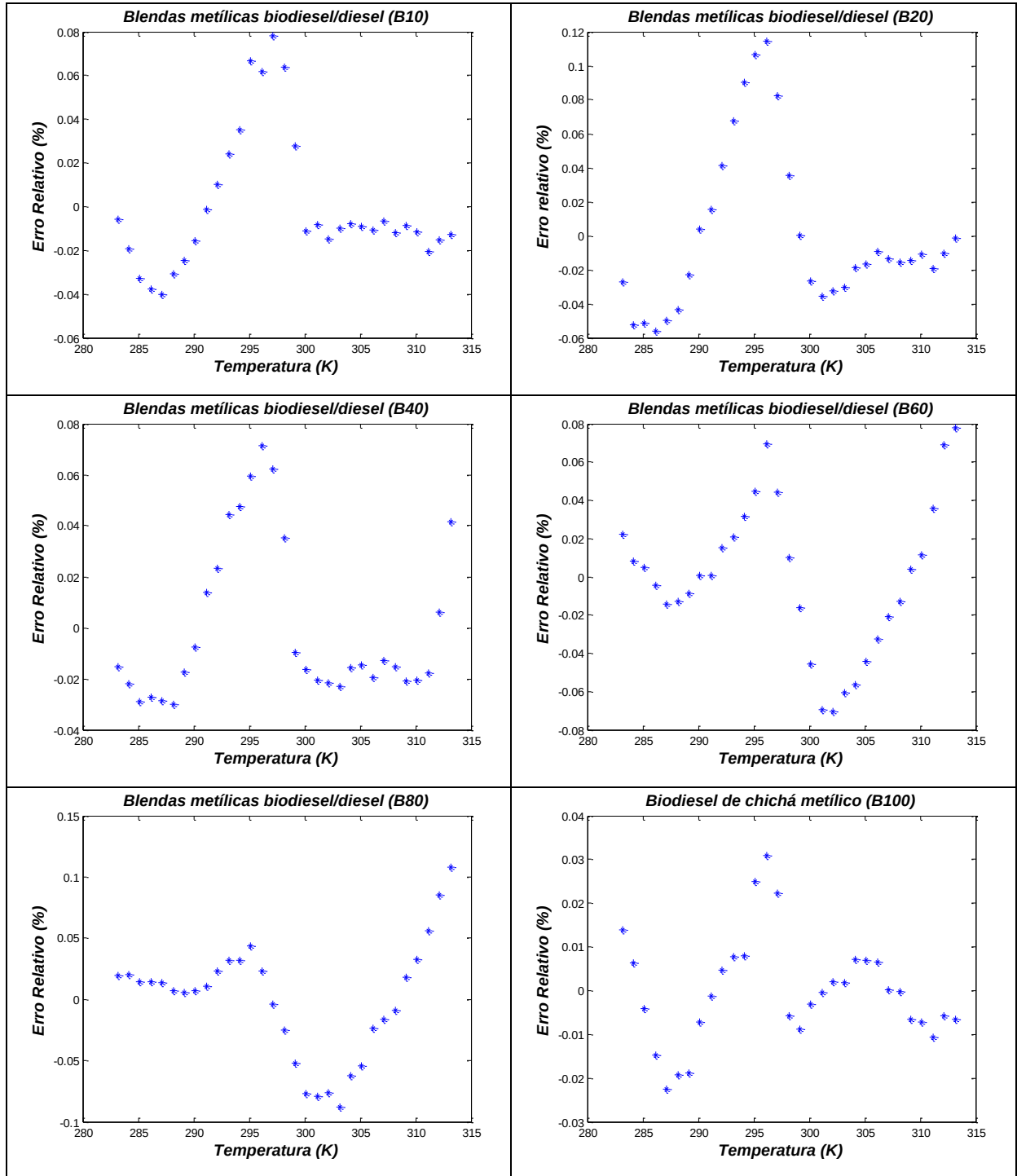
Onde: $\rho_{c,i}$ - Massa específica molar do biodiesel na calculada na temperatura i com os parâmetros estimados e $\rho_{e,i}$ - Massa específica molar da biodiesel medida experimentalmente percentuais na temperatura i.

Figura 32 – Erro relativo percentual dos ajustes por PR para diesel S10



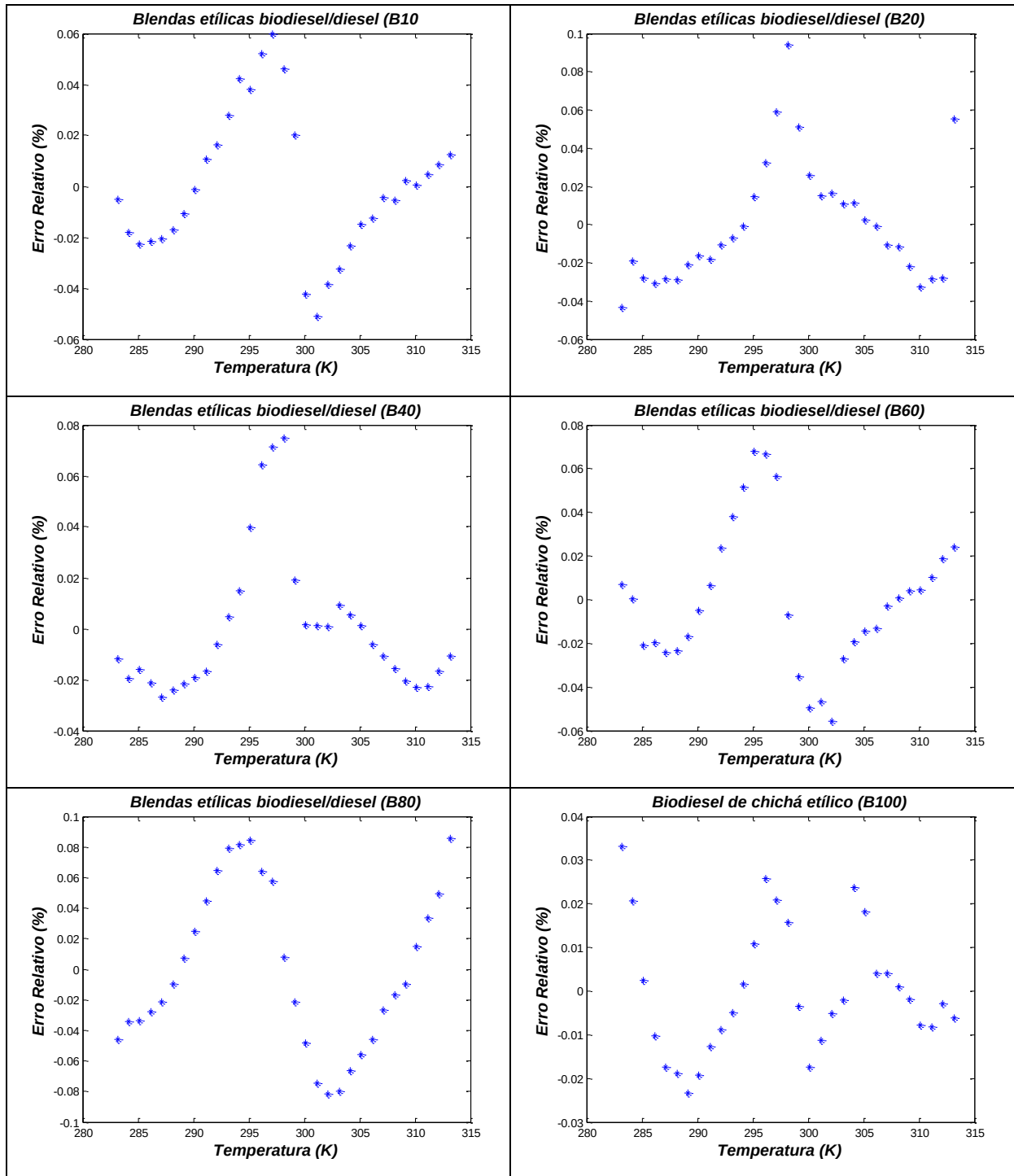
Fonte: Autor (2017).

Figura 33 – Erro Relativo percentual dos ajustes por PR para biodiesel e suas blends de chichá metílico



Fonte: Autor (2017).

Figura 34 – Erro relativo (%) dos ajustes por PR para biodiesel e suas blends de chichá etílico



Fonte: Autor (2017).

Podemos inferir das análises da Figura 32 a 34, referentes aos erros relativos, que em todas as amostras, os erros percentuais não foram superiores a 0,3 %. A amostra de diesel S10, como esperado, apresentou o maior valor para o erro em termo percentuais, de aproximadamente 0,25 %. Enquanto as misturas de biodiesel /diesel tiveram uma variação no erro de 0,07 a 0,13 %. As amostras de biodiesel (B100) metílico e etílicos apresentaram erros percentuais de 0,04 e 0,03 %; respectivamente. Os menores valores para os erros foram observados nos biodieseis puros provavelmente devido a estimava inicial que foram calculados pelos métodos de contribuição de grupo a partir dos dados experimentais, já discutido anteriormente. Após isso os erros calculados aumentaram, provavelmente, em razão da interferência dos parâmetros teóricos do diesel que passou a fazer parte da composição da amostra.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho abordamos o assunto sobre a produção de blendas de biodiesel de chichá (*Sterculia striata*) e diesel mineral, mas concretamente sobre a produção, avaliação e predição das propriedades físico-químicas das blendas produzidas com biodiesel metílicos e etílicos de chichá com diesel mineral. A partir dessa temática podemos elencar alguns subtemas de relevância para este trabalho, discutidos a seguir:

A análise da viabilidade técnica do óleo da semente de chichá na produção de biodiesel foi um dos nossos objetivos, os resultados das caracterizações físico-químicas do óleo e do biodiesel de chichá demonstraram que a oleaginosa apresenta um forte potencial como fonte de triglicerídeo para o processo convencional de produção de biodiesel, uma vez que apresentaram aspectos aceitáveis como teor de óleo, índice de acidez, índice de iodo, viscosidade cinemática e massa específica. Além disso, as análises cromatográficas revelaram que em uma única etapa e com pouco tempo reacional foi possível alcançar as especificações de qualidade quanto o teor de éster estabelecidos pela Resolução N° 45, de 25.08.2014 da ANP.

Outro subtema relevante, tratou dos ensaios experimentais de massa específica, viscosidade cinemática e ponto de entupimento das blendas de biodiesel metílico e etílico com diesel de petróleo. Realizou-se uma investigação do efeito da temperatura nas análises de viscosidade cinemática, massa específica e do ponto de entupimento para as misturas B0, B10, B15, B20, B40, B60, B80 e B100. Em geral, essas propriedades são afetadas pelo aumento do percentual de biodiesel na mistura biodiesel/diesel e pelo aumento da temperatura: quanto maior a temperatura menor será sua viscosidade cinemática e massa específica e quanto maior a fração de biodiesel maior sua massa específica e viscosidade cinemática. Para o ponto de entupimento observou-se o seguinte comportamento: quanto maior a porcentagem de biodiesel na mistura, maior a influência nas propriedades de fluxo das blendas de biodiesel/diesel e maior o seu valor. Além de outros fatores intrínsecos ao próprio óleo como comprimento da cadeia, insaturações, massa molar forças intermoleculares e polaridade que pode influenciar nestas propriedades. Para o biodiesel de chichá e suas misturas, a viscosidade cinemática está na faixa de $1,42\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ (B0) a $10,53\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ (B100M) e $10,59\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ (B100E) e a massa específica variou de $814,2\text{kg/m}^3$ (B0) a $895,4\text{kg/m}^3$ (B100M) e $890,6\text{kg/m}^3$ (B100E), os menores valores ocorreram em temperaturas

mais elevadas. Na análise de ponto de entupimento as variações foram de -11 °C (B0) a -4 °C (B100M) e 10 °C (B100E).

Por último, foram utilizados modelos empíricos com a utilização do software Matlab que descreveu o comportamento da viscosidade cinemática e da massa específica das amostras estudadas válidas para uma faixa de estudo com temperaturas de 20 a 80 °C para a viscosidade cinemática e de 10 a 40 °C para a massa específica, foram geradas equações quadráticas e lineares, respectivamente, para a viscosidade cinemática e massa específica. As massas específicas dos biodieles e suas misturas, foram ainda avaliadas para o entendimento do comportamento termodinâmico dos componentes da pseudo-mistura de biodiesel /diesel pela Equação de Estado de Peng-Robinson baseado no conceito de estimação de parâmetros e contribuição de grupos utilizando as propriedades críticas (T_c , P_c e V_c) que apresentaram ajuste satisfatórios com erros percentuais máximos de aproximadamente 0,3%.

A partir das análises realizadas, concluímos que o aumento do percentual do biodiesel na mistura diesel/biodiesel deve ser estudado detalhadamente, a fim de assegurar um funcionamento adequado do motor. A mistura biodiesel / diesel é uma mistura muito complexa, estão presentes no biodiesel compostos de ésteres, glicerídeos, pigmentos e antioxidantes e no diesel, compostos naftênicos, parafínicos e aromáticos, em diferentes proporções cuja interação pode afetar a mistura de diesel e biodiesel.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Tendo em vista que há poucos dados sobre o uso das equações cúbicas de estados (CEOS) aplicados a predição das propriedades fluidodinâmicas das misturas de biodieles/diesel disponíveis na literatura, as seguintes sugestões para uma possível continuação deste trabalho são:

1. Realizar um aprofundamento estatístico dos modelos empíricos propostos, através da construção da Tabela ANOVA e analisar, além do coeficiente de determinação (R^2) que mede o quanto a variável resposta é explicada pelo modelo, o quadrado médio dos resíduos. Esses parâmetros ajudam a determinar se a adição de um coeficiente para o modelo é suficiente para compensar a perda nos graus de liberdade pelo modelo.
2. Propor um novo modelo termodinâmico que contemple várias propriedades fluidodinâmicas de diferentes blends de biodiesel e diesel.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ALVAREZ, V.H.A. Modelagem do equilíbrio líquido-vapor em misturas contendo líquidos iônicos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2006.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel – diesel fuel blends. v. 33, p. 2623–2630, 2008.

ANP. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 28 abr. 2017.

BALEN., M. Aditivos melhoradores das propriedades de fluxo a frio em biodiesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2012.

BARRETO, M.L.G. et al. Otimização da reação de transesterificação do óleo de mamona. IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa, PB – 2010.

BENJUMEA, P.; AGUDELO, J. Basic properties of palm oil biodiesel – diesel blends. v. 87, p. 2069–2075, 2008.

BERGMANN, J.C. et al. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** , v. 21, p. 411–420, 2013.

BERTHEZENE, N. et al. Methane solubility in synthetic oil-based drilling muds. **Journal of Petroleum Science Engineering**, v. 23, p. 71-81, 1999.

BEZERRA, E. M. Estudo do control de poço considerado-se o comportamento de fases da mistura gás-líquido. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia do Petróleo) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2006.

CAIRES, A.R.L.; LIMA, V.S.; OLIVEIRA, S.L. Quantification of biodiesel content in diesel/biodiesel blends by fluorescence spectroscopy: Evaluation of the dependence on biodiesel feedstock. **Elsevier Renewable Energy**, v.46 , p. 137-140, 2012.

CARMO, F.R. Desenvolvimento de ambiente computacional para cálculos termodinâmicos de substâncias puras e misturas e modelagem de equilíbrio líquido-vapor a pressões baixas e moderadas utilizando equações de estado cúbicas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2009.

CAVALCANTE, R. M. Predição da massa específica de biodiesel proveniente de diferentes Matérias-primas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro- RJ, 2010.

CHAVES, M. H. et al. Caracterização química do óleo da amêndoa de *Sterculia striata* st. hil. et naud. **Quim. Nova**, v. 27, n. 3, p. 404–408, 2004.

CHVIDCHENKO, V. Estudo comparativo do desempenho das equações de estado CPA, SRK e PR na modelagem de interesse para a indústria do gás natural. Dissertação (Mestrado em Ciências da Tecnologia de Processo Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro- RJ, 2008.

CORACH, J.; SORICHETTI, P. A.; ROMANO, S. D. Permittivity of diesel fossil fuel and blends with biodiesel in the full range from 0 % to 100 %: Application to biodiesel content estimation. **Fuel**, v. 188, p. 367–373, 2017.

DAI, Y.; KAO, I.; CHEN, C. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Evaluating the optimum operating parameters of biodiesel production process from soybean oil using the Li_2TiO_3 catalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 70, p. 260–266, 2017.

DEMIRBAS, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy conversion and Management**, v. 44, p. 2093-2109, 2003.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V.S. Ardalla Scabio Biodiesel de soja — Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quím. Nova**, v. 28, p. 1678-7064, 2005.

FERELLA, F. et al. Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production. **Fuel**, v. 89, p. 36–42, 2010.

FERNANDES, F.A.N. PIZZO, M.P. MORAES JR, D. **Termodinâmica química**. 1. ed. 2006.

FERNANDES, D.D.S. et al. Determinations of biodiesel content in biodiesel/diesel blends using NIR and visible spectroscopy with variable selection. **Elsevier Talant**, v. 87, p. 30-34, 2011.

GONCA, G.; DOBRUCALI, E. Theoretical and experimental study on the performance of a diesel engine fueled with diesel e biodiesel blends. **Renewable Energy**, v. 93, p. 658–666, 2016.

GOMES FILHO, J.C. et al. Biodiesel production from *Sterculia striata* oil by ethyl transesterification method. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 767 - 772, 2015.

GÜLÜM, M.; BILGIN, A. Density , flash point and heating value variations of corn oil biodiesel – diesel fuel blends. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 456–464, 2015.

GÜLÜM, M.; BILGIN, A. Two-term power models for estimating kinematic viscosities of different biodiesel-diesel fuel blends. **Fuel Processing Technology**, v. 149, p. 121–130, 2016.

HANKINSON, R., THOMSON, G.: A New Correlation for Saturated Densities of Liquids and their Mixtures. **AIChE Journal**, v. 25, p. 653-663, 1979.

HANIS, S. et al. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2016.

JUNG, H.; KITTELSON, D. B.; ZACHARIAH, M. R. Characteristics of SME Biodiesel-Fueled Diesel Particle Emissions and the Kinetics of Oxidation. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, p. 4949-4955, 2006.

KOZAK, L. et al. The tandem analytical method of flow injection diode array spectrophotometry and flame atomic absorption spectrometry (FI-DAD (vic)- FAAS) in iron speciation studies using 1, 10-phenanthroline complexes. **Microchemical Journal**, 2013.

LEE, B. I.; KESLER, M. G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. **AIChE Journal**, v. 21, n. 3, p. 510–527, 1975.

LEI, T. et al. Performance and emission characteristics of a diesel engine running on optimized ethyl levulinate e biodiesel e diesel blends. **Energy**, v. 95, p. 29–40, 2016.

LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. 4 ed. Nova Odessa: **Instituto Plantarum**, 2002.

MENDONÇA, D. R. Emprego de catalisadores de estanho (IV) em reações de transesterificação: obtenção de biodiesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL, 2008.

MANGAS, M.B.P. et al. Characterization of biodiesel and bio-oil from *Sterculi astriata* (chicha) oil. **Industrial Crops and Products**, v36, p. 349–354, 2013.

MATTOS, R. A. Estudo da influência de aditivos naturais nos pontos de entupimento a frio, de turbidez e de fulgor de biodiesel e de misturas diesel-biodiesel. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2012.

MELO, M. A. R. Avaliação dos parâmetros de biodiesel e blends durante armazenamento. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2014.

MEJIA, J.D. SALGADO, N. ORREGO, C.E. Effect of blends of Diesel and Palm-Castor biodiesels on viscosity, cloud point and flash point. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 791– 797, 2013.

MENEZES, E. W. Produção de trabalho, geração de contaminantes e tratamentos pós-combustão em motores ciclo diesel. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2009.

NETO, D.B.G. Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões para sistemas de hidrocarbonetos assimétricos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2010.

NOGUEIRA, N. S. Análise Delphi e SWOT das Matérias-primas de Produção de Biodiesel: Soja, Mamona e Microalgas. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2010.

OLIVEIRA, F. J. S. et al. Generation, characterization and reuse of solid wastes from a biodiesel production plant. **Waste Management**, 2016.

OLIVEIRA, E. M. S. Estudo de produção e caracterização de biodiesel produzido por transesterificação com catalisadores: Tris-dodecilsulfato de Cério (III), Ce/HUSY E KF/MgO. 2012. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

PATEL, R. L.; SANKHAVARA, C. D. Biodiesel production from Karanja oil and its use in diesel engine : A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. April 2015, p. 0–1, 2016.

PAWLOWSKY, N. E.; NIXON, J. E.; SINNHUBER, R. O. Assay of cyclopropanoid lipids by nuclear magnetic resonance. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 49, n. 6, p. 387-392, 1972.

PARENTE, E. J.S. BIODIESEL: Uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza-CE, 2003.

PLA, J. A. Existe viabilidade econômica para o biodiesel no Brasil. **Indic. Econ. FEE**. v. 32, n. 4, p. 271-294, 2005.

PINHO, D. M. M. et al. Evaluating the use of EN 14078 for determination of biodiesel in diesel blends sold in the Brazilian market. **Fuel**, v. 136, p. 136–142, 2014.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel- Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras. **Rev. Virtual Quím**, v. 9, 2017.

- PRADHAN, S. et al. Synthesis of potassium glyceroxide catalyst for sustainable green fuel (biodiesel) production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, p. 266–272, 2017.
- PONTES, G. M. A. Equilíbrio de fases de sistemas CO₂/hidrocarboneto/água e altas pressões. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2002.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O’CONNELL, J. P. The Properties of Gases and Liquids. 5ª Edição. **McGraw-Hill**, New York, 2004
- PRIETO, N. M. C. T. et al. Correlation and prediction of biodiesel density for extended ranges of temperature and pressure. **Fuel**, v. 141, p. 23–38, 2015.
- RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química** v. 3 n. 5 p. 385-405, 2011.
- RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F. et al. Prediction of the density and viscosity in biodiesel blends at various temperatures. v. 90, p. 1751–1761, 2011.
- RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J. E.; JARAMILLO-JACOB, A. R. Predicting cetane number , kinematic viscosity , density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. v. 91, p. 102–111, 2012.
- ROY, M. M. et al. Emission analysis of a modern Tier 4 DI diesel engine fueled by biodiesel-diesel blends with a cold flow improver (Wintron Synergy) at multiple idling conditions. **Applied Energy**, v. 179, p. 45–54, 2016.
- SAEIDI, S. et al. A comparative study between Modified Data Envelopment Analysis and Response Surface Methodology for optimisation of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil. v. 136, 2016.
- SALLET, C. L.; ALVIM, A. M. Biocombustíveis: uma análise da evolução do biodiesel no Brasil. **Economia & Tecnologia** - Ano 07, Vol. 25 - Abril/Junho de 2011.
- SAXENA, P.; JAWALEB, S.; JOSHIPURAC, M.H. A review on prediction of properties of biodiesel and blends of biodiesel. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 395 – 402, 2013.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M.. Transesterification of vegetable oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 2004.
- SILVA, M. A. A. et al. A new spectrophotometric method for determination of biodiesel content in biodiesel / diesel blends. **Fuel**, v. 143, p. 16–20, 2015.

SOUZA, J.E. et al. A close dielectric spectroscopia analysis of diesel/biodiesel blends and potential dielectric approaches for biodiesel content assessment. **Elsevier Fuel**, v. 105, p. 705-710, 2013.

SHEHATA, M.S. Emissions, performance and cylinder pressure of diesel engine fuelled by biodiesel fuel, **Fuel**, v. 112, p. 513e522, 2012.

SPENCER, C. F.; DANNER, R. P. Prediction of bubble-point density of mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 18, n. 2, p. 230–234, 1973.

STAUDT, P. B. Nova equação cúbica de estado para a predição do equilíbrio líquido-vapor de misturas complexas envolvendo polímeros e óleos. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul), Porto Alegre – RS, 2010.

TANG, S. et al. Impacts of biodiesel blends on PM 2.5, particle number and size distribution, and elemental / organic carbon from nonroad diesel generators. **Fuel**, v. 172, p. 11–19, 2016.

TESFA, B. et al. Prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effects on fuel supply system in CI engines. **Renewable Energy**, v. 35, p. 2752 - 2760, 2010

TRAN, D.; CHANG, J.; LEE, D. Recent insights into continuous-flow biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification processes. **Applied Energy**, v. 185, p. 376–409, 2017.

VERMA, P.; DWIVEDI, G.; SHARMA, M. P. Comprehensive analysis on potential factors of ethanol in Karanja biodiesel production and its kinetic studies. **Fuel**, v. 188, p. 586–594, 2017.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1063–1071, 2016.

VULTOS, D. A. A. N. **Desenvolvimento Sustentável: A utilização do Biodiesel no Concelho do Seixal Daniel**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ecologia Humana e Problemas Sociais Contemporâneos) - Universidade Nova Lisboa. Lisboa, 2012.

WONG, D.S.H. SANDLER, S.I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. **AIChE J.**, v.38, n.5,p.671-680,1992.

ZHOU, D. et al. The Journal of Supercritical Fluids Continuous production of biodiesel from soybean flakes by extraction coupling with transesterification under supercritical conditions. **Original research article**. v. 120, p. 395–402, 2017.

APÊNDICE

TABELA A 1 - Dados experimentais das massa específicas (kg/m³) das blendas de biodiesel de chichá/diesel pela rota metílico

	Temp. (°C)	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
B100M	Média	895,4	894,8	894,2	893,6	893,0	892,3	891,6	890,8	890,0	889,3	888,5	887,8	887,0	886,2	885,6	885,2
	Desvio	0,2250	0,2000	0,1500	0,1000	0,0250	0,0000	0,0500	0,0500	0,1000	0,1000	0,0250	0,0250	0,0750	0,0250	0,0500	0,0000
B80M	Média	880,9	880,3	879,8	879,2	878,7	878,1	877,6	877,0	876,3	875,6	875,0	874,4	873,7	873,2	872,9	872,4
	Desvio	0,4500	0,3750	0,4000	0,3750	0,4000	0,3750	0,4000	0,3500	0,3250	0,2750	0,2000	0,2000	0,3000	0,3750	0,4000	0,3250
B60M	Média	870,5	870,0	869,4	868,8	868,2	867,6	866,9	866,1	865,4	864,6	863,9	863,1	862,3	861,4	861,0	860,6
	Desvio	0,0750	0,0500	0,0750	0,1500	0,1750	0,2000	0,2500	0,3000	0,3250	0,3250	0,3500	0,3750	0,4250	0,4250	0,5000	0,4500
B40M	Média	859,1	858,5	857,9	857,2	856,5	855,8	855,0	854,2	853,4	852,6	851,7	851,0	850,2	849,4	848,8	848,3
	Desvio	0,5000	0,3750	0,3000	0,2500	0,1750	0,2000	0,1500	0,1250	0,1500	0,1250	0,1000	0,1750	0,2250	0,2750	0,2000	0,3250
B20M	Média	847,5	847,1	846,4	845,7	845,0	844,2	843,3	842,4	841,6	840,7	839,8	838,9	838,0	837,2	836,8	836,5
	Desvio	0,1061	0,1414	0,0707	0,2121	0,2121	0,2121	0,1768	0,0000	0,0707	0,0354	0,0707	0,0707	0,1414	0,1768	0,1061	0,1414
B15M	Média	844,3	843,7	843,2	842,5	841,8	841,1	840,3	839,5	838,6	837,7	836,8	836,0	835,2	834,3	833,7	833,4
	Desvio	0,150	0,125	0,125	0,075	0,075	0,000	0,075	0,000	0,025	0,050	0,150	0,125	0,100	0,100	0,125	0,050
B10M	Média	841,6	841,0	840,4	839,8	839,1	838,3	837,6	836,8	836,0	835,2	834,3	833,5	832,6	831,9	831,0	830,4
	Desvio	0,1500	0,1750	0,1000	0,1500	0,0750	0,0500	0,0500	0,0250	0,0500	0,0500	0,0250	0,0250	0,1000	0,0750	0,1750	0,1250
B0	Média	836,3	835,6	834,6	833,9	833,3	832,6	831,9	831,1	830,2	829,4	828,6	827,7	826,8	825,9	825,0	824,2
	Desvio	0,2000	0,2500	0,0000	0,1000	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,1000	0,1000	0,2500	0,3000	0,4000	0,4500	0,4000	0,4000

Continuação da Tabela A1

	Temp. (°C)	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
B100M	Média	884,5	883,7	883,0	882,3	881,6	880,8	880,1	879,4	878,8	878,1	877,4	876,7	876,1	875,3	874,6
	Desvio	0,0750	0,1250	0,1500	0,1750	0,1750	0,1750	0,1250	0,1750	0,1250	0,1750	0,1250	0,1250	0,1000	0,1000	0,1000
B80M	Média	872,1	871,7	871,1	870,4	869,9	869,0	868,3	867,4	866,7	866,0	865,2	864,4	863,5	862,6	861,8
	Desvio	0,3000	0,4000	0,2000	0,3500	0,3750	0,3250	0,4250	0,3250	0,3250	0,4750	0,5000	0,4750	0,4750	0,4750	0,4250
B60M	Média	860,1	859,6	859,1	858,4	857,6	856,9	856,1	855,2	854,4	853,6	852,7	851,9	851,0	850,0	849,1
	Desvio	0,2750	0,3750	0,5750	0,5750	0,6250	0,6250	0,5500	0,5250	0,5000	0,4500	0,3750	0,3250	0,2250	0,1500	0,2750
B40M	Média	848,0	847,3	846,6	845,9	845,2	844,5	843,7	843,1	842,3	841,6	840,9	840,2	839,4	838,5	837,5
	Desvio	0,2500	0,1000	0,0750	0,0750	0,1250	0,1500	0,1750	0,3000	0,3250	0,3750	0,4500	0,5250	0,6250	0,7500	0,9250
B20M	Média	836,0	835,5	834,9	834,1	833,4	832,6	831,8	831,0	830,3	829,6	828,8	828,1	827,4	826,6	825,7
	Desvio	0,1768	0,1768	0,3889	0,3889	0,4596	0,4243	0,4950	0,3536	0,4243	0,4596	0,3182	0,4950	0,5303	0,4243	0,5303
B15M	Média	833,0	832,4	831,6	830,8	830,1	829,3	828,6	827,8	827,0	826,3	825,6	824,8	824,1	823,2	822,3
	Desvio	0,300	0,150	0,175	0,175	0,175	0,175	0,200	0,175	0,225	0,250	0,350	0,275	0,400	0,375	0,450
B10M	Média	830,0	829,6	828,9	828,2	827,4	826,7	825,9	825,2	824,4	823,7	823,0	822,2	821,6	820,8	820,0
	Desvio	0,1500	0,0500	0,0500	0,0750	0,1000	0,0500	0,0250	0,0000	0,0250	0,0250	0,1000	0,0750	0,1000	0,1000	0,1250
B0	Média	823,6	823,4	822,8	822,2	821,5	820,8	820,0	819,3	818,6	817,9	817,2	816,5	815,8	815,0	814,3
	Desvio	0,1000	0,1000	0,1000	0,2000	0,1500	0,1500	0,1500	0,1500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0000	0,0500	0,0000	0,0500

TABELA A 2 - Dados experimentais da massa específicas (kg/m³) das blendas de biodiesel de chichá/diesel pela rota etílico

	Temp.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
B100M	Média	890,6	890,0	889,5	888,9	888,2	887,5	886,9	886,1	885,3	884,6	883,8	883,1	882,3	881,4	880,7	880,1
	Desvio	0,4250	0,4750	0,4750	0,4250	0,4250	0,4250	0,5000	0,4500	0,4750	0,4750	0,4750	0,5000	0,5000	0,5000	0,2750	0,0500
B80M	Média	879,3	878,6	877,9	877,2	876,4	875,7	874,8	874,0	873,2	872,3	871,5	870,8	870,1	869,6	869,0	868,7
	Desvio	0,2250	0,2500	0,2750	0,3500	0,4250	0,4000	0,3750	0,4000	0,3500	0,3500	0,3500	0,4500	0,4000	0,4500	0,3250	0,4250
B60M	Média	868,5	867,9	867,4	866,7	866,1	865,4	864,7	863,9	863,2	862,3	861,5	860,7	859,9	859,2	858,6	858,5
	Desvio	0,7250	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
B40M	Média	858,4	857,7	857,0	856,3	855,6	854,9	854,1	853,4	852,6	851,8	851,0	850,2	849,2	848,3	847,5	846,7
	Desvio	0,0250	0,0250	0,0250	0,0500	0,0250	0,0250	0,0250	0,0250	0,0250	0,0000	0,0250	0,0500	0,0500	0,0500	0,2000	0,4750
B20M	Média	847,5	846,6	845,9	845,2	844,5	843,8	843,0	842,2	841,5	840,7	839,9	839,1	838,2	837,3	836,3	835,3
	Desvio	0,2000	0,3250	0,2750	0,3250	0,3750	0,3500	0,3000	0,3250	0,3000	0,3000	0,2750	0,3250	0,3000	0,3500	0,4250	0,0250
B15M	Média	843,6	843,0	842,5	841,9	841,2	840,5	839,7	838,9	838,1	837,2	836,3	835,4	834,5	833,7	833,0	832,6
	Desvio	0,225	0,175	0,150	0,150	0,225	0,100	0,075	0,050	0,050	0,000	0,025	0,000	0,050	0,100	0,375	0,300
B10M	Média	840,8	840,3	839,6	839,0	838,3	837,6	836,9	836,1	835,3	834,6	833,8	833,0	832,4	831,6	830,8	830,3
	Desvio	0,1000	0,0500	0,0250	0,0000	0,0250	0,0250	0,0500	0,0500	0,0250	0,0500	0,0250	0,0750	0,0750	0,0750	0,1250	0,1000
B0	Média	836,3	835,6	834,6	833,9	833,3	832,6	831,9	831,1	830,2	829,4	828,6	827,7	826,8	825,9	825,0	824,2
	Desvio	0,2000	0,2500	0,0000	0,1000	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,1000	0,1000	0,2500	0,3000	0,4000	0,4500	0,4000	0,4000

Continuação da Tabela A2

	Temp.	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
B100E	Média	879,5	878,9	878,1	877,4	876,6	875,7	875,0	874,4	873,7	873,0	872,3	871,6	870,9	870,1	869,4
	Desvio	0,0500	0,2000	0,1750	0,2000	0,2000	0,3500	0,3250	0,1250	0,1000	0,1000	0,1500	0,1250	0,1000	0,1250	0,1250
B80E	Média	868,3	867,9	867,4	866,8	866,1	865,3	864,5	863,7	862,9	862,1	861,4	860,5	859,6	858,8	857,8
	Desvio	0,4000	0,3500	0,4000	0,5250	0,5750	0,5750	0,5500	0,5250	0,4750	0,5000	0,5000	0,4000	0,4000	0,3750	0,3750
B60E	Média	858,0	857,5	856,7	856,1	855,2	854,4	853,6	852,9	852,1	851,4	850,6	849,9	849,1	848,3	847,5
	Desvio	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
B40E	Média	846,4	845,8	845,1	844,3	843,5	842,8	842,0	841,3	840,6	839,9	839,2	838,4	837,6	836,8	836,0
	Desvio	0,5500	0,5000	0,5500	0,5500	0,5250	0,5000	0,4750	0,4250	0,4000	0,3750	0,3500	0,2500	0,2250	0,2500	0,1750
B20E	Média	834,9	834,3	833,7	832,9	832,2	831,4	830,7	829,9	829,2	828,5	827,8	827,1	826,2	825,4	823,9
	Desvio	0,0750	0,2250	0,2500	0,2250	0,2000	0,1750	0,1750	0,1750	0,1750	0,1500	0,1000	0,0500	0,0250	0,0750	0,3550
B15E	Média	832,1	831,3	830,6	829,8	829,1	828,3	827,5	826,8	826,1	825,3	824,6	823,8	823,0	822,1	820,9
	Desvio	0,225	0,250	0,250	0,275	0,250	0,325	0,325	0,325	0,325	0,350	0,350	0,300	0,300	0,100	0,150
B10E	Média	829,8	829,6	829,0	828,2	827,4	826,7	825,9	825,2	824,4	823,7	822,9	822,2	821,5	820,7	820,0
	Desvio	0,0250	0,0000	0,0750	0,0250	0,0250	0,0000	0,0250	0,0000	0,0250	0,0250	0,0000	0,0500	0,0000	0,0000	0,0000
B0	Média	823,6	823,4	822,8	822,2	821,5	820,8	820,0	819,3	818,6	817,9	817,2	816,5	815,8	815,0	814,3
	Desvio	0,1000	0,1000	0,1000	0,2000	0,1500	0,1500	0,1500	0,1500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0000	0,0500	0,0000	0,0500

TABELA A 3 - Dados experimentais das viscosidades cinemáticas (mm²/s) das blendas de biodiesel de chichá/diesel pela rota metilico

	Temp. (°C)	20	25	30	40	50	60	70	80
B100M	Média	10,5381	9,1287	7,66665	6,16815	4,95315	4,0662	3,40605	2,91195
	Desvio	0,0162	0,0081	0,0121	0,0121	0,0121	0,0081	0,0040	0,0121
B80M	Média	8,56575	7,46415	6,62175	5,17995	4,1958	3,48705	2,9241	2,52315
	Desvio	0,0364	0,0364	0,0364	0,0040	0,0081	0,0040	0,0081	0,0121
B60M	Média	6,9498	6,1641	5,37435	4,4145	3,5316	2,9484	2,50695	2,1708
	Desvio	0,0162	0,0081	0,05265	0,0891	0,0000	0,0000	0,00405	0,0000
B40M	Média	5,7996	5,0868	4,4955	3,61665	3,01725	2,5353	2,1789	1,8873
	Desvio	0,0324	0,0162	0,0162	0,02835	0,02025	0,0000	0,0162	0,0081
B20M	Média	4,71015	4,1796	3,7341	3,04155	2,53935	2,15055	1,863	1,62405
	Desvio	0,005728	0,0000	0,011455	0,005728	0,017183	0,005728	0,0000	0,005728
B15M	Média	4,46715	3,9852	3,51945	2,88765	2,4219	2,0574	1,79415	1,57545
	Desvio	0,02025	0,0162	0,01215	0,01215	0,0081	0,0000	0,00405	0,00405
B10M	Média	4,2687	3,8151	3,41415	2,79045	2,3409	1,99665	1,7415	1,5228
	Desvio	0,0000	0,0081	0,00405	0,00405	0,0081	0,00405	0,0081	0,0000
B0	Média	3,9366	3,402	3,159	2,592	2,187	1,8711	1,6281	1,4256
	Desvio	0,0000	0,0000	0,0162	0,0000	0,0000	0,0081	0,0081	0,0000

TABELA A 4 - Dados experimentais das viscosidades cinemáticas (mm²/s) das blendas de biodiesel de chichá/diesel pela rota etílico

	Temp. (°C)	20	25	30	40	50	60	70	80
B100E	Média	10,5938	9,172975	7,699825	6,210575	4,96685	4,08135	3,417225	2,918125
	Desvio	0,00805	0,012075	0,012075	0,012075	0,00805	0,00805	0,004025	0,012075
B80E	Média	8,5813	7,49455	6,508425	5,152	4,157825	3,449425	2,893975	2,483425
	Desvio	0,0161	0,00805	0,012075	0,0322	0,012075	0,020125	0,012075	0,004025
B60E	Média	6,854575	6,06165	5,349225	4,2987	3,5581	2,92215	2,4794	2,145325
	Desvio	0,012075	0,00805	0,052325	0,00805	3,14E-16	0,0161	0,0161	0,004025
B40E	Média	5,655125	4,95075	4,367125	3,51785	2,902025	2,4472	2,10105	1,807225
	Desvio	0,020125	0,0000	0,012075	0,0000	0,004025	3,14E-16	0,00805	0,020125
B20E	Média	4,769625	4,230275	3,56615	2,910075	2,42305	2,0608	1,82505	1,557675
	Desvio	0,05123	0,017077	0,011384	0,005692	0,0000	0,0000	0,053669	0,005692
B15E	Média	4,479825	3,9928	3,352825	2,7531	2,3184	1,952125	1,694525	1,485225
	Desvio	0,004025	0,0000	0,036225	0,02415	0,00805	0,004025	0,004025	0,004025
B10E	Média	4,254425	3,7996	3,240125	2,66455	2,22985	1,8998	1,65025	1,449
	Desvio	0,012075	0,0161	0,012075	0,00805	0,0000	0,0000	0,00805	0,0000
B0	Média	3,9366	3,402	3,159	2,592	2,187	1,8711	1,6281	1,4256
	Desvio	0,0000	0,0000	0,0162	0,0000	0,0000	0,0081	0,0081	0,0000