

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MONIQUE CARLA SOUZA DE LIMA

BIODIESEL DE ÓLEO DE DENDÊ: PRODUÇÃO, REOLOGIA, MELHORAMENTO DAS
PROPRIEDADES DE ESCOAMENTO A FRIO E ESTABILIDADE OXIDATIVA

RECIFE

2017

MONIQUE CARLA SOUZA DE LIMA

**BIODIESEL DE ÓLEO DE DENDÊ: PRODUÇÃO, REOLOGIA, MELHORAMENTO
DAS PROPRIEDADES DE ESCOAMENTO A FRIO E ESTABILIDADE OXIDATIVA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Processos químicos industriais

Orientadores: Prof^a. Dra. Sandra Maria Sarmiento

Coorientador: Prof^a Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Recife
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

- L732b Lima, Monique Carla Souza de.
 Biodiesel de óleo de dendê: produção, reologia, melhoramento das propriedades de escoamento a frio e estabilidade oxidativa / Monique Carla Souza de Lima. – 2017.
 130 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientadora: Profa. Dra. Sandra Maria Sarmento.
 Coorientadora: Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.
 Inclui Referências.
1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Bicomponente. 4. Cádmio. 5. Fenol. 6. Resíduo agroindustrial. I. Sarmento, Sandra Maria. (Orientadora). II. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-372

MONIQUE CARLA SOUZA DE LIMA

**BIODIESEL DE ÓLEO DE DENDÊ: PRODUÇÃO, REOLOGIA, MELHORAMENTO
DAS PROPRIEDADES DE ESCOAMENTO A FRIO E ESTABILIDADE OXIDATIVA**

Dissertação de Mestrado ou Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 11 de Agosto de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Sandra Maria Sarmiento – UFPE/DEQ

Prof. Dr. Yêda Medeiros Bastos – UFPE/DEQ

Prof. Dr. Mohand Benachour – UFPE/DEQ

Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho - UFPE/DEQ

Prof.Dr. Luiz Antônio Cavalcanti Pimentel - IFBA/Departamento de combustíveis

Recife
2017

RESUMO

A crescente demanda energética mundial, associado a perspectiva de desabastecimento de combustíveis de origem fóssil e a necessidade de uma maior atenção com questões ambientais, provocaram o rápido avanço em pesquisas que visam o desenvolvimento de tecnologias limpas, assim como, a busca por combustíveis alternativos provindos de fontes renováveis como o biodiesel. Um dos problemas associados ao biodiesel é o custo de sua produção, portanto, a busca por biomassas de baixo custo é imprescindível. O dendê é a cultura que apresenta maior produtividade por hectare e baixo custo de produção do óleo desta biomassa. O óleo de dendê apresenta elevada estabilidade oxidativa quando comparada com óleos de outras oleaginosas e gorduras devido ao seu significativo teor de ácidos graxos saturados, além de possuir elevados valores de propriedades de escoamento a frio. O presente trabalho produziu biodiesel de dendê através do processo de pré-tratamento (filtração, degomagem e esterificação) e transesterificação. Foi investigado o melhoramento do ponto de fluidez e estabilidade oxidativa do combustível em estudo, além de avaliar a reologia e modelos preditivos de massa específica e viscosidade cinemática. Para o melhoramento do ponto de fluidez utilizou-se a técnica de fracionamento com dois tipos de tensoativo (dodecil sulfato de sódio e *tween* 80), sendo observado nenhuma influência sobre essa propriedade. Além da técnica de fracionamento com tensoativo, foi verificada a influência de misturas BX (B7, B10, B20, B30, B40 e B50), com isso o ponto de fluidez do biodiesel teve uma redução significativa. Em relação a estabilidade oxidativa no presente trabalho foi obtido um aumento sutil com o antioxidante natural de óleo de tomilho e uma diminuição significativa com o óleo de alecrim. O Hidroxitolueno butilado (BHT) obteve melhor performance quanto ao aumento da estabilidade do oxidativa do biodiesel em estudo. Considerando que a reologia tem sido recentemente usada como uma ferramenta para medir a viscosidade de diferentes tipos de biodiesel e suas misturas BX objetivando verificar o efeito dessas propriedades sobre a viscosidade do combustível, foi investigado no presente trabalho a reologia do biodiesel de óleo de dendê, bem como suas misturas BX, em temperaturas que variaram de -1°C a 80°C. Os modelos reológicos de Ostwald-de-Waele e de Herschel-Bulkley foram testados para os combustíveis em estudo, sendo o modelo de Ostwald melhor para o biodiesel de óleo de dendê e o de Herschel-Bulkley para os demais. Os modelos de Liew e de Andrade foram utilizados para previsão da massa específica e viscosidade cinemática do biodiesel de dendê e suas misturas BX, os dois modelos adequaram-se bem apenas para as misturas BX.

Palavras-chave: Biodiesel. Óleo de dendê. Ponto de fluidez. Estabilidade oxidativa. Reologia. Modelos preditivos.

ABSTRACT

The growing worldwide demand for energy, along with the perspective of lack of fossil fuels and the need to give more attention to environmental aspects, provoked fast advances in research works that involve the development of clean technologies, as well as the seek for alternative fuels obtained from renewable resources, such as biodiesel. One of the drawbacks associated to biodiesel is its production cost; thus, the seek for low-cost biomass is indispensable. Oil palm (*Elaeis guineensis*) is the crop that presents the highest productivity per hectare and low cost production of oil from this biomass. Palm oil presents high oxidative stability when compared to oils from other oleaginous seeds or fats, due to its considerable content of saturated fatty acids, apart from having high values of cold flow properties. In this work produced palm biodiesel from process of pretreatment (filtration, degumming and esterification). This work investigated improvements in pour point and oxidative stability, and also the evaluation of rheology and models to predict specific mass and kinetic viscosity of biodiesel from palm oil. To improve the pour point, the fractionation technique was applied with two kinds of surfactants (sodium lauryl sulfate and tween 80), but no influence on this property was observed. Besides the fractionation technique with surfactant, the influence of BX mixtures (B7, B10, B20, B30, B40 and B50) was verified, which made the pour point of biodiesel significantly reduced. Concerning the oxidative stability, in the present work a subtle increase was obtained with the natural antioxidant from thyme oil and a significant decrease with rosemary oil. The butylated hydroxytoluene BHT showed the best performance with relation to the increase of oxidative stability of the biodiesel under study. Considering that rheology has been recently used as a tool to measure the viscosity of different kinds of biodiesel and their blends aiming to verify the effect of these properties on the viscosity of the fuel, in the present work, the rheology of palm oil biodiesel was investigated, as well as its mixtures BX, in temperatures ranging from -1 °C to 80 °C. The rheological models of Ostwald-de-Waele and Herschel-Bulkley were tested for the fuels under study, being the Ostwald model better for the palm oil biodiesel and the Herschel-Bulkley better for the other ones. The models of Liew and Andrade were utilized to predict specific mass and kinetic viscosity of palm oil biodiesel and its mixtures BX, both of the models were fit only for the mixtures BX.

Keywords: Biodiesel. Palm oil. Pour point. Oxidative stability. Rheology. Predictive models.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Fruto do dendzeiro.....	21
Figura 2	Produção de óleo de dendê em diferentes países.....	22
Figura 3	Produção anual de óleo de dendê no Brasil.....	22
Figura 4	Produção de óleo por hectare.....	23
Figura 5	Fluxograma de pré-tratamento do óleo para obtenção de combustível.....	25
Figura 6	Etapas da reação de transesterificação para produção de biodiesel.....	26
Figura 7	Reação de esterificação.....	27
Figura 8	Produção de biodiesel no Brasil de 2005 a 2015.....	32
Figura 9	Força de cisalhamento aplicada sobre um fluido.....	34
Figura 10	a) Curva de fluxo de um líquido Newtoniano; b) Curva de viscosidade...	35
Figura 11	Classificação reológica dos fluidos segundo Brodkey 1967.....	36
Figura 12	Dispersão parada em um tubo.....	37
Figura 13	Líquido escoando no sentido das setas.....	38
Figura 14	Fluido pseudoplástico: a) Curva de fluxo (Adaptado de Steef, 1996); b) Curva de viscosidade.....	39
Figura 15	Curva de fluxo de fluidos Newtoniano independentes do tempo.....	40
Figura 16	Curva de fluxo características de fluidos dependentes do tempo.....	41
Figura 17	Influência da viscosidade no sistema de injeção.....	46
Figura 18	Molécula de Lauril Sulfato de Sódio.....	53
Figura 19	Molécula de Tween 80.....	53
Figura 20	Mecanismo que ocorre com o fracionamento com tensoativo: a) em um único cristal; b) em um aglomerado de cristais.....	54
Figura 21	Esquema geral da auto-oxidação de ácidos graxos poliinsaturados ($R\bullet$ = radical livre, RH = ácido graxo insaturado, $ROO\bullet$ = radical peróxido,	56

	ROOH = hidroperóxido) Fonte: Ramalho e Jorge, 2006.....	
Figura 22	Reação Diels Alder.....	57
Figura 23	Estrutura química do α -Tocoferol e do ácido cítrico.....	59
Figura 24	Estrutura química do timol e carvacrol.....	60
Figura 25	Principais componentes responsáveis pela atividade antioxidante do óleo essencial de Alecrim.....	60
Figura 26	Estruturas químicas do BHT, BHA, PG e TBHQ.....	61
Figura 27	a) Reator -Produção de biodiesel; b) Óleo de dendê esterificado.....	64
Figura 28	Biodiesel e glicerina do óleo de dendê.....	65
Figura 29	a) Reometro, b) Porta amostra e Spindle double gap.	69
Figura 30	Reologia do B100-De: a) Curva de fluxo; b)Curva de viscosidade.....	78
Figura 31	Reologia do B7-De: a) Curva de fluxo; b)Curva de viscosidade.....	78
Figura 32	Reologia do B10-De: a) Curva de fluxo; b)Curva de viscosidade.....	79
Figura 33	Reologia do B20-De: a) Curva de fluxo; b)Curva de viscosidade.....	79
Figura 34	Reologia do B30-De: a) Curva de fluxo; b)Curva de viscosidade.....	80
Figura 35	Reologia do B40-De: a) Curva de fluxo; b)Curva de viscosidade.....	80
Figura 36	Reologia do B50-De: a) Curva de fluxo; b)Curva de viscosidade.....	81
Figura 37	Modelo de Ostwald-de-Waele para o B100-De: a)Tensão de cisalhamento; b)Viscosidade aparente.....	86
Figura 38	Modelo de Herschel-Bulkley para mistura B7: a) Tensão de cisalhamento; b)Viscosidade aparente.....	87
Figura 39	Modelo de Ostwald-de-Waele para o B7: a)Tensão de cisalhamento; b)Viscosidade aparente.....	87
Figura 40	Modelo de Herschel-Bulkley para mistura B10: a) Tensão de cisalhamento; b)Viscosidade aparente.....	88
Figura 41	Modelo de Ostwald-de-Waele para mistura B10: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente.....	88
Figura 42	Modelo de Herschel-Bulkley para mistura B20: a) Tensão de	89

	cisalhamento; b)Viscosidade aparente.....	
Figura 43	Modelo de Ostwald-de-Waele para mistura B20: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente.....	89
Figura 44	Modelo de Herschel-Bulkley para mistura B30: a) Tensão de cisalhamento; b)Viscosidade aparente.....	90
Figura 45	Modelo de Ostwald-de-Waele para mistura B30: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente.....	90
Figura 46	Modelo de Herschel-Bulkley para mistura B40: a) Tensão de cisalhamento; b)Viscosidade aparente.....	91
Figura 47	Modelo de Ostwald-de-Waele para mistura B40: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente.....	91
Figura 48	Modelo de Herschel-Bulkley para mistura B50: a) Tensão de cisalhamento; b)Viscosidade aparente.....	92
Figura 49	Modelo de Ostwald-de-Waele para mistura B50: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente.....	92
Figura 50	Viscosidade aparente em função da temperatura: a) B100-De; B) misturas B7, B10, B20, B30, B40 e B50.....	94
Figura 51	Massa específica do B100-De em função da temperatura.....	95
Figura 52	Massa específica das misturas BX em função da temperatura.....	96
Figura 53	Análise de resíduo para o B100-De com o modelo de Liew.....	97
Figura 54	Análise de resíduo da mistura B7 com o modelo de Liew.....	97
Figura 55	Análise de resíduo da mistura B10 com o modelo de Liew.....	98
Figura 56	Análise de resíduo da mistura B20 com o modelo de Liew.....	98
Figura 57	Análise de resíduo da mistura B30 com o modelo de Liew.....	99
Figura 58	Análise de resíduo da mistura B40 com o modelo de Liew.....	99
Figura 59	Análise de resíduo da mistura B50 com o modelo de Liew.....	100
Figura 60	Viscosidade do biodiesel de dendê em função da temperatura.....	101
Figura 61	Viscosidade das misturas BX do B100-De.....	102
Figura 62	Análise de resíduo para o B100-De com o modelo de Andrade.....	104

Figura 63	Análise de resíduo para B7 com o modelo de Andrade.....	104
Figura 64	Análise de resíduo para B20 com o modelo de Andrade.....	105
Figura 65	Análise de resíduo para B30 com o modelo de Andrade.....	105
Figura 66	Análise de resíduo para B50 com o modelo de Andrade.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição média em ácidos graxos do óleo de dendê.....	21
Tabela 2 – Propriedades do biodiesel de dendê e do diesel.....	23
Tabela 3 – Especificação do biodiesel.....	30
Tabela 4 – Distribuição da utilização de biomassas por região.....	32
Tabela 5 –Coeficientes do Modelo de Liew para a massa específica para o Biodiesel de dendê, suas Misturas com o diesel (B5 e B20) e óleo diesel.....	44
Tabela 6 – Propriedades de escoamento a frio do diesel, biodiesel de soja, de algodão, dendê e de sebo de boi.....	50
Tabela 7 – Propriedades físico-químicas do B100-Sb, B100-S e diesel.....	51
Tabela 8 - Rendimento global para obtenção do B100-DE	71
Tabela 9 –Caracterização físico-química do óleo de dendê.....	72
Tabela 10 – Composição em ácidos graxos do óleo de dendê.....	73
Tabela 11 – Caracterização físico-química do biodiesel de óleo de dendê.....	73
Tabela 12 – Composição em ácidos graxos do biodiesel do óleo de dendê (%)......	74
Tabela 13 – Estabilidade oxidativa do B100-De puro e com antioxidantes.....	75
Tabela 14 – ANOVA para comparações de estabilidade oxidativa do B100-De puro e com antioxidantes.....	76
Tabela 15 – Parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waele e Herschel-Bulkley para o B100-De.....	83
Tabela 16 – Parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waele para misturas BX.....	85
Tabela 17 – Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley para as misturas BX.....	85
Tabela 18 – Erros e resíduos para tensão de cisalhamento calculada a partir de modelos reológicos.....	93
Tabela 19 – Erros e resíduos para viscosidade aparente calculada a partir de modelos reológicos.....	93
Tabela 20 – Parâmetros do Modelo de Liew para os B100-De e Misturas B7 a B50 ...	96

Tabela 21 – Parâmetros do χ^2 para as misturas BX com o Modelo Liew.....	100
Tabela 22 – Parâmetros do modelo de Andrade.....	102
Tabela 23 – Previsão da viscosidade para o B100-De.....	103
Tabela 24 – Previsão de viscosidade para mistura B7 e B20 com modelo de Andre.....	103
Tabela 25 – Previsão de viscosidade para mistura B30 e B50 com modelo de Andrade.....	103
Tabela 26 – Parâmetros do χ^2 para as misturas BX com o Modelo de Andrade.....	106
Tabela 27 – Fracionamento com tensoativo (dodecil sulfato de sódio) no biodiesel de óleo de dendê.....	107
Tabela 28 – Influência do fracionamento com Tween 80 sobre o ponto de fluidez.....	108
Tabela 29 – Influência das misturas BX com biodiesel de óleo de dendê.....	109

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL - Ácidos graxos livres

AG - Ácidos graxos

B7 - Mistura: 95% de diesel comercial sem aditivos e 5% de biodiesel (v/v);

B10 - Mistura: 90% de diesel comercial sem aditivos e 10% de biodiesel (v/v);

B20 - Mistura: 80% de diesel comercial sem aditivos e 20% de biodiesel (v/v);

B30 - Mistura: 70% de diesel comercial sem aditivos e 30% de biodiesel (v/v);

B100-A - Biodiesel de óleo algodão

B100-De - Biodiesel de óleo dendê

B100-OR – Biodiesel de óleo residual

B100-Sb - Biodiesel de sebo de boi

B100-S - Biodiesel de óleo soja

B100-Gf - Biodiesel de gordura de frango

BHA- Fenólicos hidroxianisol butilado

BHT-Hidroxitolueno butilado

CFI - *cold flow improver*

CFPP - Ponto de entupimento de filtro a frio

CR - Comportamento reológico

CF - Composição do fluido

DAG - Diglicerídeo

DPF - Depressores de PF

EAAG - Ésteres alquílicos de ácidos graxos

FNN - Fluidos não-newtonianos

FNNIT - Fluidos não-newtonianos independentes do tempo

FNNDT - Fluidos não-newtonianos dependentes do tempo

MAG - Monoglicerídeos

MO - Oleato metílico

OA- Óleo de alecrim

PF - Ponto de fluidez

PG-Galato de propila

PN - Ponto de névoa

PEF - Propriedades de escoamento a frio

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

SDS - Dodecil de sulfato de sódio

TAG - Triaciglicerol

TBHQ - terc-butil-hidroquinona

LISTA DE SÍMBOLOS

τ - tensão de cisalhamento, (Pa)

τ_0 - tensão de cisalhamento inicial, (Pa)

γ - taxa de cisalhamento, (s^{-1})

ν - viscosidade cinemática, ($mm^2.s^{-1}$)

ρ - massa específica ($g.cm^{-3}$)

ρ_b - massa específica do biodiesel ($g.cm^{-3}$)

μ - viscosidade dinâmica, (mPa.s)

η - viscosidade aparente, (mPa.s)

η_p - viscosidade plástica, (mPa.s)

w_i - fração mássica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVO GERAL.....	19
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	ÓLEO DE DENDÊ.....	21
2.2	PRÉ-TRATAMENTO EM ÓLEOS VEGETAIS.....	24
2.3	BIODIESEL.....	25
2.3.1	Produção de biodiesel.....	25
2.3.2	Parâmetros de qualidade do biodiesel.....	28
2.3.3	Produção Brasileira de Biodiesel.....	31
2.4	REOLOGIA.....	33
2.4.1	Conceitos básicos de reologia.....	33
2.4.2	Classificação reológica dos Fluidos.....	35
2.4.2.1	<i>Fluidos Newtonianos.....</i>	35
2.4.2.2	<i>Fluidos Não Newtonianos.....</i>	36
2.4.2.2a	<i>Independentes do tempo sem tensão de cisalhamento inicial</i>	37
2.4.2.2b	<i>Independentes do tempo com tensão de cisalhamento inicial</i>	39
2.4.2.2c	<i>Dependentes do tempo</i>	41
2.4.2.2d	<i>Fluidos viscoelásticos</i>	41
2.4.3	Reologia do Biodiesel.....	42
2.5	PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS.....	43
2.5.1	Massa específica.....	43
2.5.2	Viscosidade.....	46
2.6	PROPRIEDADES DO ESCOAMENTO A FRIO.....	49
2.6.1	Técnica de Fracionamento com Tensoativo.....	53
2.7	ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	55
2.7.1	Tipos de Estabilidades.....	56
2.7.2	Antioxidantes.....	58

3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
3.1	MATERIAIS.....	62
3.2	METODOLOGIA.....	62
3.2.1	Filtração e degomagem.....	62
3.2.2	Caracterização físico-química do óleo degomado.....	62
3.2.3	Reação de esterificação.....	63
3.2.4	Reação de transesterificação.....	64
3.2.5	Caracterização física e química do biodiesel.....	65
3.2.6	Estabilidade oxidativa.....	66
3.2.6.1	<i>Extração do óleo essencial de tomilho.....</i>	<i>67</i>
3.2.6.2	<i>Adição dos antioxidantes no biodiesel e análise de estabilidade oxidativa</i>	<i>67</i>
3.2.7	Fracionamento com tensoativo.....	67
3.2.8	Misturas BX.....	68
3.2.9	Determinação do Ponto de Fluidez.....	68
3.2.10	Comportamento reológico e viscosidade aparente.....	68
3.2.11	Massa específica e viscosidade dos combustíveis.....	68
3.2.12	Análise estatística.....	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1	DO REFINO DO ÓLEO DE DENDÊ ATÉ A PRODUÇÃO DO BIODIESEL	71
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E DO BIODIESEL DE DENDÊ.....	71
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DO ÓLEO DE DENDÊ.....	73
4.4	AVALIAÇÃO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS E SINTÉTICOS NO BIODIESEL DE DENDÊ.....	74
4.5	REOLOGIA.....	77
4.5.1	Reologia do biodiesel de dendê e suas misturas BX.....	77
4.6	PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS.....	95
4.6.1	Massa específica.....	95
4.6.2	Viscosidade.....	100
4.7	PROPRIEDADES DE ESCOAMENTO A FRIO	107
4.7.1	Fracionamento com tensoativo dodecil sulfato de sódio.....	107
4.7.2	Fracionamento com tensoativo Tween 80.....	108

4.7.3	Misturas BX.....	109
5	CONCLUSÕES.....	110
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
	REFERÊNCIAS.....	112
	APÊNDICES	125

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética mundial, associado à perspectiva de desabastecimento de combustíveis de origem fóssil e a necessidade de uma maior atenção com questões ambientais, provocaram o rápido avanço em pesquisas que visam o desenvolvimento de tecnologias limpas, assim como, a busca por combustíveis alternativos provindos de fontes renováveis que possam complementar ou até mesmo substituí-los (SINGH & SINGH, 2010; NA-RANONG & KITCHAIYA, 2014).

Uma alternativa para substituição do óleo diesel derivado do petróleo é o biodiesel (B100) pois esse biocombustível possui propriedades comparáveis com o diesel (VERMA & SHERMA, 2015), além de ser considerado um combustível verde e renovável (NA-RANONG & KITCHAIYA, 2014). Um dos problemas associados ao biodiesel é o custo de sua produção. Portanto, a busca por biomassas de baixo-custo é imprescindível. Dentre as oleaginosas disponíveis para a fabricação do biodiesel, o dendê é a cultura que apresenta maior produtividade por hectare e baixo custo de produção do óleo desta biomassa (KUSS et al., 2015).

Além do custo, outro problema associado ao biodiesel de algumas biomassas de baixo custo, tais como, a gordura de sebo de boi e o óleo de dendê, trata-se que em temperaturas baixas, o biodiesel torna-se viscoso, podendo solidificar e/ou cristalizar, causando dificuldade ou impossibilitando o escoamento do combustível no motor (JOSHI & PEGG, 2006); os valores das suas propriedades de escoamento a frio são altos (VERMA et al., 2016; NA-RANONG & KITCHAIYA, 2014; ZULETA et al., 2012). As propriedades de escoamento a frio são determinadas através de parâmetros como ponto de névoa (PN), ponto de fluidez (PF), ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) (VERMA et al., 2016). Quando o biodiesel é submetido à baixa temperatura, cristais de ésteres alquílicos de ácidos graxos (EAAG) são facilmente formados (VERMA et al., 2016). Altas viscosidades e propriedades de fluido a frio podem facilmente resultar em entupimento nas tubulações e filtros do combustível (KLEINOVÁ, 2007). O ponto de névoa do biodiesel de óleo de dendê é tipicamente 13°C, limitando assim, o seu uso em percentuais de misturas mais altas em regiões mais frias (LV et al., 2013). Para melhorar essas propriedades de escoamento a frio existem as técnicas de mistura do biodiesel com o diesel de petróleo e solventes, adição de agentes tensoativos e *winterização* (WANG et al., 2011).

Além das propriedades de escoamento a frio, o óleo de dendê apresenta elevada estabilidade oxidativa quando comparada com óleos de outras oleaginosas e gorduras devido ao

seu significativo teor de ácidos graxos saturados (JAYED et al., 2009). Algumas plantas utilizadas como condimentos são boas fontes de compostos fenólicos, os quais têm atividade antioxidante, devido a sua capacidade de inibir radicais livres doando átomos de hidrogênio, regenerando a molécula de éster e interrompendo o mecanismo de oxidação (BORSATO *et al.*, 2014), dentre estas, pode-se citar o óleo de tomilho e de alecrim, os quais são antioxidantes naturais e podem ser utilizados para melhorar a estabilidade oxidativa no biodiesel. Antioxidantes sintéticos fenólicos mais comuns são hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), galato de propila (PG) e terc-butil-hidroquinona (TBHQ) (FOX & STACHOWIAK, 2007; WIERZBICKI, 2010). Já utilizados no petrodiesel e em lubrificantes, os antioxidantes fenólicos, têm sido centro de estudos e aplicação como aditivos em biodiesel. Substâncias caracterizadas por não conterem ácidos, serem altamente solúveis em biodiesel e não corrosivas, estes antioxidantes contém em sua estrutura química apenas oxigênio, carbono e hidrogênio (INGENDO, 2010; MOSER, 2009).

Diante do exposto, a seguir serão apresentados os objetivos geral e específico do presente trabalho.

1.1 OBJETIVO GERAL

Produzir o biodiesel de óleo de dendê, melhorar suas propriedades de escoamento a frio e avaliar a sua estabilidade oxidativa utilizando antioxidantes sintéticos como BHT e naturais (os óleos de tomilho e alecrim).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar física e quimicamente o óleo de dendê;
- Refinar o óleo bruto de dendê por meio de filtração e degomagem para remoção de partículas sólidas e compostos fosfatídeos;
- Produzir biodiesel de óleo de dendê através da esterificação ácida de ácidos graxos livres e transesterificação alcalina homogênea-rota metílica
- Caracterizar física, química do combustível em estudo;
- Caracterizar reologicamente o biodiesel de óleo de dendê em uma faixa de temperatura de -1 a 80°C;

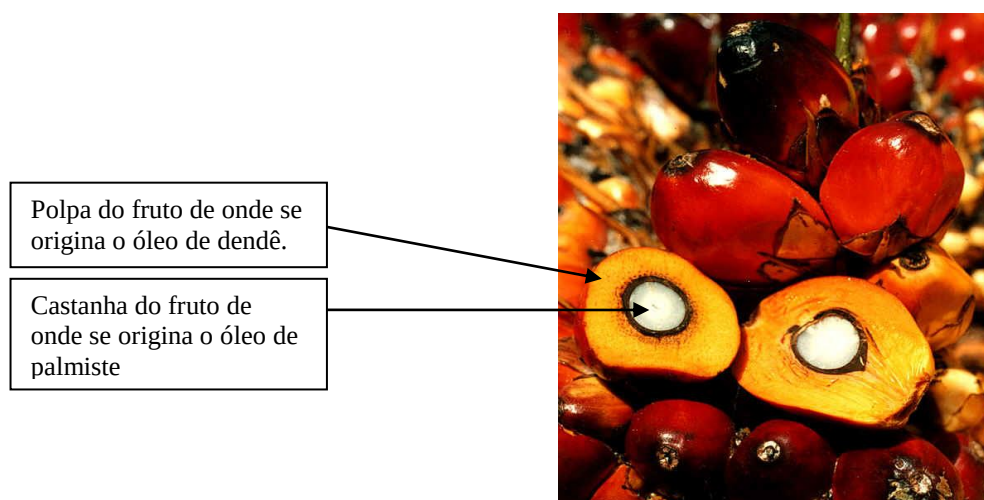
- Avaliar os modelos reológicos de Herschel-Bulkley e Ostwald-de-Waele no biodiesel de óleo de dendê e suas misturas BX;
- Avaliar os modelos de Liew na previsão da massa específica do biodiesel de dendê e suas misturas BX;
- Avaliar as propriedades de escoamento a frio do combustível em estudo e utilizar dois métodos de melhoramento das PEF; a) Mistura com diesel; b) uso de substâncias tensoativas (método de fracionamento com tensoativo);
- Avaliar a estabilidade oxidativa do B100-De utilizando antioxidantes naturais (óleo de tomilho e de alecrim) e o antioxidante padrão (BHT) já utilizado em biodiesel.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ÓLEO DE DENDÊ

O dendeneiro (*Elaeis guineensis* Jacq.) é uma palmeira originária da África ocidental na região do Golfo da Guiné. Dos frutos dessa palmeira produzem-se dois tipos de óleo: a) óleo de polpa (azeite de dendê), originário da polpa do fruto do dendeneiro, que representa 22% em massa do cacho; b) óleo de palmiste, originário da castanha do fruto do dendeneiro, que representa 2% em peso do cacho (Figura 1) (CEPLAC, 2016).

Figura 1- Fruto do dendeneiro



Fonte: Embrapa (2016).

O óleo de dendê é composto por ácidos graxos saturados e insaturados, com predominância dos primeiros. A Tabela 1 apresenta a composição média em ácidos graxos desse óleo. Um dos cuidados que se deve tomar durante a colheita dos frutos do dendeneiro é fazer o beneficiamento da produção logo após a colheita para que as enzimas que provocam acidez sejam inativadas, evitando assim uma elevada acidez do óleo (CEPLAC, 2016).

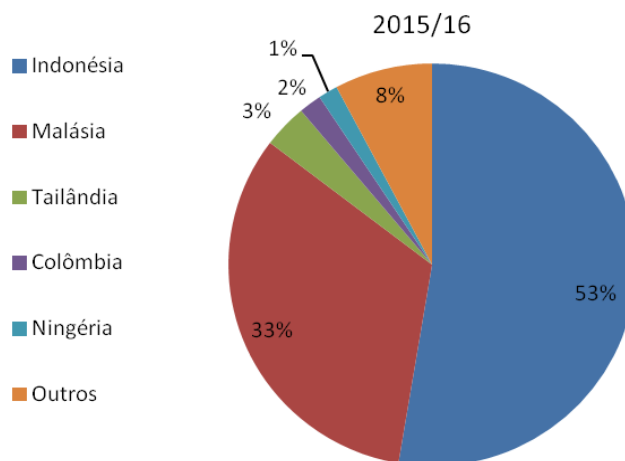
Tabela 1- Composição média em ácidos graxos do óleo de dendê

Láurico C12:0	Mistúrico C14:0	Palmítico C16:0	Esteárico C18:0	Oléico C18:1	Linoléico C18:2	Total Saturado	Total Insaturado
0,1	2,1	40,8	3,6	45,2	7,9	47,0	53,0

Fonte: Serrano et al. (2016).

Em relação à produção mundial do óleo de dendê, tem-se que a Indonésia detém a maior produção desse óleo no mundo seguido da Malásia (Figura 2) (OILSEEDS, 2016).

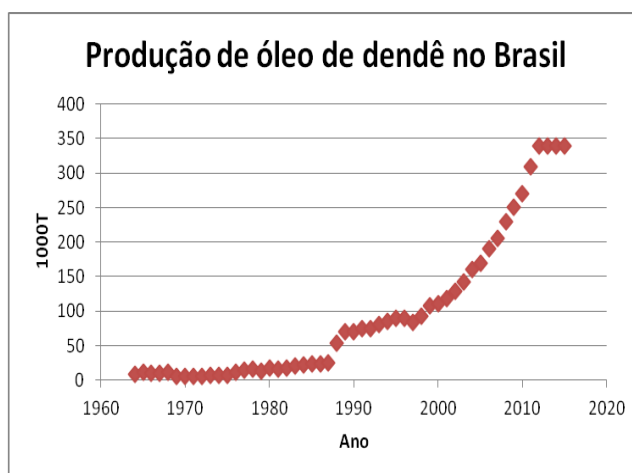
Figura 2- Produção de óleo de dendê em diferentes países.



Fonte: *Oilseeds World Markets and Trade*, 2015/16

A produção de óleo de dendê no Brasil tem crescido (Figura 3). Kuss et al., (2015) afirmaram que o Brasil tem grande potencial para produzir óleo de dendê na região desmatada da Amazônia, devido as condições climáticas, podendo torna-se um dos maiores produtores. Atualmente o Brasil ocupa décimo segundo lugar no *ranking* dos maiores produtores de óleo de dendê no mundo (INDEXMUND, 2016).

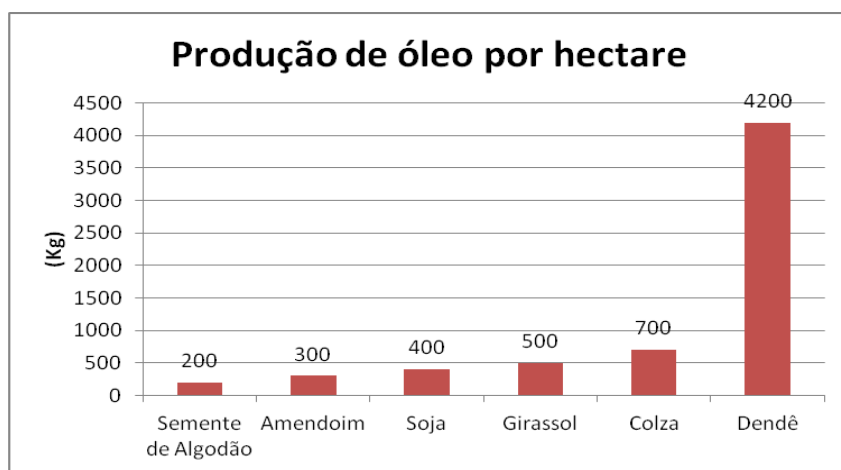
Figura 3- Produção anual de óleo de dendê no Brasil.



Fonte: INDEXMUNDI (2016)

O custo da matéria-prima utilizada para produção do biodiesel é elevado, representando, cerca, de 70 a 80% do custo de produção desse biocombustível. Portanto, a escolha da biomassa de baixo custo e maior produção por hectare é imprescindível, verificando as características físicas e químicas do óleo. O dendê encaixa-se nesse perfil, pois dentre as oleaginosas é a que apresenta maior produção por hectare (KUSS *et al.*, 2015). A Figura 4 mostra a produção de algumas oleaginosas.

Figura 4- Produção de óleo por hectare



Fonte: Adaptado de Mekhilef *et al.* (2011)

Além disto, o biodiesel de óleo de dendê não possui propriedades significativamente diferentes do óleo diesel, exceto em relação à massa específica e viscosidade serem mais elevadas e índice de cetano ser ligeiramente inferior, porém suas misturas com o diesel mineral, apresentam o desempenho do motor comparáveis (MASAROF *et al.*, 2015). A Tabela 2 apresenta os valores para massa específica, viscosidade cinemática e número de cetano do diesel e do biodiesel de dendê.

Tabela 2- Propriedades do biodiesel de dendê e do diesel

Combustível	Massa específica (kg.m ⁻³) a 40°C	Viscosidade cinemática (mm ² .s ⁻¹) a 40°C	Nº Cetano
Óleo Diesel	836,00	2,46	52,00
Biodiesel Dendê	880,00	4,43	49,00

Fonte: Verma *et al.* (2016a)

Em meio ao aumento da demanda por diesel e a incerteza de sua disponibilidade, devido ao esgotamento de combustíveis fósseis (RANONG & KITCHAIYA, 2014), o óleo de dendê tem um papel importante a desempenhar no abastecimento das futuras necessidades energéticas do mundo (ABDULLAH, 2009).

Um dos entraves para produção de biodiesel a partir de óleo de dendê está relacionado com sua solidificação do biodiesel em regiões frias como o sul do Brasil, restringindo seu uso apenas para locais com clima tropical (DALL' AGNOL, 2007).

. O óleo de dendê é comercializado de forma não refinada no Brasil, ou seja, este possui presença de fosfatídeos ou goma que pode emulsificar o meio reacional na produção de seu biodiesel, dificultando a posterior separação dos ésteres. Então o óleo de dendê deve passar por uma etapa de pré-tratamento antes da etapa de produção de biodiesel (JESUS, 2014).

2.2 PRÉ-TRATAMENTO EM ÓLEOS VEGETAIS

As etapas envolvidas no processo de refino são: a) degomagem; b) neutralização; c) lavagem; d) secagem; e) branqueamento; f) winterização; g) desodorização. Essas etapas dependem do tipo de óleo, qualidade do óleo bruto, variedade da oleaginosa e da aplicação que se deseja dar ao produto final (CASTRO, 2013).

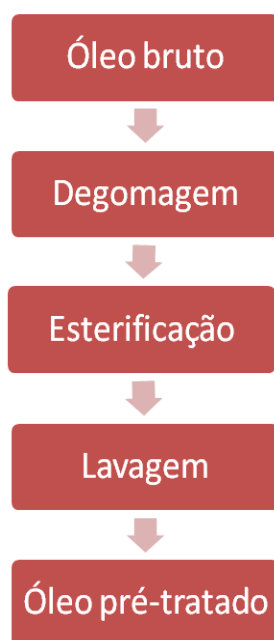
A degomagem tem a finalidade de remover de óleos brutos os fosfatídeos e produtos de sua composição, substâncias coloidais, e proteínas. Existem (04) quatro tipos de degomagem: a) Degomagem com água, em que é adicionado ao óleo de 1 a 3% de água ao óleo aquecido em uma temperatura que varia de 60 a 70°C sob agitação de 20 a 30 minutos; b) Degomagem total, na qual o óleo é aquecido até 90°C, em seguida, adiciona-se ácido fosfórico com intensa agitação; c) Processo de superdegomagem baseia-se no princípio que a adição de um ácido forte ajuda a hidratação dos fosfatídeos; d) Processo de degomagem especial baseia-se na possibilidade de hidratar-se os fosfatídeos acidulados após a neutralização parcial da acidez mineral, ao utilizar temperaturas menores que 60°C (MORETTO, 1998).

A neutralização consiste em reduzir a quantidade de ácidos graxos livres por meio da adição de uma substância alcalina resultando na saponificação desses ácidos. A lavagem consiste na remoção do sabão resultante da neutralização. A secagem reduz o percentual de água até um mínimo para um bom desempenho do processo na continuação do processo. No branqueamento pigmentos dos óleos são removidos, especialmente os amarelos e vermelhos. Na *winterização*

ocorre a retirada das ceras estearinas cristalizáveis através do resfriamento com temperaturas que atingem a 15°C ou 5°C. E a desodorização consiste em refinar fisicamente os óleos vegetais por meio de vapor direto ou alto vácuo, para retirar ácidos graxos livres e substâncias odoríferas (HARTMAN & ESTEVES, 1982).

Para fins de obtenção de combustível a partir de óleo bruto, as etapas de pré-tratamento estão apresentadas no fluxograma da Figura 5.

Figura 5. Fluxograma de pré-tratamento do óleo para obtenção de combustível.



2.3 BIODIESEL

2.3.1 Processo de produção

Para manter os padrões de vida e crescimento econômico necessitou-se de alto consumo de energia pela sociedade moderna, iniciando-se esse consumo energético durante a revolução industrial na Inglaterra e França. Combustíveis fósseis como o petróleo, carvão mineral e gás natural desempenharam uma função muito importante no que diz respeito a satisfação das necessidades energéticas em décadas passadas, porém, haverá uma exaustão desses combustíveis em um futuro próximo (VERMA *et al.*, 2015). Devido a diminuição desses combustíveis e a questões relacionadas com a emissão de gases causadores do efeito estufa (ALI *et al.*, 2014) houve um aumento na procura por combustíveis de fontes renováveis (VERMA *et al.*, 2016b).

O biodiesel é uma fonte de energia renovável que é considerada como a mais viável alternativa para substituição do óleo diesel mineral (MEHER et al., 2006). O biodiesel é um combustível, não tóxico, biodegradável, possui alto ponto de fulgor quando comparado ao diesel mineral, além de reduzir a emissão de gases tóxicos no meio ambiente (ALI et al., 2014). Segundo Verma et al. (2015), o biodiesel reduz as emissões de CO e HC (hidrocarbonetos), porém segundo Lanjekar et al. (2016), o biodiesel tem alta emissão de NO_x, devido ao elevado tempo de injeção do combustível no motor, alta temperatura da chama e a fase de combustão do biodiesel.

Produzido por transesterificação homogênea ou heterogênea, a produção de biodiesel envolve a reação do triaciglicerol (TAG) com um álcool de cadeia curta, podendo ser o metanol, etanol, butanol e outros, na presença de um catalisador a uma dada temperatura. O produto e o subproduto dessa reação são os ésteres de alquílicos de ácidos graxos (EAAG) e o glicerol, respectivamente (Equação 1). Essa reação ocorre em três etapas: a) Etapa-1: o TAG reage com ânion alcóxido obtendo-se como produto um diglicerídeo (DAG) e EAAG; b) Etapa-2: o DAG reage com a molécula de álcool produzindo monoglicerídeos (MAG) e EAAG; c) Etapa-3: o MAG reage com o álcool produzindo glicerol e EAAG. O esquema das etapas da reação de transesterificação é mostrado na Figura 6 (MOSER, 2009).

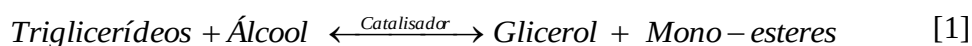
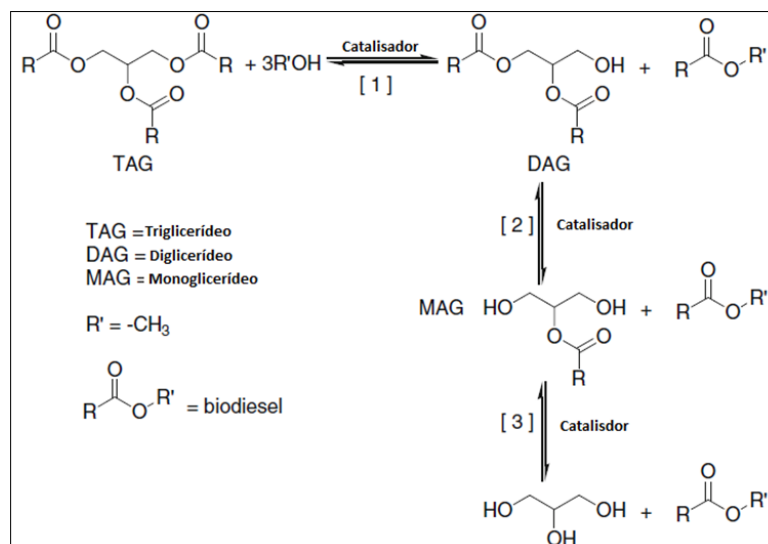


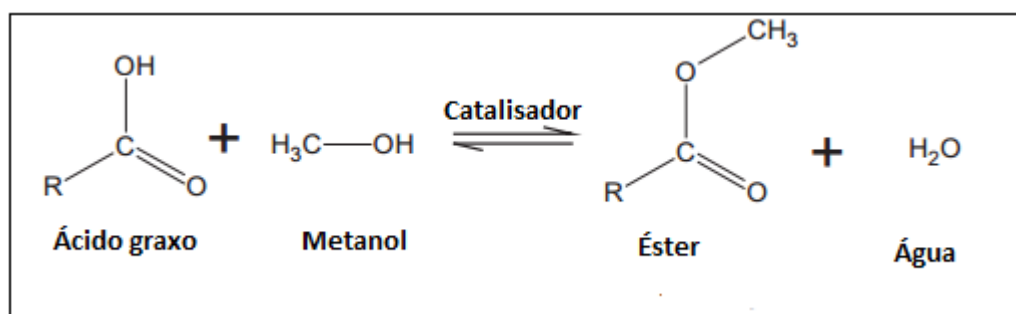
Figura 6. Etapas da reação de transesterificação para produção de biodiesel.



Fonte: Moser (2009)

Biomassas com elevados índices de acidez e umidade são um dos grandes problemas encontrados para produção de biodiesel através da reação de transesterificação alcalina (homogênea), o que restringe o uso de alguns óleos vegetais, pois a presença de água na biomassa favorece reação de saponificação dos ácidos graxos (formação de sabão), reduzindo o rendimento da reação em virtude do consumo de catalisador básico. As biomassas de baixo custo também apresentam alto teor de ácidos graxos livres. Portanto, o processo de produção de biodiesel de biomassa de baixo custo requer uma etapa de pré-tratamento (desumidificação da biomassa e esterificação dos ácidos graxos livres). Na reação de esterificação (Figura 7), os ácidos graxos livres (AGL) reagem com álcool em presença de um catalisador ácido e como produtos obtém-se ésteres alquílicos de ácidos graxos (EAAG) e água (DA SILDA & NETO, 2013). De acordo com Cai *et al.* (2015), uma desvantagem desse processo é a necessidade de mais tempo de reação e consumo energético.

Figura 7. Reação de esterificação.



Fonte: Veillette *et al.* 2017

A presença de água e ácidos graxos livres também são fatores que podem comprometer a produção de biodiesel, pois a água hidrolisa os ésteres metílicos em ácidos graxos livres, diminuindo assim, o rendimento da reação. Óleos com alto teor de ácidos graxos livres, como é o caso do óleo de dendê bruto, apresentam maior tendência à formação de sabão devido à reação do catalisador básico com os AGL, como consequência haverá uma diminuição no rendimento da reação (GABRIEL *et al.*, 2015).

2.3.2 Parâmetros de qualidade

Os parâmetros de qualidade do biodiesel estão relacionados às características físico-químicas (massa específica, viscosidade cinemática, índice de cetano, ponto de fulgor, pontos de névoa, de fluidez e de entupimento de filtro a frio, dentre outros), à composição química e pureza dos ésteres alquílicos de ácidos graxos - pela subtração do teor das impurezas remanescentes mono-, di-, e triacilglicerídeos, glicerina, água e sedimentos (VASCONCELOS, 2009).

A seguir serão abordados os principais parâmetros de qualidade do biodiesel.

-Teor de éster

Indica o grau de pureza do B100 produzido e a eficiência do processo de produção utilizado, já que esse combustível é uma mistura de ésteres (Valor mínimo estipulado pela Resolução ANP nº 45/2014: 96,5%) (LEUNG & GUO, 2006).

-Viscosidade Cinemática

Este parâmetro está diretamente relacionado com o processo de injeção do combustível no motor (MENG et al., 2014). Quanto maior a cadeia do éster maior será viscosidade e quanto maior for os números de ligações duplas na cadeia, menor será a viscosidade (KNOTHE & STEIDLEY, 2005).

-Massa específica

No biodiesel a massa específica está diretamente relacionada à estrutura de suas moléculas, quanto maior o comprimento da cadeia de carbono, maior será o valor da massa específica. E quanto maior o número de insaturações, menor será a massa específica (HOEKMAN et al., 2012). Essa propriedade influencia a quantidade de massa injetada no sistema de injeção direta do combustível (BOUDY & SEERS, 2009).

-Ponto de fulgor

A temperatura mínima na qual se observa a formação de vapores de um líquido, em quantidade suficiente para que haja a formação de uma mistura inflamável com o ar é chamado de ponto de fulgor (CROWL & LOU VAR, 2002). Esse parâmetro é de extrema importância quanto à segurança no transporte e em tanques de armazenamento de biodiesel, especialmente quando este é produzido com a utilização de metanol que é altamente inflamável (LÔBO et al., 2009).

-Índice de iodo

O índice de iodo é um indicador de insaturações no biodiesel, esse parâmetro reflete na tendência a oxidação do combustível (TUBINO & ARICETTI, 2013). Alguns estudos relatam que índice de iodo pode indicar a tendência de polimerização e formação de depósitos (KNOTHE, 2002; KNOTHE et al., 2005).

-Teor de água

Presença de água no biodiesel além do permitido pela Agência Nacional do Petróleo pode causar diversos problemas ao combustível, pois a água está associada à proliferação de microorganismo e corrosão nos tanques de armazenamento com deposição de sedimentos, promove hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, além de afetar a estabilidade oxidativa do combustível (RINALDI et al., 2007; KNOTHE et al., 2005; LIRA et al., 2010). Como o biodiesel apresenta certo grau de higroscopicidade, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento (LÔBO et al., 2009).

-Índice de acidez

Índice de acidez determina a quantidade de ácidos graxos livres presentes no biodiesel, o monitoramento desse parâmetro durante o armazenamento desse combustível é extremamente importante (UNE-EM, 2003). O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água (LÔBO et al., 2009).

-Ponto de entupimento de filtro a frio

Quando a temperatura ambiente cai abaixo daquela de saturação do B100, os EAAG saturados de cadeias longas apresentam a tendência de nuclearem-se, formando cristais que ficam suspensos na fase líquida, entupindo ou restringindo o escoamento nas linhas de combustíveis e filtros durante a ignição matinal, levando a interrupção na alimentação do combustível e a subsequentes falhas do motor (KNOTHE et al., 2006). O valor aceito depende da região e de sua temperatura média, sendo igual a 19° C para as regiões sul, sudeste, centro-oeste e estado da Bahia. No sul do Brasil é necessária a incorporação de aditivos melhoradores de escoamento.

Segundo a Resolução ANP 45/2014, o biodiesel produzido deve ter os parâmetros de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3- Especificação do biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Aspecto	-	-
Massa específica a 20° C	kg.m ⁻³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² .s ⁻¹	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg.kg ⁻¹	200,0 *
Contaminação Total, máx.	mg.kg ⁻¹	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02
Enxofre total, máx.	mg.kg ⁻¹	10
Sódio + Potássio, máx.	mg.kg ⁻¹	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg.kg ⁻¹	5
Fósforo, máx.	mg.kg ⁻¹	10
Corrosividade ao cobre, (3h a 50 °C), máx.	-	1
Número Cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-9
Índice de acidez, máx.	mg KOH.g ⁻¹	0,5
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2
Índice de Iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	8

Fonte: Resolução ANP 45/2014.

* Para fins de Fiscalização são adotados os seguintes valores: 250 e 350 mg/kg para o produtor e distribuidor, respectivamente.

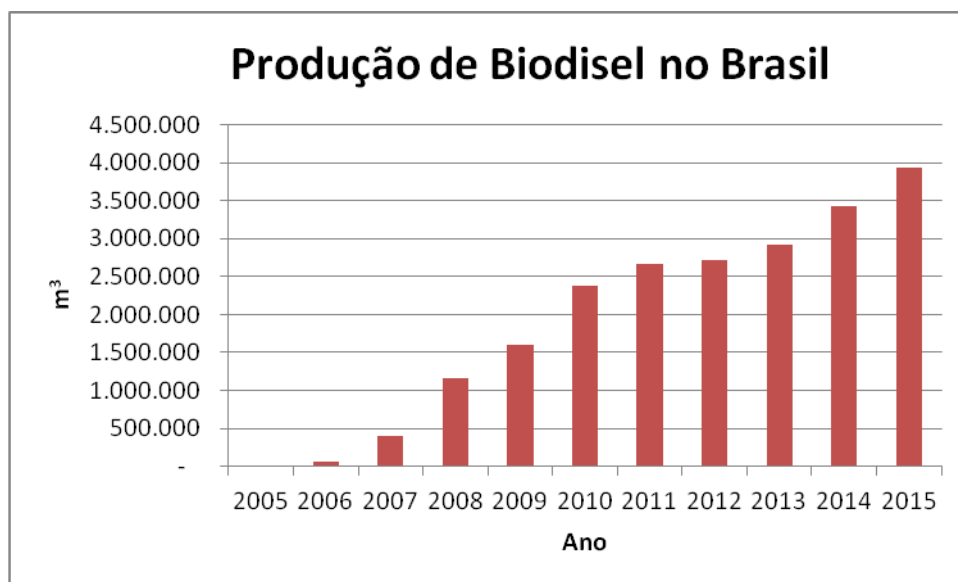
2.3.3 Produção brasileira de biodiesel

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) nasceu em 06 de novembro de 2004 visando reduzir a dependência do Brasil sobre importações do diesel de petróleo e procurar novas fontes de energia, além de incentivar pequenos agricultores para produzir matéria-prima para a produção de biodiesel e tornar o país numa parte importante na cadeia de produção de biocombustíveis (MATTEI, 2008).

Em 2005 a Lei nº 11.097 estabelece na matriz energética nacional a inserção de biodiesel, então a Agência Nacional do Petróleo e Gás passa a responsável pela fiscalização e regulação de atividades relacionadas a esse combustível (UBRABRIO, 2009). Em seguida, janeiro de 2008, a Lei nº 11.097 estabeleceu a mistura de 2% de biodiesel no diesel de petróleo, se tornando obrigatório o uso de biodiesel no Brasil ainda em 2008 esse percentual aumentou para 3%. Em 2009 o diesel estava com 4%, o B5 foi estabelecido em 2010 continuando até 2014 (BRAILIS, 2014; PEREZ *et al.*, 2014).

A Lei nº 13.033 de 24 de setembro de 2014 estabeleceu que o diesel deveria ser comercializado com 6% de biodiesel a partir de 1º de julho de 2014 e 7% a partir de 1º de novembro do mesmo ano. Em 23 de março de 2016 a ex-presidente estabeleceu um novo aumento no percentual de biodiesel, o diesel deveria ter um percentual de 8% em março de 2017, com um incremento anual de um por cento, ou seja, em 2018 o B9 estará em vigor, em 2019 o B10. Segundo a presidente essa medida beneficiará tanto a agricultura familiar como comercial, bem como a as usinas produtoras de biodiesel, o consumidor brasileiro e o meio ambiente (PORTAL BRASIL, 2016). No dia 1º de março de 2017 foi publicado no Diário Oficial da União a elevação do teor de biodiesel no óleo diesel de 7 para 8%, esse percentual abre espaço para reduzir a importação de óleo diesel no país (MME, 2017).

O Brasil está entre os 5 países maiores produtores de Biodiesel, atualmente ele é o segundo maior produtor do mundo, perdendo apenas, para os Estados Unidos e ultrapassando os produtores tradicionais europeus, os quais foram os primeiros a utilizar o biodiesel em larga escala (REN21, 2016; MME, 2017). A Figura 8 mostra a produção de biodiesel no Brasil de 2005 a 2015, observa-se que durante dez anos a produção de biodiesel cresceu significativamente no país, isso se deve as exigências de acréscimo desse biocombustível no diesel devido a aspectos políticos, econômicos e ambientais.

Figura 8- Produção de biodiesel no Brasil de 2005 a 2015.

Segundo dados da ANP em relação às matérias-primas mais utilizadas para produção de biodiesel são óleo de soja, gordura bovina, óleo de algodão, outros materiais graxos e óleo de fritura usado. A Tabela 4 mostra a distribuição da utilização dessas biomassas por região segundo dados da ANP em dezembro de 2015 (ANP, 2016).

Tabela 4-Distribuição da utilização de biomassas por região.

Matéria- Prima	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	98,82%	73,91%	91,79%	57,77%	69,90%
Gordura Bovina		15,86%	5,30%	40,55%	25,37%
Óleo de Algodão		9,50%	2,89%		
Outros Materiais Graxos			0,01%	0,29%	0,89%
Óleo de Fritura usado	0,18%	0,73%		1,39%	0,21%
Gordura de Porco					3,63%

2.4. REOLOGIA

2.4.1 Conceitos básicos de reologia

A deformação de um corpo sob influência de tensões pode ser descrito por meio da reologia (SCHRAMM, 2006). O comportamento reológico é um dos fatores de extrema importância em produtos acabados, visto que estuda a elasticidade, viscosidade, plasticidade e escoamento da matéria. A viscosidade dinâmica é uma das principais características físicas a ser caracterizadas em óleos, pois determina a fluidez da matéria (AZEVEDO et al., 2004).

Alguns conceitos básicos são necessários para o entendimento da reologia, estes serão descritos a seguir:

-Tensão de cisalhamento (Equação 2) é uma força aplicada tangencialmente a uma área A, a qual gera um fluxo na camada líquida em uma interface entre uma placa superior e o líquido abaixo. A velocidade do escoamento que pode ser mantida com uma força constante é controlada pela viscosidade.

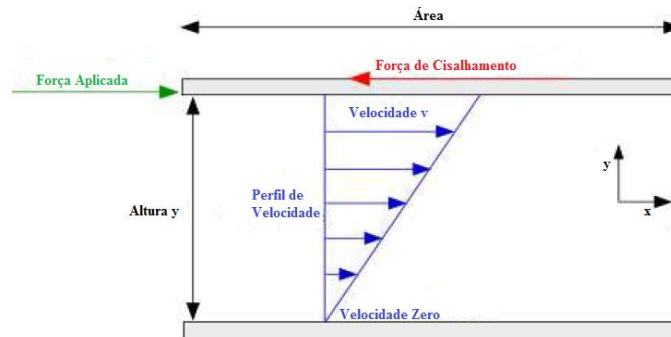
$$\tau = \frac{F(\text{força})}{A(\text{área})} \quad [2]$$

- Taxa de cisalhamento é o gradiente de velocidade que ocorre no fluido, esta propriedade é definida como uma diferencial, velocidade pela distância y (Equação 3).

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad [3]$$

A definição de tensão e taxa de cisalhamento pode ser auxiliada através do modelo de placas paralelas de área A, separadas por uma distância y. Uma força $\vec{F}$ é aplicada a placa superior, fazendo com que esta se movimente com velocidade v, a placa inferior mantém-se fixa. Essa força aplicada a placa gera no fluido uma força denominada tensão de cisalhamento τ de sentido contrário, essa tensão existe devido as forças geradas entre o fluido e suas camadas e a parede das placas (Figura 9):

Figura 9. Força de cisalhamento aplicada sobre um fluido.



Fonte: Shiroma (2012), adaptado em 2017.

-Viscosidade dinâmica foi definida por Isaac Newton como sendo a resistência de um fluido ao escoamento, esta é proporcional à velocidade na qual as partes dos fluidos são separadas uma das outras (DORAISWAMY, 2002). Isaac Newton, além de definir a viscosidade, foi o primeiro a definir a lei básica de viscosimetria, descrevendo o comportamento de fluxo de um líquido ideal (Equação 4).

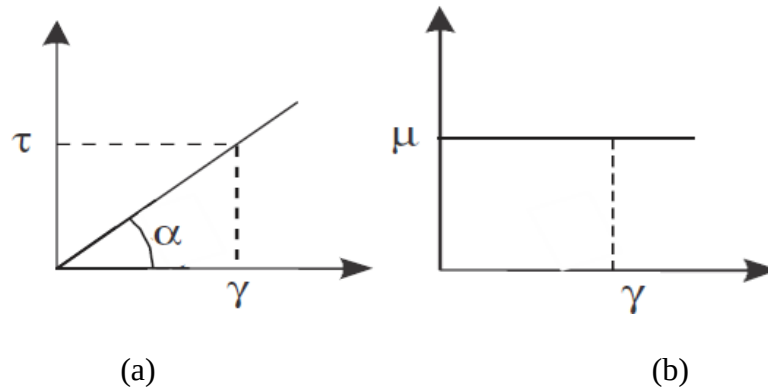
$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad [4]$$

Rearranjando a Equação 4 temos a expressão para cálculo da viscosidade dinâmica (Equação 5).

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad [5]$$

-**Curva de fluxo ou reograma** é um diagrama que define o comportamento de fluxo de um líquido através de uma correlação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, esta correlação é mostrada graficamente por um diagrama de τ na ordenada e $\dot{\gamma}$ na abscissa, a Figura 10a representa o tipo mais simples de curva de fluxo. Outro diagrama muito comum é o da **curva de viscosidade** (Figura 10b), o qual correlaciona μ versus $\dot{\gamma}$, nesse diagrama o fluido Newtoniano apresenta-se como uma reta paralela ao eixo das abscissas .

Figura 10. a) Curva de fluxo de um líquido Newtoniano; b) Curva de viscosidade.



2.4.2 Classificação reológica dos fluidos

Por meio de uma análise da relação entre a taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento, os fluidos podem ser classificados em fluidos Newtonianos e não-Newtonianos.

2.4.2.1 Fluidos Newtonianos

Segundo Newton, o gráfico equivalente da Equação 4 para um líquido ideal seria uma linha reta, sendo o início desta na origem na curva de fluxo e subiria com uma inclinação de ângulo α , ou seja, de acordo com a Lei de Newton da Viscosidade, para um líquido Newtoniano, existe uma relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento com a viscosidade do fluido sendo a constante de proporcionalidade. Isso significa que a viscosidade dinâmica não é afetada quando a taxa de cisalhamento variar. Água, óleo mineral, leite, melãoço, óleos vegetais, são alguns exemplos de fluidos Newtonianos (SCHRAMM, 2006).

Para fluidos Newtonianos a viscosidade dinâmica μ depende de variáveis como pressão (P), temperatura (T), composição do fluido (CF), ou seja, $\mu = f(T, P, CF)$. O modelo reológico de Ostwald-de-Waele (Equação 6) pode descrever o comportamento reológico para esse tipo de fluido.

$$\tau = k (\dot{\gamma})^n \quad [6]$$

Sendo μ a viscosidade dinâmica; k o índice de consistência; n o índice de comportamento.

2.4.2.2 Fluidos Não-Newtonianos

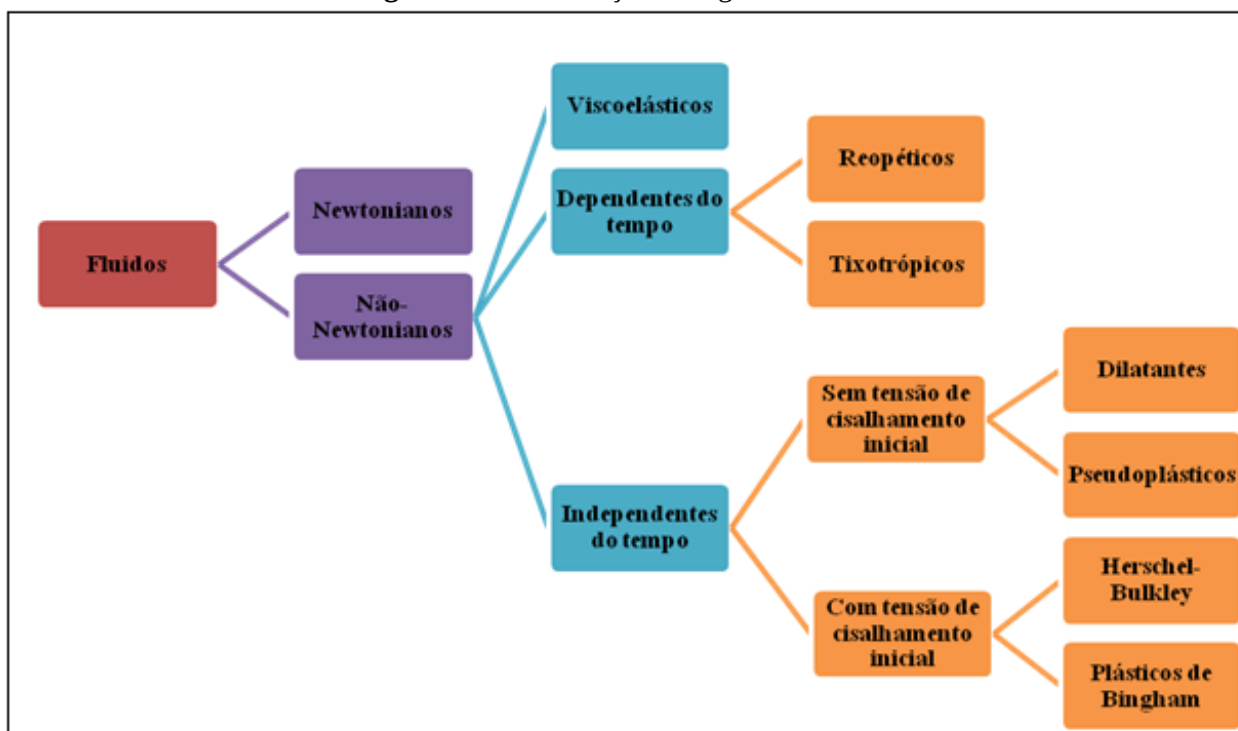
A relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento não é constante, mesmo em escoamento laminar com a temperatura e pressão constantes, nesse caso a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento, logo, é definido uma viscosidade aparente μ_a . Qualquer fluido Não-Newtoniano pode ser definido pela seguinte relação, conforme apresentado na Equação 7 (SHIROMA, 2012):

$$\mu_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad [7]$$

Sendo μ_a a viscosidade aparente para uma determinada taxa de deformação.

A Figura 11 mostra um esquema com a classificação dos fluidos Newtonianos e Não-Newtonianos.

Figura 11. Classificação reológica dos fluidos



Fonte: Brodkey (1967).

2.4.2.2a Independentes do tempo sem tensão de cisalhamento inicial

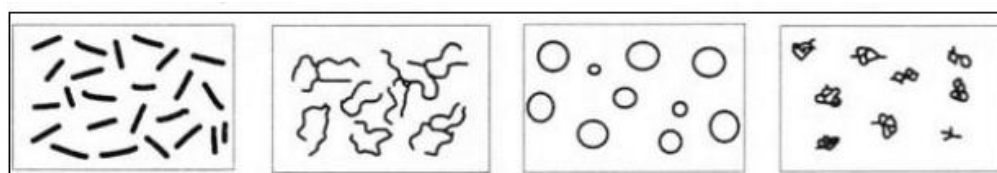
Fluidos dilatantes e pseudoplástico são fluidos que não se comportam como fluidos de Newton, mas apresentam memória e obedecem o modelo fenomenológico de Ostwald-de-Waele (Equação 5). Esse com modelo pode descrever o comportamento reológico desses dois tipos de fluidos, porém diferente do fluido Newtoniano, o índice de comportamento $n > 1$ para fluidos dilatantes e $n < 1$ para fluidos pseudoplásticos e $\eta_a = \mu(\tau, \dot{\gamma}) = k(\dot{\gamma})^{n-1}$, em que $\eta_a = \tau(\dot{\gamma})^{-1}$, representa a viscosidade absoluta do fluido a uma determinada taxa de deformação (SCHRAMM, 2006).

- Fluidos Pseudoplásticos

De acordo com Shiroma (2012) esses fluidos compreendem a maior parte dos fluidos Não-Newtonianos e não precisam de uma tensão inicial para começar a escoar. Uma característica desses tipos de fluidos apresentam uma diminuição drástica na viscosidade quando a taxa de cisalhamento passa de níveis baixos para níveis mais alto. A diminuição da viscosidade quando há um aumento da taxa de cisalhamento, pode ser explicada tecnicamente para um certa força ou pressão, que a energia para manter a mesma taxa de cisalhamento pode ser reduzida ou uma massa maior pode ser movimentada (SCHRAMM, 2006).

Aparentemente muitos líquidos parecem ser homogêneos, porém são compostos por diversos ingredientes como gotas de um líquido dispersas em outro líquido, partículas de formas irregulares ou soluções poliméricas com longas cadeias entrelaçadas e enoveladas. Todos esses materiais, quando parados (Figura 12), manterão uma ordem interna irregular e serão caracterizados por uma resistência interna ao fluido considerável, isto é, um alta viscosidade (SCHRAMM, 2006).

Figura 12. Dispersão parada em um tubo.

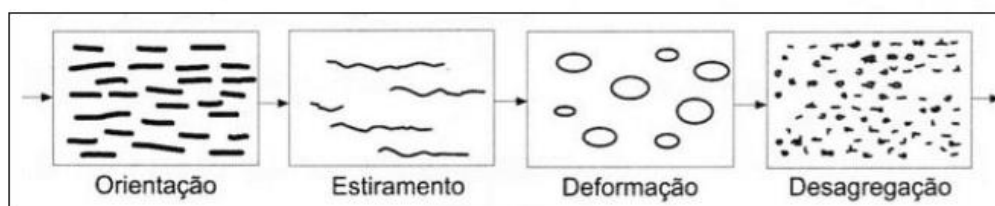


Fonte: Schramm 2006.

Quando ocorre um aumento das taxas de cisalhamento, haverá uma orientação das partículas rígidas na direção do fluxo. No caso de soluções poliméricas os entrelaçados podem ser

desfeitos, pois as moléculas se alinham na direção do fluxo. O alinhamento das partículas ou moléculas permite o escorregamento entre elas mais facilmente. Nesse processo partículas com formas esféricas podem ser deformadas para a forma de uma bola de futebol americano, partículas com formato de moedas podem ter suas formas mudadas para longos dedais com diâmetro reduzido, a Figura13 mostra bem o que foi explícito nesse parágrafo (SCHRAMM, 2006).

Figura 13. Líquido escoando no sentido das setas.

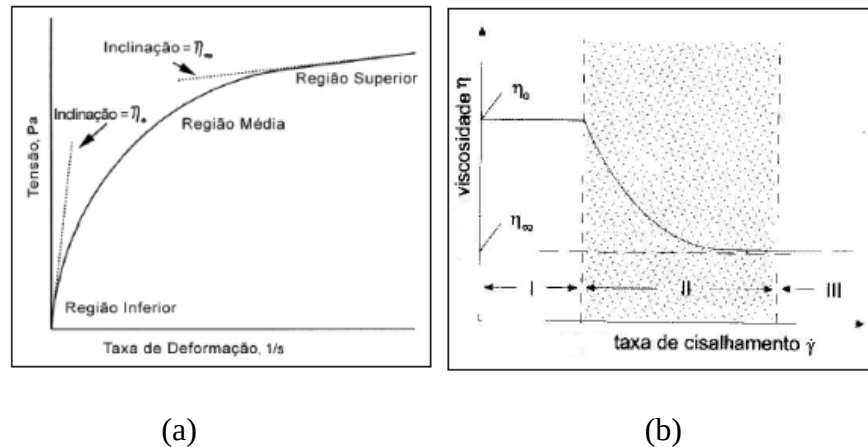


Fonte: Schramm 2006.

O comportamento pseudoplástico pode ser explicado através do processo quando o fluido está parado e em movimento, conforme Figuras 12 e 13. Segundo Scramm (2006), esse comportamento pode ser causado pelo fato de que camadas de solvente são removidas de partículas ou moléculas dissolvidas, significando que as interações intermoleculares causam resistência ao fluido e se tornam menores.

De acordo com Steffe (1996) fluidos pseudoplásticos apresentam uma faixa de viscosidade constante a baixas taxas de deformação seguida de uma região não linear à taxa de deformação intermediária, quando o fluido pseudoplástico é submetido a altas taxas de cisalhamento existe novamente uma tendência a uma viscosidade constante. Em óleos lubrificantes e macromoléculas é muito comum esse efeito. A Figura 14a mostra a curva de fluxo característica de um fluido pseudoplástico e a Figura 14b mostra a curva de viscosidade característica de um fluido pseudoplástico.

Figura 14. Fluido pseudoplástico: a) Curva de fluxo (Adaptado de Steef, 1996); b) Curva de viscosidade



Fonte: Schramm, 2006

- Fluidos Dilatantes

Imagina-se um fluido dilatante como apenas um líquido suficiente para encher espaços vazios entre as partículas paradas ou submetidas a velocidades de cisalhamento muito baixas, nessas condições esse fluido é quase Newtoniano. Porém como as partículas se movimentam umas sobre as outras com uma velocidade alta, elas precisam de mais espaço, então, o fluido como um todo dilata (MEYERS, 1982).

Fluidos dilatantes são caracterizados por aumentarem a viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Um exemplo de um fluido dilatante é o revestimento de um plastissol (PVC), em que para se revestir a superfície de um tecido, este material se torna mais duro ou espesso. A resistência do fluxo pode ser tão grande que o tecido pode se romper (SCHRAMM, 2006).

2.4.2.2b Independentes do tempo com tensão de cisalhamento inicial

Alguns fluidos para iniciar o escoamento necessitam de uma tensão inicial para que isso ocorra, dentre os fluidos podemos citar:

- Fluidos Plásticos de Bingham

Para que haja um fluxo em fluidos plásticos de Bingham (também chamados de plástico ideal) necessitam de uma tensão inicial, quando o fluido consegue essa tensão inicial a tensão de cisalhamento varia de forma linear com a taxa de deformação, caracterizando um fluido

newtoniano. Purê de batata e chocolate fundido são exemplos desse fluido (GONÇALVES, 1989). O modelo reológico para esse tipo de comportamento está representado na Equação 8.

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad [8]$$

Sendo: τ = tensão de cisalhamento (Pa); τ_0 = tensão residual (Pa); η_p = viscosidade plástica (Pa.s); $\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s^{-1}).

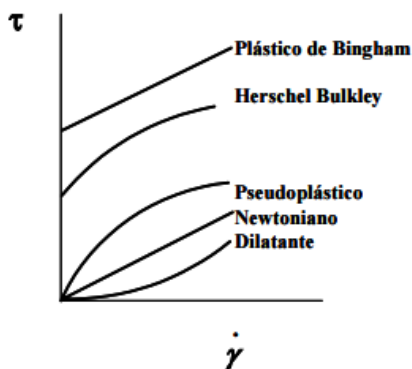
- Fluidos de Herschel Bulkley

Segundo Shiroma (2012), assim como fluidos de Bingham, fluidos de Herschel Bulkley necessitam de uma tensão inicial para escoar, a diferença entre eles é que após o fluido conseguir essa tensão inicial a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação é não linear, como pode ser visto na Figura 15. A equação matemática para esse fluido é representada pelo modelo de Herschel- Bulkley, Equação 9.

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad [9]$$

Sendo: τ = tensão de cisalhamento (Pa); τ_0 = tensão inicial (Pa); K = índice de consistência (Pa.s); $\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s^{-1}); n = índice de comportamento.

Figura 15. Curva de fluxo de fluidos Newtoniano independentes do tempo.



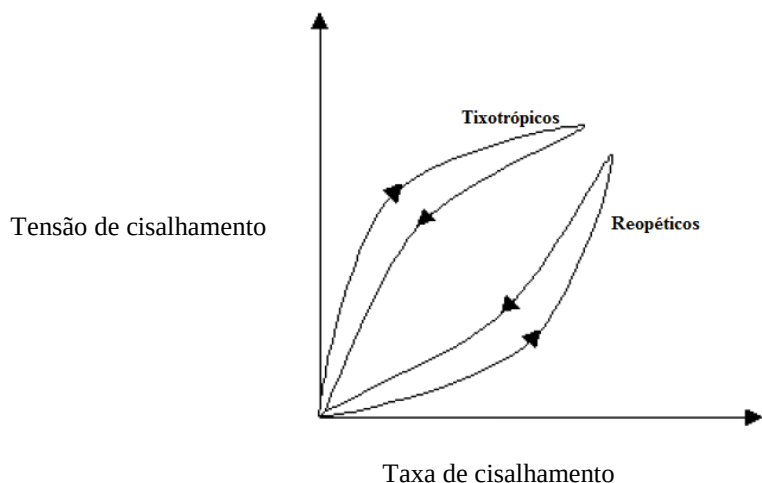
Fonte: SCHRAMM (2006).

2.4.2.2c Dependentes do tempo

-Fluidos tixotrópicos e reopéticos

Os fluidos classificados como reopéticos apresentam como comportamento um aumento da tensão de cisalhamento com um aumento do tempo de fluxo, o oposto ocorre com os fluidos tixotrópicos, ou seja, há uma diminuição da tensão de cisalhamento com o tempo (AMUI, 1979). O aumento da viscosidade durante o cisalhamento também é uma característica da reopeticidade, esses fluidos quando em repouso, recuperam sua forma original, ou seja, de baixa viscosidade. Esses dois tipos de fluidos possuem propriedades de fluxo opostas. A tixotropia é considerada como comportamento muito comum para muitos fluidos, enquanto a reopexia é muito rara (SCHRAMM, 2006). A Figura 16 mostra as curvas características de fluidos reopéticos e tixotrópicos.

Figura 16. Curva de fluxo características de fluidos dependentes do tempo.



Fonte: Adaptado de SCHRAMM (2006).

2.4.2.2d Fluidos viscoelásticos

Esses fluidos possuem características viscosas e elásticas, apresentam deformação proporcional ao efeito da viscosidade, bem como o elástico, que é função do tempo (SHIROMA, 2012). A tensão de cisalhamento depende apenas da taxa de deformação em um fluido perfeitamente viscoso. Em contrapartida, a tensão depende somente do tamanho da deformação sofrida em um sólido perfeitamente elástico. Em materiais viscoelásticos, parte da energia é

dissipada e outra armazenada e a tensão depende do histórico da deformação, é necessário de um tempo para que o material volte à forma original (GRAESSLEY, 1984).

2.4.3 Reologia do biodiesel

A reologia tem sido recentemente usada como uma ferramenta para medir a viscosidade de diferentes tipos de biodiesel e suas misturas com o diesel (SANTOS *et al.*, 2011; FRANCO *et al.*, 2011; JOSHI *et al.*, 2007; CAVALCANTI, 2013), em que autores obtém curvas de fluxos em diferentes temperaturas e de misturas, com o objetivo de verificar o efeito dessas propriedades sobre a viscosidade do combustível (ALICKE *et al.*, 2015).

A investigação do comportamento reológico (CR) do biodiesel é de extrema importância uma vez que dita os padrões e os problemas de escoamento desse combustível nos motores. Aumentos significativos na viscosidade dinâmica do biodiesel devido ao abaixamento da temperatura podem ser acompanhados pela transição do CR do combustível de fluido Newtoniano (FN) para o de um fluido não-newtoniano (FNN), o que afeta as propriedades de escoamento a frio (PEF) deste (MACHADOS, 2002), além disso, a caracterização reológica são importantes em processos de transferência de massa que ocorrem em processos industriais, sendo indispensáveis na otimização, controle e cálculos de processos (REID *et al.*, 1977).

Santos et al. (2008) reportam estudo do comportamento reológico para o B100 etílico de babaçu na temperatura de 25 °C e na temperatura do PN (15 °C). Os CR observados foram: a) FN, $n = 1$ (25° C); b) FNNIT – pseudoplástico, $n = 0,734$ (15° C). O CR dos B100 e Misturas BX depende do teor (e tipo) de ácidos graxos saturados de cadeias longas presentes nas várias matérias-primas usadas na produção deste combustível, pois estes ácidos apresentam $PN \geq 0^\circ \text{C}$ (KNOTHE et al., 2005).

Silva *et al.* (2015) estudaram o comportamento reológico de óleos vegetais (algodão, canola, girassol, milho e soja) utilizados para a produção de biodiesel nas temperaturas de 30, 45 e 60°C com quatro modelos reológicos a) Ostwald-de- Waele; b)Herschel-Bulkley ; c)Newton; d) Bingham. Nessa faixa de temperatura observaram que tais óleos apresentaram comportamento newtoniano. Em relação aos modelos analisados ele concluiu que os modelos de Newton e Ostwald-de-Waele foram os modelos mais adequados para representação do comportamento reológico para os óleos vegetais analisados.

Cavalcanti (2013) realizou um estudo do comportamento reológico em biodiesel de óleo de soja, sebo de boi, algodão, diesel e suas misturas BX em uma taxa de cisalhamento de 300,0 a 2200,0s⁻¹ e faixa de temperatura variando de -2°C a 90°C. O pesquisador observou que nessas condições todos os combustíveis estudados e suas misturas BX, apresentaram comportamento newtoniano, porém para uma taxa de cisalhamento variando de 0,0 a 550s⁻¹ e faixa de temperatura 11°C, <T ≤ PN, tais combustíveis apresentaram comportamento pseudoplástico. Próximo do PN eles apresentaram a transição do comportamento newtoniano para o pseudoplástico.

2.5 PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS

2.5.1. Massa específica

Tesfa et al. (2010) afirmam que a potência produzida pelo motor é diretamente proporcional à massa de combustível queimada. Como a bomba injetora alimenta volumes constantes de óleo diesel para o motor, a uma dada rotação, a massa específica influi na massa injetada, que por sua vez, define a potência produzida e o consumo volumétrico específico de óleo diesel. Assim, a massa específica do combustível deve ser controlada em uma faixa para evitar variações na potência produzida para um mesmo volume injetado na câmara. A massa específica do combustível confere as seguintes influências: a) No motor: quanto maior o valor da massa específica, para uma dada quantidade de ar, menor o consumo específico e maior a potência gerada; b) Nas emissões: o aumento no valor da massa específica do combustível provoca um aumento na produção de CO e de particulados.

Segundo Boehman *et al.* (2004), as variações na taxa de fluxo no sistema de injeção são reponsáveis pelas variações nas emissões de poluentes, tais como NOx. As condições de funcionamento no sistema de injeção geram uma onda de pressão no tubo de alimentação do injetor (BOUDY, 2008), podendo modificar o fluxo de massa entre o injetor, logo, as propriedades de pressão e massa total injetada irá influenciar o processo de injeção (BOUNDY & SEERS, 2009). Além disso, se o combustível apresentar um alto valor de massa específica influenciará negativamente o processo de atomização (MISRA & MURTHY, 2011).

O desenvolvimento de métodos de previsão é de grande importância na estimativa de propriedades do biodiesel, o que pode ser uma ferramenta útil para ser incorporados em

simuladores para otimização de processos (CHUM-IN *et al.*, 2017), bem como o desenvolvimento de melhores modelos de combustão (RAMÍREZ VERDUZCO, 2013).

A literatura pertinente ao tema apresenta modelos preditivos semi-empíricos para massa específica de líquidos, tendo como variável primária a temperatura. Dentre estes encontra-se o clássico Modelo de Liew (Equação 10) (REID *et al.*, 1987)

$$\rho(T) = A_L + B_L T \quad [10]$$

Sendo: A_L , B_L e T os parâmetros do modelo, a serem estimados com base em dados experimentais, e a temperatura, respectivamente.

Benjumea *et al.* (2008) verificaram os coeficientes do modelo de Liew para o diesel, B100-De e suas misturas B5 e B20, conforme Tabela 5.

Tabela 5- Coeficientes do Modelo de Liew para a massa específica do Biodiesel de dendê, suas Misturas com o diesel (B5 e B20) e óleo diesel

Combustível	A_L	B_L	R^2
B100	882,67	0,73	0.997
B20	876,64	0,71	0.998
B5	873,06	0,69	0.994
Diesel	869,62	0,68	0.997

Fonte: Benjumea *et al.* (2008)

A massa específica do biodiesel pode ser calculada utilizando a regra da mistura de Kay, considerando que esse combustível se aproxima de uma mistura ideal, assumindo a ausência de excesso de volume na mistura e que biodiesel é uma mistura simples composta em geral por menos de dez ésteres alquílicos de ácidos graxos (Equação 11).

$$\rho_b = \sum_{i=1}^n w_i \rho_i \quad [11]$$

Em que w_i é a fração mássica e ρ_i a massa específica em g/cm^3 dos ésteres alquílicos presente no biodiesel e ρ_b a massa específica do biodiesel.

A Equação 11 requer o conhecimento prévio das propriedades físicas experimentais para cada composto (FAME) para estimar as propriedades da mistura, além disso, devem ser avaliados à mesma temperatura do biodiesel. Para fornecer uma solução útil ao problema a Equação 11 é

substituída pela Equação 12, a qual calcula os ésteres individualmente, obtendo-se a Equação 11 (RAMÍREZ-VERDUZCO, 2013).

$$\rho = 1,609 + \frac{3,575}{M} + 0,0113N - 7,41 \times 10^{-4}T \quad [12]$$

Em que M é o massa molecular, N é o número de duplas ligações presente na cadeia de ácido graxo e T a temperatura.

$$\rho_b = \sum_{i=1}^n w_i \left(1,069 + \frac{3,575}{M_i} + 0,0113N_i - 7,41 \times 10^{-4}T \right) \quad [13]$$

Sendo w_i a fração mássica, M_i a massa molecular, N_i o número de duplas ligações, T a temperatura e ρ_b a massa específica do biodiesel.

Ramírez Verduzco (2013) verificou a predição da massa específica em diferentes temperaturas para 18 amostras de biodiesel, obtendo o menor desvio absoluto para o biodiesel de pinhão manso e maior desvio para o babaçu. Em seu trabalho foi concluído que a regra da mistura de Kay em conjunto com modelos empíricos de FAMES previu com sucesso a massa específica para o biodiesel.

Modelo preditivo para massa específica incluindo pressão e temperatura foi utilizado por Chhetri & Watts (2012), em elevadas pressões e temperaturas. Os autores utilizaram o modelo da Equação 14 para o biodiesel de canola, pinhão-manso e de *Sapindus mukorossi*, a temperatura variou de 295K a 573K e a pressão de 0,1MPa a 7,0MPa. Os erros relativos máximos entre os valores experimentais e do modelo foi de 1,98% para o biodiesel de canola, 2,95% para o pinhão-manso e 2,95% para o biodiesel de *Sapindus mukorossi*.

$$\rho = 1036 - 0,643T + 0,00423P \quad [14]$$

Em que ρ é a massa específica do biodiesel, T a temperatura e P a pressão.

Benjumea et al. (2008) avaliaram a regra de Kay que foi usada para predizer os valores de massa específica das misturas BX (B5, B20 e B100) com biodiesel de óleo de dendê a fim de avaliar o efeito das temperatura 16, 40 e 100°C sobre a massa específica dos combustíveis puros e suas misturas, aplicando regressões estatísticas ao conjunto de dados. Os autores obtiveram desvio médio de 0,13%, 0,15% e 0,19% para as temperaturas de 16, 40 e 100°C, respectivamente.

Cavalcanti (2013) testou o modelo de Ramirez-Verduzco *et al.* 2012 no biodiesel de algodão, sebo de boi e soja e suas misturas BX (Diesel, B5, B10, B20, B30, B40, B50), esse

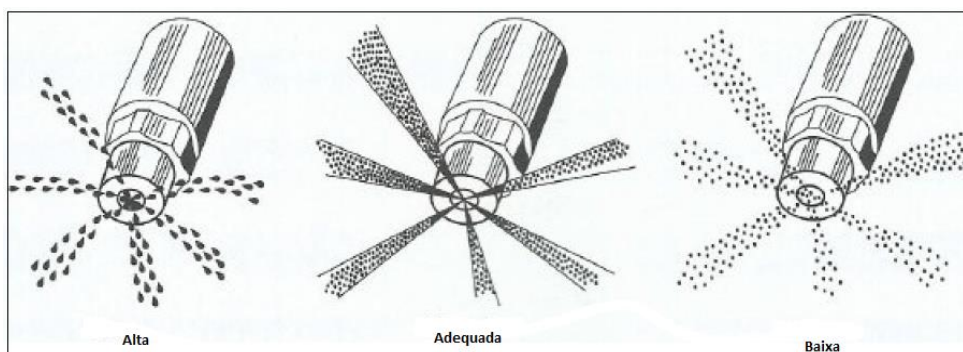
modelo se mostrou efetivo no que se refere a predição da massa específica. Tal modelo toma como base a temperatura e a fração volumétrica do biodiesel na mistura, como pode ser verificado na Equação 15.

$$\rho(x,T) = ax + \beta T + \delta \quad [15]$$

2.5.2 Viscosidade

A viscosidade tem grande influência no processo de injeção e combustão do combustível (CERIANI *et al.*, 2011). Elevada viscosidade causa baixa atomização e obstrução do injetor, pois ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição na eficiência da atomização na câmara de combustão, ocasionando deposição de resíduos nas partes internas do motor. Os fatores que ocasionam aumento da viscosidade do biodiesel são sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di e triglicerídeos) e os produtos de degradação oxidativa do biodiesel. Estes contaminantes podem ser mensurados indiretamente por meio da determinação da viscosidade cinemática a 40°C, conforme Resolução ANP n°45/2014 (LOBO *et al.*, 2009). Em contrapartida, a viscosidade baixa, provoca dispersão excessiva e lubrificação inadequada do sistema de injeção, ocasionando problemas na bomba de injeção (FARAH, 2012). A Figura 17 ilustra a influência da viscosidade no sistema de injeção.

Figura 17- Influência da viscosidade no sistema de injeção.



Fonte: Farah (2012).

Assim como para a massa específica, existem modelos para estimar a viscosidade do biodiesel e suas misturas. Diferentes correlações baseada em dados experimentais para estimar a viscosidade do biodiesel ou FAMES. Tate e Gerpen (1999) desenvolveram um modelo para determinar a viscosidade cinemática e dinâmica (Equação 15 e 16, respectivamente) de biodiesel

e suas misturas BX em diferentes temperaturas, esse modelo varia com o tipo de biodiesel e sua fração nas misturas, restringindo o seu uso geral.

$$\nu = \exp\left(A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2}\right) \quad [15]$$

$$\mu = \exp\left(A + \frac{B}{T - T_0}\right) \quad [16]$$

Em que A, B e C são constantes, T a temperatura em K, μ a viscosidade dinâmica (Pa.s) e ν a viscosidade cinemática em mm²/s.

Guzman em 1913 propôs um modelo para descrever o efeito da temperatura sobre a viscosidade cinemática conhecida com Equação ou Modelo de Andrade conforme Equação 17.

$$\ln \nu = A + \frac{B}{T} \Rightarrow \nu = A' e^{\frac{B}{T}} \quad [17]$$

Ramirez Verduzco (2013) desenvolveu um modelo para estimar a viscosidade dinâmica de 18 amostras de biodiesel em uma faixa de temperatura de 275K a 375K, utilizando uma equação que determina a viscosidade de ésteres metílicos (Equação 18) na qual foi substituída na equação que utiliza a regra de misturas (Equação 19) obtendo-se a Equação 20.

$$\ln \mu = -18,354 + 2,362 \ln M - 0,127 N + \frac{2009}{T} \quad [18]$$

$$\ln \mu_b = \sum_1^n x_i \ln \mu_i \quad [19]$$

$$\ln \mu_b = \sum_{i=1}^n w_i \left(-18,354 + 2,362 \ln M - 0,127 N_i + \frac{2009}{T} \right) \quad [20]$$

Allen *et al.* (1999) aplicaram a equação de regra de misturas para calcular a viscosidade dinâmica de misturas binárias, ternárias e quaternárias de ésteres etílicos de ácidos graxos, bem como de ésteres metílicos, com erros de 3,7% e 3%, respectivamente. Os pesquisadores concluíram que os resultados de previsão de viscosidade dinâmica para biodiesel utilizando a regra de mistura é útil e tem um desvio relativamente pequeno.

Yuan *et al.* (2009) aplicaram a equação de Grunberg- Nissan (Equação 21), a qual tem formato da equação da regra de misturas, mas com um termo que considera a interação entre os ésteres. Esses autores calcularam primeiramente a viscosidade dinâmica dos ésteres individualmente conforme Equação 22, usando um conjunto de parâmetro (A, B e C) para cada FAME. A viscosidade de 9 amostras de biodiesel na faixa de 20 a 100°C foram estimadas por essa equação, resultando em erro máximo de 7,2% para a temperatura de 20°C.

$$\ln \phi(T, x) = \sum_{i=1}^n x_i \ln \phi_i(T) + \sum_{i=j}^n \sum x_i x_j G_{ij}(T) \quad [21]$$

Sendo: ϕ : a propriedade fluidodinâmica média da mistura de líquidos; ϕ_i : propriedade fluidodinâmica do componente i puro; x_i e x_j : fração volumétrica dos componentes da mistura; G_{ij} : parâmetro de interação; n: número de componentes.

$$\ln \mu = \left(A + \frac{B}{C + T} \right) \quad [22]$$

Alpetekin e Canakci (2008) investigaram a variação da viscosidade em função da composição em diferentes misturas de biodiesel. O teste foi realizado a 40°C em amostras de biodiesel de óleo de dendê residual, girassol, soja, milho, semente de algodão e diesel. Esses autores desenvolveram uma equação empírica quadrático (Equação 23) para calcular a viscosidade cinemática de misturas, tomando como principal parâmetro a fração de biodiesel, concluindo que os valores estimados estavam próximos dos valores previstos.

$$\nu_{mistura} = Ax^2 + Bx + C \quad [23]$$

Sendo: ν : viscosidade cinemática (mm²/s); A, B e C: são coeficientes; x: fração de biodiesel presente na mistura.

Segundo Reid *et al.* (1987), as propriedades fluidodinâmicas de uma mistura de líquidos, tais como viscosidade, em condições isobáricas, podem ser estimados por meio de interpolação

entre os valores para os componentes puros. Nesse caso, utiliza-se Grunberg- Nissan (Equação 20).

Desprezando as interações (misturas de líquidos não-associados), $G_{ij} \rightarrow 0$, a Equação 21 pode ser simplificada, tornando-se o Modelo de Mistura de Arrhenius (Equação 24) (CAVALCANTI, 2013).

$$\ln \phi(T, x) = \sum_{i=1}^n x_i \ln \phi_i(T) \quad [24]$$

Considerando a hipótese que as misturas BX comportam-se idealmente, a Equação 24 pode ser usada para estimar a viscosidade cinemática a uma dada temperatura, conforme Equação 25.

$$\ln \nu_{Mist}(x_{Bi}, T) = x_{B100} \ln \nu_{B100}(T) + (1 - x_{B100}) \ln \nu_{Diesel}(T) \quad [25]$$

Sendo: x_{Bi} : fração volumétrica do biodiesel na mistura BX.

2.6 PROPRIDADES DE ESCOAMENTO A FRIO

As propriedades de escoamento a frio pontos de névoa (PN), ponto de fluidez (PF) e ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) são de grande importância em regiões de clima ameno (DUNN *et al.*, 1996). Elevadas propriedades de escoamento a frio de um combustível podem causar problemas como entupimento dos filtros e das linhas de combustível no motor devido a formação de cristais de EAAG (LANJEKAR & DESHMUKH, 2016).

Quando a temperatura cai abaixo do ponto de névoa do B100, os EAAG saturados de cadeias longas apresentam-se tendência de nuclearem-se, formando cristais que ficam suspensos na fase líquida, entupindo ou restringindo o escoamento das linhas de combustível e filtros durante a ignição matinal, consequentemente, levando a interrupção na alimentação do combustível e as falhas no motor (KNOTHE *et al.*, 2006).

O PN é a menor temperatura em que se observa a formação de uma turvação do combustível, indicando o início da cristalização de alguns componentes que possuem menor ponto de fusão, culminando em separação de fases, quando aquele é submetido a baixas

temperaturas de resfriamento contínuo. Valores de PN superiores à temperatura ambiente conduzem a maiores dificuldades de partida, assim como, a perdas de potência do motor devido à obstrução de tubulações e filtros de combustível (BHALE *et al.*, 2009).

Com a diminuição da temperatura além do PN, formam-se mais sólidos aproximando-se do ponto de fluidez (PF), o qual é a menor temperatura em que o material deixa de fluir (BHALE *et al.*, 2009). O PF estabelece as condições de manuseio e estocagem do produto. Especificam-se limites variados para esta característica, dependendo das condições climáticas das regiões, de modo a facilitarem as condições de uso do produto (CASAS *et al.*, 2010).

. O PEFF é a temperatura mínima em que um combustível líquido é capaz de passar através de um filtro padrão em um intervalo de tempo de 60s. Em países frios, o alto valor de PEFF causa entupimento de motores facilmente (VERMA *et al.*, 2016b).

A Tabela 6 apresenta os valores de propriedades de escoamento a frio do biodiesel de óleo de soja, dendê, algodão, sebo de boi e diesel. É possível observar que o biodiesel de dendê tem os maiores valores para as três propriedades.

Tabela 6-Propriedades de escoamento a frio do diesel, biodiesel de soja, algodão, dendê e sebo de boi.

Combustível	PN (°C)	PEFF (°C)	PF (°C)	Fonte
B100- Soja	2	-3	-5	Cavalcanti (2013)
B100- Sebo de boi	17	14	13	Cavalcanti (2013)
B100- Algodão	7	4	2	Cavalcanti (2013)
B100 -Dendê	21	19	13	Verma et al (2016a)
Diesel	11	9	0	Cavalcanti (2013)

As propriedades de escoamento a frio dependem dos ácidos graxos de cadeia saturada presente no biodiesel. O ponto de fluidez aumenta com o aumento do comprimento da cadeia carbônica e diminui com o aumento de duplas ligações presente em sua estrutura. Compostos saturados com 10 ou mais carbonos são sólidos a temperatura ambiente, enquanto que, componentes insaturados com dupla ligação, são líquidos a temperatura ambiente (ALTAIE *et al.*, 2015). De acordo com Knothe (2005), a presença de EAAG saturados no biodiesel aumenta os valores dos PN e PF.

O maior problema associado ao biodiesel de óleo de dendê está associado as propriedades de escoamento a frio (SANDRA et al., 2013). Os EAAG oriundos de gordura animal e de alguns óleos como os de dendê e babaçu possuem propriedades negativas para o B100, pois a grande quantidade de EAAG saturados o leva a apresentar PN e PEFf mais altos, em comparação com aqueles de origem vegetal, assim tornando inviável o seu uso puro em regiões com temperaturas baixas. Altos valores dos PN e ponto de fusão do B100-Sb (biodiesel de sebo de boi) e biodiesel de dendê (B100-De) implicam no seu alto PF (KRAUSE, 2008). Esta característica não é peculiar do B100. O óleo diesel mineral contém parafinas que apresentam comportamentos similares (SOLDI et al., 2008). Por outro lado, esses EAAG também apresentam propriedades positivas em relação ao B100.

Uma maneira de superar as propriedades indesejáveis do B100-Sb e do B100-De é produzir misturas com o diesel ou com outros óleos, reduzindo essas propriedades e tornando o uso viável em climas frios. De acordo com as pesquisas realizadas por Teixeira et al. (2010), através de medidas de viscosidade, massa específica, PEFf e ponto de fulgor foi demonstrada que é viável a utilização de misturas do B100-Sb com o B100-S (soja) e com o diesel. Krause (2008) comparou o PEFf dos B100-Sb, B100-S, B100-OR (oliva residual), B100-Gf (gordura de frango), concluindo que B100-Sb apresentava maior PEFf. No entanto, a mistura B2 apresentou PEFf semelhante ou até melhor que os EAAG origem vegetal e animal. A Tabela 7 apresenta alguns resultados de testes físico-químicos para os B0, B100-Sb e B100-S (TEIXEIRA et al., 2010).

Tabela 7- Propriedades físico-químicas do B100-Sb, B100-S e diesel

B100	Viscosidade a 40°C (mm ² s ⁻¹)	Massa específica a 20°C (kg.m ⁻³)	PEFF (°C)	Ponto de Fulgor (°C)
B100-Sb	4,9	832,0	15,0	152,0
B100-S	4,2	845,0	4,0	156,0
Diesel	3,5	801,4	10,0	57,0

Fonte: TEIXEIRA et al. (2010)

As propriedades de escoamento a frio podem ser melhoradas para facilitar sua bombeabilidade em períodos de baixa temperatura por intermédio de várias técnicas: a) Formulação de misturas de biodiesel/diesel mineral (VERMA et al., 2016a); b) Formulação de

misturas biodiesel/ etanol ou biodiesel/querosene (VERMA et al., 2016a); c) Tratamento do biodiesel com aditivos *Cold Flow Improver* (CFI) tradicionalmente desenvolvidos para o diesel mineral (LV et al., 2013); d) Adição de substâncias tensoativas (WANG et al., 2011); e) Fracionamento com tensoativo (WANG et al., 2011); f) Winterização para reduzir a quantidade de ésteres alquílicos saturados (DUNN et al., 1996); g) misturas com biodiesel de diferentes biomassas (ZULETA et al., 2012).

Verma et al. (2016a) relatam o efeito da adição de etanol, diesel e querosene ao biodiesel de dendê, observaram que tais compostos químicos melhoram o ponto de névoa (PN) e o ponto de fluidez PF. O melhor resultado foi da mistura do biodiesel de óleo de dendê com querosene na concentração de 20% v/v. Os PN e PF reduziram de 21° C e 19,7° C para 2,8° C e -1,9°C, respectivamente.

Lv et al. (2013) encontraram para o biodiesel de óleo de dendê, os valores de 18° C, 16° C e 13° C para os PN, PEFF e PF, respectivamente. Eles utilizaram dois comerciais CFIs (cold flow improve) que foram o DEP (nome comercial) e o PEG (éster poliglicerol) e um CFI produzido por eles em laboratório nomeado de PA. Conseguiram baixar o PEFF para 7°C com adição de DEP:PGE:PA em proporção de 3:1:1 v/v ou 2:2:1 v/v.

Ali et al. (2016) sugeriram que a formulação da mistura 30% v/v de biodiesel de dendê com o diesel de petróleo (mistura B30) é ótima, uma vez que gerou a redução o PF de 14°C (biodiesel puro) para 0° C.

Altaie et al. (2015) investigaram o efeito da adição do oleato metílico (MO) sobre as propriedades de escoamento a frio (PN e PEFF) do biodiesel de óleo de dendê (POME). Observaram que na concentração de 50% de MO o PN e PEFF reduziram 70,88% e 91,69% do valor original (biodiesel puro), respectivamente (PN- POME:18°C; POME/50%MO: 5,3°C).

Cavalcanti (2013) realizou um estudo de adição de triacetina no biodiesel de sebo de boi (B100-Sb), soja (B100-S) e de algodão (B100-A), e no diesel e suas misturas BX, verificando-se que o ponto de névoa de tais combustíveis e suas misturas BX foi discretamente afetado pela triacetina, o PEFF manteve-se praticamente inalterados, enquanto que o PF figurou como a propriedade de escoamento a frio mais afetada pela adição da triacetina, tendo seu efeito mais efetivo no B100-Sb e suas misturas BX.

2.6.1 Técnica de fracionamento com tensoativo

O fracionamento com tensoativo em óleo e gorduras consiste em uma etapa de cristalização e outra de separação. Na etapa da cristalização ocorre a cristalização parcial do óleo a uma determinada temperatura, enquanto que, a etapa de separação é acompanhada por adição da solução aquosa contendo surfactante e um eletrólito, essa solução molha os cristais produzidos na etapa de cristalização parcial (GLASSNER et al., 1984). A cristalização parcial do óleo é considerada por ter cristais de gorduras rodeadas por óleos. Os cristais são recobertos pelo deslocamento do óleo por uma solução aquosa contendo surfactante e eletrólito (sulfato de sódio, sulfato de magnésio ou citrato de sódio) (GLUTER et al., 1972).

Dodecil de sulfato de sódio (Figura 18) geralmente é utilizado nessa técnica (Glassner and Grulke, 1985; Wang et al, 2011; GLASSNER et al., 1984), esse tensoativo é classificado como aniônico e tem molécula anfílica. Uma molécula anfílica consiste em duas partes: por um lado um grupo polar com heteroátomos tais como oxigênio, enxofre, fósforo e nitrogênio, incluídos em grupos funcionais como álcool, tiol, éter, éster, ácido, sulfato. Por outro lado um grupo essencialmente apolar compostos por hidrocarbonetos alquílicos ou alquilbenzeno (SLAGER, 2016). No presente trabalho também foi testado o fracionamento com o Tween 80 (Figura 19), um surfactante não-iônico. Estes são bons tensoativos, emulsificantes e tem boa molhabilidade, propriedade essencial para o processo de fracionamento (SLAGER, 2016).

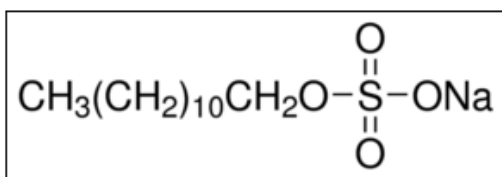


Figura 18. Molécula de dodecil de sulfato de sódio

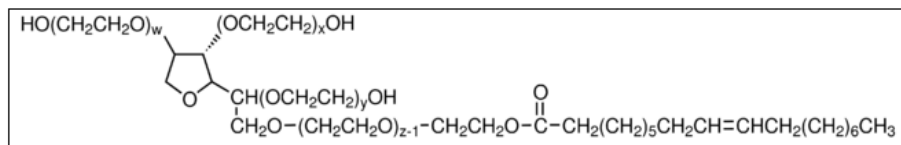


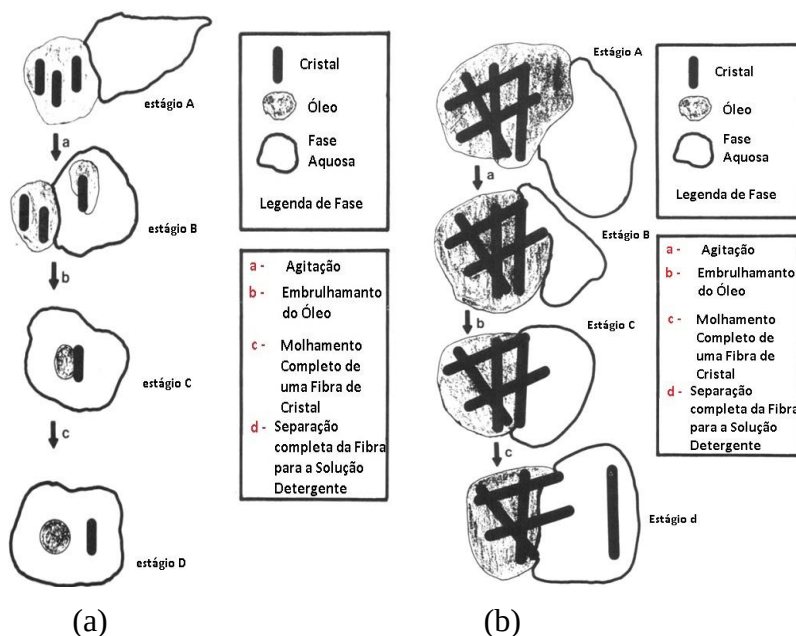
Figura 19. Molécula de tween 80.

O tensoativo é adsorvido em todos os tipos de interfaces, essa adsorção é de extrema importância no processo fracionamento, pois as propriedades de interfaces cristal-óleo, cristal-solução aquosa e óleo-solução aquosa são alteradas pela adsorção. O grau de adsorção depende da concentração e do tipo de tensoativo, do material em que o surfactante é adsorvido. O eletrólito aumenta a adsorção e o aumento da temperatura tem comportamento inverso (GLUTER et al., 1972).

A agitação após a adição da solução surfactante proporciona um maior contato entre a fase óleo, cristal e solução aquosa, quando o contato com essas três fases é criado à alta concentração de tensoativo na solução aquosa envolve o óleo da superfície cristalina quase que imediatamente (GLASSNER et al., 1984).

A Figura 20 mostra o mecanismo do processo de fracionamento com tensoativo: a) em um cristal; b) em um aglomerado de cristais por observação em um microscópico. Os estágios A e D foram observados diretamente, as fases B e C foram propostas baseado na teoria de fracionamento com tensoativo. O estágio representa a etapa de agitação das três fases, seguido pelo estágio B, onde ocorre o embrulhamento do óleo. A fase C representa o molhamento completo do cristal aglomerados ou não e do óleo, finalizando com a fase D, na qual ocorre a separação do óleo, fase cristalina e solução aquosa (GLASSNER et al., 1984).

Figura 20. Mecanismo que ocorre com o fracionamento com tensoativo: a) em um único cristal; b) em um aglomerado de cristais.



Fonte: Glassner et al. (1984).

Wang et al. (2011) usaram o método de fracionamento com tensoativo para remover frações com alto ponto de fusão do biodiesel do óleo de fritura, objetivando de melhorar o ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) obtendo uma redução do PEFF de -10 para -17°C com 0,3%(SDS) e obteve também uma redução no ponto de fusão de 5°C para 0°C.

2.7 ESTABILIDADE OXIDATIVA

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra à oxidação. Ela é expressa pelo período de indução – tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação que é dado em horas (GARCIA-MESA et al., 1993). O biodiesel quando exposto ao ambiente tanto absorve como reage com o oxigênio atmosférico produzindo aldeídos, álcoois, pequenas cadeias de ácido carboxílicos e sedimentos (BANNISTER et al., 2011). Na precipitação esses produtos insolúveis resultam em entupimentos, corrosão e incrustações no sistema de injeção e do tanque de armazenamento do combustível (DWIVEDI & SHARMA, 2014).

A oxidação dos compostos podem ser influenciadas por vários fatores, como temperatura, pressão do oxigênio, perda de anti-oxidantes naturais, ausência de desativadores de metais, tempo de armazenamento, exposição a luz ultravioleta ou visível dentre outros (GRABOSKI et al., 1998). Quando o biodiesel é exposto a períodos longos de armazenamento sofre auto-oxidação catalisada por fatores como exposição ao ar, calor, traços de metais ou peróxido, afetando como consequência sua qualidade. A auto-oxidação do biodiesel está relacionada com as ligações duplas presentes na cadeia (VASCONCELOS, 2009).

Outro fator que afeta a estabilidade oxidativa do biodiesel geralmente depende dos EAAG presentes na biomassa. O biodiesel com alta quantidade de EAAG insaturados, como linolênico (C18:3) e linoleico(C18:2) estão especialmente propensos a oxidação (TANG et al., 2008). Isto está atribuído ao fato de que as cadeias desses EAAG insaturados são mais reativas e susceptíveis a ataques de radicais livres (KARAVALAKIS et al. 2010).

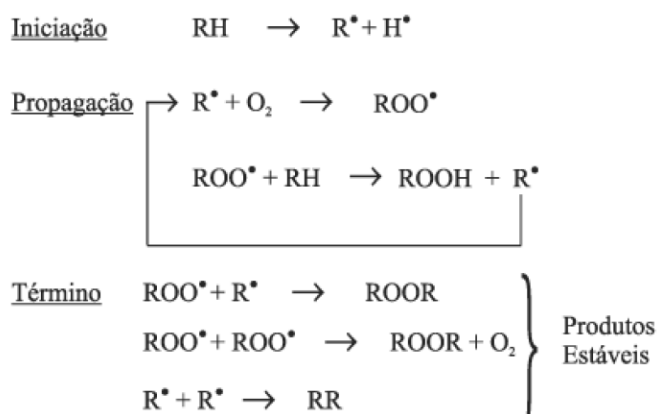
2.7.1 Tipos de estabilidades

- Estabilidade oxidativa

Para que haja a oxidação em óleos e gorduras é necessário que ocorra uma reação em cadeia através de radicais livres (Figura 21). A oxidação primária ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Os produtos formados são distinguíveis por suas características organolépticas. O radical livre ($R^\bullet$) é uma espécie química que possui um número ímpar de elétrons, sendo, portanto, altamente reativo e instável (RAMALHO & JORGE, 2006). Como o biodiesel é um derivado do óleo e gorduras o processo de oxidação é semelhante (CANDEIA, 2008).

Na etapa de iniciação, o hidrogênio é removido do átomo de carbono para formação do radical livre, se o oxigênio diatômico está presente haverá a formação do radical peróxido extremamente rápida, não permitindo alternativas significativas para o radical livre (etapa de propagação) (CHURCH, 1985). O radical livre do peróxido não é tão reativo comparado ao radical livre do carbono, no entanto é suficiente reativo para remover rapidamente o hidrogênio para formar outro radical livre e um hidroperóxido (ROOH). Um novo radical livre de carbono pode reagir com o oxigênio diatômico para continuar a propagação do ciclo, esta reação em cadeia termina quando dois radicais livres reagem para formar um produto estável (JAIN & SHARMA, 2010).

Figura 21. Esquema geral da auto-oxidação de ácidos graxos poliinsaturados ($R^\bullet$ = radical livre, RH = ácido graxo insaturado, $ROO^\bullet$ = radical peróxido, ROOH = hidroperóxido)



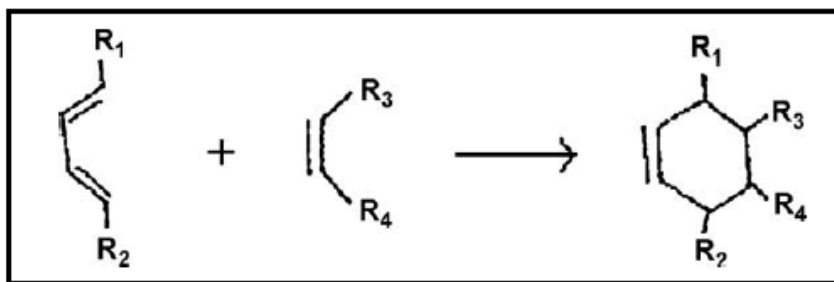
Fonte: Ramalho e Jorge, 2006.

Na oxidação secundária os hidroperóxidos se decompõe para formar aldeídos, tais como, propanais, hexanais e heptanais, juntamente com ácido fórmico, alcoóis alifáticos e ésteres formiatos (NEFF, 1994). Há ainda a formação de ácidos graxos de cadeia mais curta que causam aumento da acidez do biodiesel (MITTELBAACH & GANGL, 2001). A reação de oxidação prossegue até os sítios ativos ou o oxigênio disponível estarem completamente esgotados (SALUJA et al., 2016).

-Estabilidade térmica

Oxidação térmica é definida como a taxa de oxidação que aumenta a massa molecular de óleos e gorduras quando exposta a altas condições de temperaturas (YAMANE et al., 2007; DUNN ROBERT, 2008). Quando isso ocorre, a estrutura olefínica é interrompida por uma parte metilênica e começa a isomerizar para uma estrutura conjugada mais estável. Uma vez que essa isomerização é iniciada um grupo dieno conjugado reage com um único grupo de olefina a partir de outra cadeia de ácido formando um anel de ciclo-hexeno (Figura 22), esta reação entre a di-olefina conjugada e a mono-olefina é chamada de reação Diels Alder (FORMO et al., 1979; JOYNER & MC INTYRE, 1983).

Figura 22. Reação Diels Alder.



Fonte: Jain & Sharma (2010).

Esta reação produz compostos de carbonílicos como aldeído (formado por hidroperóxidos) ou polímeros com alta massa molecular (formado por radicais livres), esses compostos são responsáveis por aumentarem a viscosidade do biodiesel (DUNN ROBERT, 2008).

- Estabilidade de estocagem

Estabilidade de armazenamento para o biodiesel é definida como a resistência oferecida por este quando exposto a mudanças de fatores físicos e químicos do meio ambiente e a interação durante um longo período de armazenagem (WESTBROOK, 2003). Essa estabilidade refere-se à

degradação do biodiesel e sua interação com metal, luz, ar, umidades e outras condições de armazenamento (GILES, 2003).

Os efeitos da oxidação durante a estocagem são visíveis, sendo apresentado em forma de depósitos ou mudança de cor do biodiesel de amarelo para marrom, com cheiro característico de tinta (WARNER KATHLEEN & MICHAEL ESKIN, 1995). Os principais fatores responsáveis pela oxidação do biodiesel no armazenamento são umidade, água, partículas sólidas presente na amostra, produtos de degradação, presença de metais, luz e limos microbianos (ABDERRAHIM et al., 2007)

2.7.2 Antioxidantes

Para retardar o processo oxidação em óleos e gorduras são utilizados agentes inibidores de oxidação, ou seja, antioxidantes (FANG & MC CORMICK, 2006). Os antioxidantes podem ser classificados em primário ou secundário, essa classificação tem como base o mecanismo de inibição dos radicais livres e o respectivo local de atuação (SHAHIDI et al., 1992). Quando ocorre a inibição através da eliminação de radicais livres, o antioxidante é considerado primário. Antioxidantes fenólicos inibem a oxidação por meio da eliminação de radicais livres. Antioxidantes secundários impedem a taxa de iniciação por decomposição de radicais peróxidos (RIZWANUL FATTAH et al., 2014)

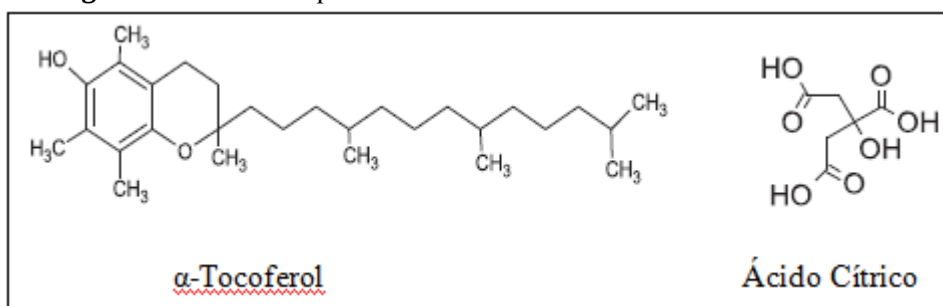
Segundo Yang et al. 2013, as reações 1 e 2 é o mecanismo de inibição oxidativa através da remoção de radicais livres. Esses radiais livres eliminados contém um hidrogênio altamente instável, o qual é rapidamente doado ao radical peróxido evitando com que ocorra o processo de oxidação lipídica. As reações 3 e 4 competem com a reação de propagação da Figura 21.



-Antioxidantes naturais

A vitamina E (tocoferóis e tocotrienóis) é um antioxidante natural existente em nas formas α , β , γ , δ (WOJDYŁO et al., 2007). Segundo Lomonaco et al. (2012), os tocoferóis promovem um efeito menor comparado aos antioxidantes sintéticos quando estas substâncias são adicionadas ao biodiesel. Ácido cítrico também é considerado um antioxidante natural, Zuleta et al. (2012) obteve 24,50 horas para o biodiesel de dendê, acrescentando no processo de purificação do biodiesel uma lavagem com ácido cítrico para aumentar a estabilidade oxidativa. A Figura 23 mostra a estrutura química do α -Tocoferol e do ácido cítrico.

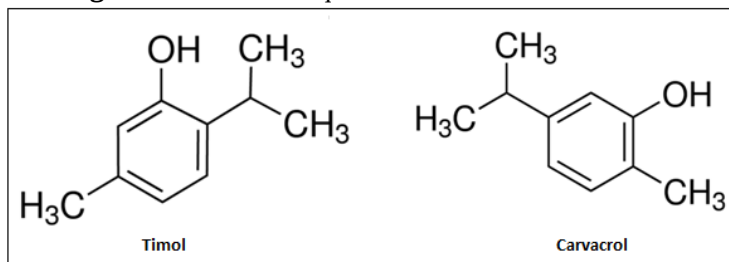
Figura 23- Estrutura química do α -Tocoferol e do ácido cítrico.



Fonte: Yang et al. (2013); Serrano et al. (2013).

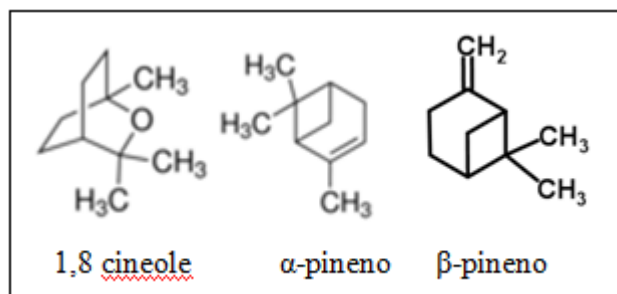
Algumas plantas utilizadas como condimentos são boas fontes de compostos fenólicos, os quais tem atividade antioxidante, devido a sua capacidade de inibir radicais livres doando átomos de hidrogênio, regenerando a molécula de éster e interrompendo o mecanismo de oxidação (BORSATO et al., 2014). O alecrim é um antioxidante natural (GUO et al., 2016) este é um dos mais estudados como antioxidantes (DEL RÉ AND JORGE, 2012), além de ser utilizado em óleos alimentícios e biodiesel, está sendo usados em óleos minerais lubrificantes (DELGADO et al., 2014). Os óleos de tomilho e de orégano foram utilizados como antioxidantes no óleo de soja em uma concentração de 3000ppm (DEL RÉ AND JORGE, 2011). Estes oxidantes naturais retardam a rancidez oxidativa por meio de captura de radicais livres, desoxidação de peróxidos e remoção de oxigênio (ZHENG et al., 2012).

Segundo Sacchetti (2005), o óleo essencial de tomilho extraído da *Thymus vulgaris* é composto principalmente por compostos fenólicos tais como de timol e carvacrol, fazendo com que esse óleo tenha um grande potencial antioxidante. De acordo com Al-Asmari et al. (2016) o óleo essencial de tomilho tem 38,71% (m/m) de carvacrol e 3,82%(m/m) de timol. A Figura 24 mostra a representação química do timol e carvacrol.

Figura 24- Estrutura química do timol e carvacrol.

Fonte: Sigma Aldrich (2016).

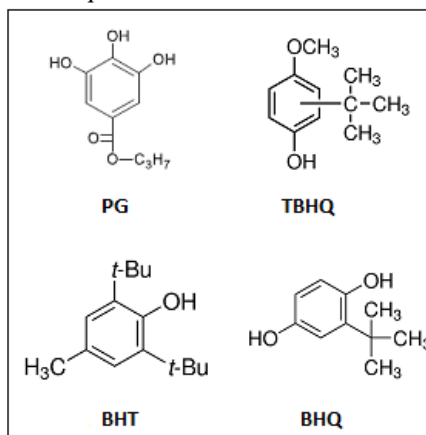
Segundo Wang *et al.* (2008), os principais componentes responsáveis pela característica antioxidante do óleo essencial de alecrim são o α - pineno, β -pineno e 1,8- Cienol. A composição dessas substâncias são 20,14%, 6,95% e 26,54% (m/m), respectivamente (JIANG *et al.*, 2011). A Figura 25 mostra a estrutura química dos principais componentes responsáveis pela atividade antioxidante do óleo essencial de alecrim.

Figura 25- Principais componentes responsáveis pela atividade antioxidante do óleo essencial de Alecrim.

Fonte: Sigma Aldrich (2016).

-Antioxidantes Sintéticos

Os antioxidantes sintéticos fenólicos mais comuns são hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), galato de propila (PG) e terc-butil-hidroquinona (TBHQ) (FOX & STACHOWIAK, 2007; WIERZBICKI, 2010). A Figura 26, apresenta a estrutura químicas desses antioxidantes sintéticos.

Figura 26- Estruturas químicas do BHT, BHA, PG e TBHQ.

Fonte : Sigma Aldrich, 2016.

Já utilizados no petrodiesel e em lubrificantes, os antioxidantes fenólicos, tem sido centro de estudos e aplicação como aditivos em biodiesel. Substâncias caracterizadas por não conterem ácidos, serem altamente solúveis em biodiesel e não corrosivas, estes antioxidantes contém em sua estrutura química apenas oxigênio, carbono e hidrogênio (INGENDO, 2010; MOSER, 2009).

Liang *et al.* (2006), verificaram a influência de antioxidantes naturais e sintético no biodiesel de óleo de dendê, os antioxidantes foram BHT, TBHQ e α -Tocoferol. Com 50 ppm de BHT e TBHQ o período de indução do biodiesel em estudo passou de 3,52h para 6,42h e 8,85 respectivamente. Utilizando 1000ppm de α -Tocoferol a estabilidade passou de 3,52 para 6,17.

Lin & Chiu (2009) estudaram a estabilidade do biodiesel produzido a partir do óleo de dendê após ser estocado a 40°C e 60°C com e sem antioxidantes, eles confirmaram que a estabilidade desse combustível degrada rapidamente à medida que aumenta o tempo de estocagem, porém a degradação foi mais intensa com o biodiesel sem BHT e estocado a 60°C.

Fattah *et al.* (2014) demonstraram que a adição de 1000ppm de BHA e BHT aumentam a estabilidade oxidativa em mistura B20 de biodiesel de dendê com o diesel mineral. A estabilidade do B20 sem antioxidantes foi de 20,6 horas com BHA foi de 30,9 horas e com BHT 29,6 horas.

Niveth & Roy (2013) estudaram a influência de antioxidantes naturais e sintéticos sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel da hevea brasiliensis fresco a 140°C, foi observado maior atividades para os antioxidantes sintéticos na seguinte ordem: GA (ácido gálico) > BHT > DTBP

(Di-terc-butil fenol) > Q (quercitina) > GT-M (extrato de metanol do chá verde) > PH-M (extrato de romã) > GT-C (extrato de clorofórmio de chá verde).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Foram adquiridos óleo de dendê não-refinado (10L) nos mercado público da cidade de São Salvador (BA). O diesel isento de aditivos utilizado nas misturas BX foi cedido Refinaria de Suape-PE. O álcool e catalisadores foram álcool metílico (Merk, P.A.), H₂SO₄ (processo de esterificação, Merk, P.A.) e KOH (processo de transesterificação alcalina, Vetec, P.A.), respectivamente. O eluente para cromatografia foi o hidrogênio da White Martins e padrão EAAG utilizado adquirido da Sigma- Aldrich. No fracionamento com tensoativo foram utilizados os compostos tensoativos Dodecil Sulfato de Sódio (Quimihal) e TWEEN 80 (VETEC) e sulfato de sódio anidro(VETEC). Para melhoramento da estabilidade oxidativa foram utilizados o óleo de alecrim adquirido em farmácias no Recife e o tomilho adquirido no mercado público do Recife.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Filtração e degomagem do óleo de dendê bruto

O óleo de dendê bruto foi aquecido a 80°C e submetido à filtração à vácuo. Após filtração o óleo foi degomado com 30% de água a 80°C, ficando sob agitação de 300 rpm (agitador FISATOM modelo 710), durante 30 minutos. Óleo degomado foi transferido para um funil de decantação, onde ficou durante 12h e posteriormente centrifugado durante 15 minutos a 3000 rpm para remoção da água utilizada na degomagem. Após centrifugação o óleo foi seco em chapa de aquecimento (marca FISATOM, modelo 752 A) durante 1 h a 100°C.

3.2.2 Caracterização físico-química do óleo degomado

O óleo degomado foi submetido à análise de massa específica, viscosidade, índice de acidez, índice de iodo e composição em ácidos graxos.

A massa específica foi realizada a 20°C conforme método ASTM D-4052, na qual foi utilizado um densímetro Anton Paar DMA 4500.

A viscosidade cinemática foi mensurada, conforme NBR 14065, através de um viscosímetro opaco, modelo 226, tamanho 200. A viscosidade foi realizada a 40°C, para manter a temperatura foi utilizado um banho (Kinematic Viscosity Bath) série KV 3000.

Os índices de acidez e de iodo do óleo de dendê foram realizados por titulação, conforme método do Instituto Adolf Lutz, 2008. Para determinação do índice de acidez, foi preparada uma solução de 25mL de éter etílico-etanol (2:1) em v/v, onde foi dissolvida 2g de óleo, a solução foi titulada com solução padronizada de hidróxido de sódio a 0,1 M até o aparecimento da coloração rosea. Para medida do índice de iodo, 0,25g de óleo foi transferido para um erlenmeyer de 500 cm³, no qual foi adicionado ciclohexano (em lugar do tetracloreto de carbono) e 25ml de solução de Wijs, essa solução ficou ao abrigo da luz por 30 minutos. Após esse período foi adicionado solução de iodeto de potássio 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria. O sistema foi titulado com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento da fraca coloração amarela, ao atingir esse ponto 1 mL da solução indicadora de amido 1% foi adicionada, continuando a titulação até o desaparecimento da coloração azul.

Na análise cromatográfica da composição em ácidos graxos, 0,25 mg de óleo de dendê foi adicionado a 500 µL de uma solução metanólica de KOH(0,5 M) e agitado em vórtex por 2 minutos. Em seguida, foi adicionado ao sistema 2 mL de n-hexano (P.A), sendo agitado mais uma vez por 2min. A amostra foi centrifugada a 4500 rpm por 6 minutos a temperatura ambiente (25°C). Do sobrenadante foi retirado 1,5 mL aproximadamente e filtrado em membrana de 0,22 µm, em seguida a amostra foi lida em cromatógrafo gasoso, com detector de ionização de chama (FID) a 300°C, coluna DB-5ms (30 m de comprimento, 250 µm de diâmetro e 0,25 µm de espessura). O cromatógrafo utilizado foi o CG-FID analítico da Agilent Technology. Vazão de gás hélio 1mL/min, temperatura do forno inicial 150°C com rampa de aquecimento do forno foi de 4°C/min até 280°C, em que foi mantido a 280°C por 5 minutos.

3.2.3 Reação de esterificação

O óleo de dendê degomado e isento de água passou pelo processo de esterificação em um reator agitado mecanicamente, acoplado a um condensador, com temperatura controlada e volume total de 500 cm³ (Figura 27 a). A reação de esterificação foi realizada por via metílica

com ácido sulfúrico (0,9% m/m , em relação a massa de óleo), razão álcool/óleo de 6:1, agitação de 300 rpm e tempo de reação de 1 hora. Após decorrido o tempo pré-determinado de processo, a mistura reagente foi transferida para um funil de decantação (Figura 27 b), deixando-se decantar durante 1 hora para separar as fases. A fase oleosa (fase inferior do funil), constituída por ésteres e triglicerídeos, foi separada e lavada com água destilada a 80°C para remover o excesso de catalisador e metanol, sendo em seguida centrifugada durante 5min a 3000 rpm para remover o excesso de água de lavagem, em centrífuga Marca PARSEC BIOTECHNIK, modelo CT 0603. O óleo esterificado foi desumidificado em chapa de aquecimento por 1 hora a 100°C.

O produto resultante da esterificação foi submetido à análise de acidez, é indicado para realização da reação transesterificação o óleo tenha uma acidez menor ou igual a 3mgKOH/g (SILVA & NETO, 2013).

Figura 27- a) Reator; b) Óleo de dendê esterificado.



(a)



(b)

3.2.4 Reação de Transesterificação

A fase oleosa seca oriunda do pré-tratamento da biomassa não-refinada foi transferida para o reator de mistura com agitador mecânico e com controle de temperatura, onde foram adicionados o hidróxido de sódio (NaOH; 0,9% m/m) que servirá de base para formação do catalisador metóxido de sódio e o álcool de cadeia curta (metanol; razão álcool/óleo 6:1 mol/mol). O tempo, a temperatura e rotação de processo foram de 1 hora, 60°C e 300 rpm,

respectivamente. Após a transesterificação o meio reacional foi transferido para um funil de decantação por 1 hora com objetivo de separar o biodiesel da glicerina (Figura 28). A fase mais leve, constituída por B100, metanol e excesso de catalisador, foi purificada primeiramente por lavagem ácida com HCl a 0,5 M, seguida de lavagem com água destilada a 80°C até o pH estar com o mesmo valor da água destilada, assegurando assim, a remoção do excesso de catalisador. Em seguida o biodiesel foi centrifugado durante 5 minutos a 3000 rpm para remover o excesso de água de lavagem. O óleo transesterificado foi desumidificado em estufa por 2 horas a 100°C.

Figura 28. Biodiesel e glicerina do óleo de dendê.



3.2.5 Caracterização física e química do biodiesel

As análises realizadas no biodiesel foram: índice de iodo, acidez e peróxido, massa específica, viscosidade, ponto de fulgor, umidade, teor de éster e composição em ésteres metílicos.

As análises referentes ao índice de acidez e iodo foram as mesmas descritas para o óleo no Item 3.2.2, bem como a massa específica e viscosidade. Porém para medição da viscosidade foi utilizado o viscosímetro opaco modelo W 274 tamanho 75.

Para realização do índice de peróxido, 1g da amostra foi pesado em um Erlenmeyer de 125 mL, no qual foi adicionado 30 mL da solução ácido acético-clorofórmio (3:2) v/v e

homogeneizado até dissolução da amostra, a esse sistema foi adicionado 0,5 mL de iodeto de potássio saturado, ficando por 1min ao abrigo da luz. Após esse período, foi acrescentado 30 mL de água e titulado com tiosulfato de sódio 0,01 M, a solução foi titulada até o quase desaparecimento da coloração amarela, adicionou-se 0,5 mL de amido 1% (indicador), continuando a titulação até o desaparecimento da coloração azul (ADOLF LUTZ, 2008).

O ponto de fulgor foi realizado conforme norma ASTM D93. O equipamento utilizado foi Ponto de Fulgor, marca Herzog, modelo HFP-360. Para realização dessa análise, foram necessários 75 mL de biodiesel, a amostra foi exposta a uma taxa de calor, a qual fornecerá uma elevação de temperatura de $3\pm 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e uma agitação de 90 a 120 rpm.

O teor de éster total foi determinado conforme norma EN 14103:2003, por cromatografia gasosa, em coluna capilar, DBwax (30m x 0,32mm x 0,50 μm), detector de ionização de chama (FID) com temperatura de 250°C . O Gás de arraste usado foi o hidrogênio com fluxo 1mL/min a 2mL/min e pressão de 30 a 100kPa. A temperatura do forno foi de 200°C . O cromatógrafo utilizado foi de Marca Shimadzu modelo GC-17A .

A umidade foi determinada conforme método ASTM D-6304, através de Karl Fischer, em que aproximadamente 1g da amostra foi injetada dentro do vaso de titulação do equipamento Titulador Karl Fisher, Marca Metrohm e modelo 831KF, no qual é gerado colourimetricamente, o iodo para a reação de Karl Fisher. No momento em que toda a água foi titulada, o excesso de iodo foi detectado por um ponto final eletromagnético e o equipamento fez a leitura em mg/kg.

Para análise cromatográfica da composição em ésteres metílicos, as amostras de biodiesel foram diluídas em n-hexano na proporção 1:100 v/v, 1,5 mL aproximadamente da solução foi filtrada em membrana de 0,22 μm , em seguida a amostra foi lida em cromatógrafo gasoso, com detector de ionização de chama (FID) a 300°C , coluna DB-5ms (30m de comprimento, 250 μm de diâmetro e 0,25 μm de espessura). O cromatógrafo utilizado foi o CG-FID analítico da *Agilent Technology*. Vazão de gás hélio 1mL/min, temperatura do forno inicial 150°C com rampa de aquecimento do forno foi de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 280°C , em que foi mantido a 280°C por 5 minutos.

3.2.6 Estabilidade oxidativa

Na avaliação da estabilidade oxidativa do B100-De com adição antioxidantes naturais (óleo essencial de alecrim e óleo de tomilho) e o antioxidante padrão BHT em concentrações que

variaram de 500 a 2000ppm. O óleo essencial de tomilho foi extraído conforme metodologia no item a seguir.

3.2.6.1 Extração do óleo essencial de tomilho

O óleo essencial de tomilho foi extraído de suas folhas, usando um aparelho tipo Clevenger modificado e hidrodestilação por um período de 2 horas. O óleo foi separado e seco com a adição de sulfato de sódio anidro, em seguida foi armazenado em recipientes de vidros hermeticamente selados e mantidos sob refrigeração a 5°C até a realização dos ensaios.

3.2.6.2 Adição dos antioxidantes no biodiesel e análise de estabilidade oxidativa

Partindo do biodiesel puro foram adicionados o BHT, o óleo essencial de alecrim e o óleo de tomilho, nas concentrações de 500, 1000, 1500 e 2000ppm, posteriormente as amostras resultantes foram submetidas a testes de estabilidade oxidativa de acordo com o método EN 14112 no equipamento 893 *Professional Biodiesel Rancimat* da Metrohm. A amostra (3g) é exposta a uma corrente de ar, 10L/h, a uma temperatura constante de 110°C. Produtos da oxidação secundária e altamente voláteis são transferidos para o recipiente de medição (contendo 50 mL de água destilada), no qual esses produtos são absorvidos pela água. A condutividade elétrica é medida continuamente, quando esta atinge 200 mS, a análise cessa, então é medido o tempo de indução em horas.

3.2.7 Fracionamento com tensoativo

A metodologia do fracionamento com tensoativo foi realizada de acordo com Wang et al. (2011). Foram preparadas as soluções tensoativas com TWEEN 80, dodecil sulfato de sódio, sulfato de sódio anidro e água. Os tensoativos foram testados nas concentrações de 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7 e 0,8% (m/m), tomando como base a quantidade de biodiesel a ser fracionado (100g). Para preparo da solução tensoativa foi utilizada 100 g de água destilada e 1% de sulfato de sódio (tomando como base a quantidade de biodiesel).

O biodiesel foi primeiramente resfriado a 18°C durante 12 horas para haver a cristalização parcial deste. A solução tensoativo a 18°C foi misturado com o biodiesel parcialmente cristalizado por 10 minutos, sob agitação mecânica de 300 rpm. Em seguida o material foi centrifugado durante 30 minutos a 3000 rpm. Após centrifugação o biodiesel (sobrenadante) foi retirado, lavado com água quente (80°C), centrifugado durante 5 minutos a 3000rpm (para remover excesso de água) e seco em estufa durante 2 horas a 100°C.

3.2.8 Misturas BX

Foram formuladas misturas BX (misturas diesel/biodiesel) de 7%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% v/v. frações mássicas de biodiesel foram preparadas gravimetricamente fazendo-se uso do conceito de massa específica, para minimizar erros por influência da temperatura ambiente.

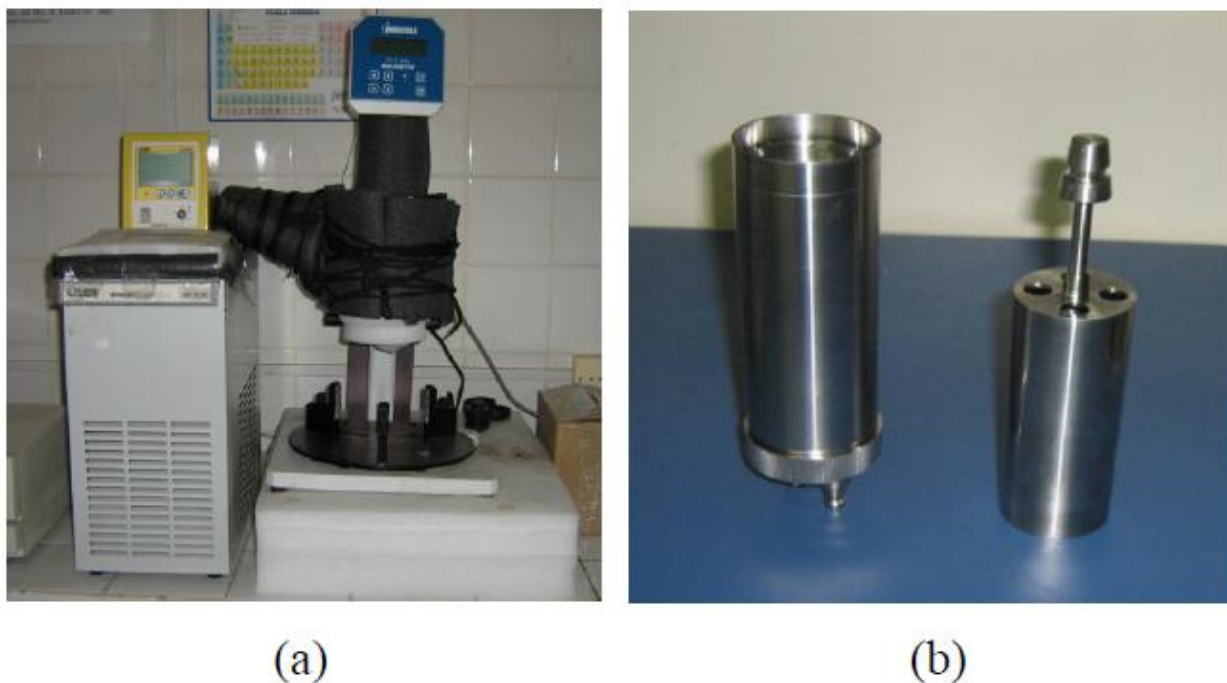
3.2.9 Determinação do ponto de fluidez

O biodiesel fracionado com tensoativo, puro e com misturas BX, foram submetidos a determinação do ponto de fluidez com o equipamento Ponto de Fluidez e Névoa, marca ISL modelo CPP 5Gs/V22301. A análise é feita conforme método ASTM D97-15.

3.2.10 Comportamento reológico e viscosidade aparente

O comportamento reológico (CR) do biodiesel de dendê (B100-De), com misturas BX e fracionados com dodecil de sulfato de sódio e Tween 80 foi obtido associando-se dados oriundos da reometria (SCHRAMM, 2006) e ajuste de modelos clássicos encontrados na literatura (BIRD *et al.*, 1960). Foi utilizado um reômetro do tipo Searle combinado com sistema de medição tipo cilindros concêntricos, Marca *Brookfield*, modelo R/S - SST2000 (Figura 29), com temperatura controlada pelo banho ultratermostatizado, Marca *Lauda*, modelo RE206, acoplado em série ao reômetro. O fluido térmico utilizado foi uma solução aquosa de etileno glicol (30% v/v). O *spindle double gap* foi utilizado para realização das análises reométricas no modo de Taxa de Cisalhamento Controlada (CRS). A taxa de A taxa de deformação variou de 10^2 a 10^3 s^{-1} .

Figura 29- a) Reometro, b) Porta amostra e Spindle double gap



Fonte: Cavalcanti 2013.

O CR do diesel, B100-De puro e fracionado e as misturas BX foi investigado nas seguintes condições: a) 10 a 80°C (B100-De puro); b) 10 a 20°C (B100-De fracionado com SDS e com Tween 80) c) Misturas B7 e B10 de -1 a 80°C, Diesel e Misturas B20, B30 e B50 a temperatura investigada foi de -4 a 80°C.

Os modelos empíricos de literatura para o comportamento reológico de fluidos newtoniano e não-newtoniano foram ajustados aos dados obtidos com o auxílio do método de regressão linear ou não-linear, dependendo dos comportamentos sugeridos pelas curvas de fluxo e de viscosidade a serem construídas para cada combustível. O ajuste dos modelos aos dados foi implementado no *Software OriginPro7.0*.

3.2.11 Massa específica e viscosidade dos combustíveis

As massas específicas dos combustíveis foram obtidas utilizando densímetro digital, marca *Anton Paar*, modelo DMA 4500, nas faixas de temperatura: (a) 20 a 80°C (B100 de óleo de dendê e Misturas BX). Os valores descritos nos itens a) e b) serão divididos em intervalos de

10 em 10°C. A viscosidade dinâmica média dos combustíveis em análise será obtida para aqueles cujo CR for de FN fazendo uso dos dados reométricos, ajuste de modelo e conceito de viscosidade aparente (CAVALCANTI, 2013). Tendo-se a viscosidade dinâmica e a massa específica dos combustíveis, calcula-se a viscosidade cinemática. Modelos de literatura serão ajustados aos dados experimentais e verificação do que melhor se ajusta aos dados. O algoritmo foi desenvolvido e implementado no software Matlab versão 7.0 (CAVALCANTI, 2013).

3.2.12 Análise estatística

As ferramentas estatísticas utilizadas no referido trabalho foram as análises de resíduos para os modelos reológicos, de viscosidade e massa específica. Testes de aderência de modelos (Teste de χ^2) para os modelos de massa específica e viscosidade. Análise de variância (ANOVA) teste TUCKEY no experimento de estabilidade oxidativa. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DO REFINO DO ÓLEO DE DENDÊ ATÉ A PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Até a obtenção do B100-De, o óleo passou por várias etapas conforme pode ser verificado na Tabela 8. A primeira etapa para obtenção foi a filtração, na qual foi obtido um rendimento de 93,15% em relação ao peso de óleo bruto.

Tabela 8- Rendimento global para obtenção do B100-De

Etapas do processo	Massa (g)	Rendimento (%)
Óleo de dendê bruto	667,45	-
Óleo de dendê filtrado	621,76	93,15
Óleo de dendê degomado	563,27	84,39
Óleo de dendê esterificado	489,57	73,35
Biodiesel	403,23	60,41

Em seguida o óleo filtrado passou pela etapa de degomagem para remoção dos fosfatídeos que interferem na separação dos ésteres alquílicos de ácidos graxos, seguindo para etapa esterificação para retirada dos ácidos graxos livres que ocasionam a formação sabão e por fim a etapa de transesterificação, ocorrendo assim a produção do biodiesel propriamente dito. Os rendimentos em relação ao óleo de dendê bruto nas etapas de degomagem, esterificação e transesterificação foram respectivamente, 84,39%, 73,35% e 60,41%.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE DENDÊ

O óleo de dendê degomado foi caracterizado quanto ao índice de acidez, índice de iodo, viscosidade e massa específica conforme Tabela 9. Nota-se que a acidez do óleo está acima do valor permitido para a realização de uma transesterificação, segundo Silva & Neto (2013), o limite de acidez de um óleo para passar para o processo de transesterificação de ser no máximo 2mgKOH/g, pois a reação de transesterificação é muito sensível a quantidade de ácidos graxos livres, favorecendo assim a reação de saponificação, diminuindo com isso o rendimento da reação

(VEILLETTE *et al.*, 2017). Devido a isso, o óleo de dendê deve que passar pelo processo de esterificação para pré-tratamento dos ácidos graxos livres.

O índice de iodo para o óleo de dendê deve estar na faixa de 50 a 60gI₂/100g de óleo segundo a RDC N° 482, de 23 de setembro de 1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA, ou seja, o valor encontrado no presente trabalho está de acordo com as especificações. Esse parâmetro é utilizado para previsão de presença de duplas ligações em ácidos graxos (GUO *et al.*, 2016). Um óleo com maior grau de insaturação terá um índice de iodo elevado, o que revela a tendência à oxidação (MELO, 2010).

Os valores encontrados para viscosidade cinemática e massa específica do óleo em estudo (Tabela 9), estão de acordo com a literatura, uma vez que Verma *et al.* (2016) encontraram valores de 39,4mm²/s para viscosidade cinemática e 919kg/m³ para massa específica.

Tabela 7. Caracterização físico-química do óleo de dendê

Índice de Acidez (mgKOH/g)	Índice de Iodo (gI ₂ /100g)	Viscosidade Cinemática 40°C (mm ² .s ⁻¹)	Massa específica a 20°C (kg.m ⁻³)
6,80±0,16	56,84±0,99	40,79±0,21	913,92±0,25

A Tabela 10 mostra a composição em termos de ácidos graxos para o óleo de dendê, nota-se que este óleo tem maior composição em ácido palmítico 39,57% e oleico com 46,24%. Foi encontrado um total de 45,55% em ácidos graxos saturados e 54,55% em ácidos graxos insaturados. Os valores encontrados no presente trabalho estão próximos da com a composição química média para esse óleo verificada por Serrano *et. al* (2016). Segundo a Lanjekar & Deshmukh (2016) a composição em ácidos graxos nesse óleo em relação ao C14:0 deve ser 0,5 a 6,0; C16:0 de 32 a 45; C18:0 de 2,0 a 7,0; C16:1 0,8 a 1,8; C18:1 de 38 a 52; C18:2 de 5,0 a 11.

Tabela 8- Composição em ácidos graxos do óleo de dendê

Ácido graxo	Composição (%)
Ácido mirístico (C14:0)	0,74±0,01
Ácido palmítico (C16:0)	39,57±0,44
Ácido esteárico (C18:0)	5,14±0,01
Ácido oléico (C18:1)	46,24±0,37
Ácido linoleico (C18:2)	8,31±0,06
*T.S.	45,45
**T.I.	54,55

*TS- total ácidos graxos saturados e TI-total de ácidos graxos insaturados.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DO ÓLEO DE DENDÊ

A Tabela 11 mostra a caracterização físico-química do B100-De. Os resultados da caracterização físico-química estão conforme exigências da Agência Nacional do Petróleo, exceto em relação à umidade que está um pouco acima do permitido pela ANP (200 mg/kg), porém para fins de fiscalização este valor pode chegar a 250 mg/kg para fornecedor e 350 para distribuidor. Vale ressaltar o ótimo valor do teor de éster total, 97,3%, para que ser considerado um biodiesel a ANP exige no mínimo 96,5%.

Tabela 9- Caracterização físico-química do biodiesel de óleo de dendê

Teor de éster total (%)	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Índice de Iodo (gI ₂ /100g)	Viscosidade cinemática 40°C (mm ² /s)	Massa específica a 20°C (kg/m ³)	Ponto de fulgor (°C)	Umidade (mg/kg)
97,30± 0,02	0,528±0,06	55,35±0,50	4,66±0,08	872,74±0,69	176,0±0,0	274

A viscosidade cinemática do B100-De está próximo dos valores encontrados na literatura, Ali *et al.* (2016) encontraram 4,61mm²/s, enquanto que Zuleta *et al.* (2012) encontraram 4,10mm²/s. O ponto de fulgor encontrado no presente trabalho foi de 176°C, Masarof *et al.* (2015) encontraram 174°C e Verma *et al.* (2016) 175°C, ou seja, os valores encontrados estão coerentes com a literatura. A ANP não dá um limite para o índice de iodo no biodiesel, mas é

possível observar que o valor encontrado para este parâmetro é próximo do valor encontrado para o óleo de dendê na Tabela 9. Serrano *et al.* 2014 encontraram um valor de 51gI₂/100g para o B100-De.

Os perfis em ácidos graxos para os ésteres metílicos do óleo de dendê estão listados na Tabela 12. Fica claro que o ácido oleico foi o componente com maior composição (47,78%), seguido pelo ácido palmítico com 38,52% e ácido linoleico com 8,5%. Os ácidos mirísticos e esteráricos estão em menor composição, 0,76% e 4,44%, respectivamente. Sendo predominante um teor maior em ácidos graxos insaturados, com um total de 56,28%. Ali *et al.* (2016) encontraram para o biodiesel de dendê 49,4% de ácidos graxos insaturados e 50,6% para os saturados. Segundo Serrano *et al.* (2014) um maior teor em ácidos graxos insaturados ocasiona baixa estabilidade oxidativa, por outro lado, os ácidos graxos saturados são responsáveis pelas propriedades de escoamento a frio, quanto maior for a cadeia de ácido graxo saturado, pior será suas propriedades de escoamento a frio.

Tabela 10. Composição em ácidos graxos do biodiesel do óleo de dendê (%)

Ácido mirístico (C14:0)	Ácido palmítico (C16:0)	Ácido esteárico (C18:0)	Ácido oleico (C18:1)	Ácido linoleico (C18:2)	*TS	*TI
0,76±0,01	38,52±0,09	4,44±0,02	47,78±0,10	8,5±0,03	43,72	56,28

*TS- total de ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados e TI-total de ésteres alquílicos de ácidos graxos insaturados.

4.4 AVALIAÇÃO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS E SINTÉTICOS NO BIODIESEL DE DENDÊ

No presente trabalho foram testados antioxidantes naturais de óleo de alecrim (AO) e de óleo tomilho (OT), bem como o antioxidante sintético BHT nas concentrações de 500, 1000, 1500 e 2000ppm com objetivo de melhorar a estabilidade oxidativa (EO). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Estabilidade oxidativa do B100-De puro e com antioxidantes (h)

Concentração (ppm)	BHT	Óleo de Alecrim	Óleo de Tomilho
0	6,03	6,03	6,03
500	10,275	4,84	6,15
1000	11,93	5,56	6,41
1500	15,21	5,91	6,73
2000	17,61	4,47	6,82

Na Tabela 13 é possível observar que a estabilidade oxidativa do biodiesel de dendê foi de 6,03 horas, este valor está abaixo do limite da Resolução ANP n° 45/2014, o qual é no mínimo 8 horas. Ainda na Tabela 13 é possível verificar que no geral o óleo de alecrim diminuiu a estabilidade oxidativa do B100-DE. Enquanto que o óleo de tomilho aumentou sutilmente a estabilidade do combustível em estudo. Já o BHT teve o melhor resultado em comparação aos demais e assim como o óleo de tomilho, o BHT aumentou a estabilidade com o aumento da concentração.

Com o objetivo de ver as diferenças estatisticamente entre o B100-De puro e com os antioxidantes, assim como as diferenças entre as concentrações, foi realizado o tratamento estatístico ANOVA junto ao teste de Tuckey com nível de confiança de 95%, nos resultados da estabilidade oxidativa com o alecrim, tomilho e BHT, obtendo os resultados presentes na Tabela 14.

Tabela 14- ANOVA para comparações de estabilidade oxidativa do B100-De puro e com antioxidantes

ÓLEO DE ALECRIM		ÓLEO DE TOMILHO		BHT	
Comparação	Sig*	Comparação	Sig*	Comparação	Sig*
500ppm e B100	*	500ppm e B100	ns	500ppm e B100	*
1000ppm e B100	Ns	1000ppm e B100	ns	1000ppm e B100	*
1000ppm e 500ppm	*	1000ppm e 500ppm	ns	1000ppm e 500ppm	ns
1500ppm e B100	Ns	1500ppm e B100	ns	1500ppm e B100	*
1500ppm e 500ppm	*	1500ppm e 500ppm	ns	1500ppm e 500ppm	*
1500ppm e 1000ppm	Ns	1500ppm e 1000ppm	ns	1500ppm e 1000ppm	*
2000ppm e B100ppm	*	2000ppm e B100ppm	*	2000ppm e B100ppm	*
2000ppm e 500ppm	Ns	2000ppm e 500ppm	ns	2000ppm e 500ppm	*
2000ppm e 1000ppm	*	2000ppm e 1000ppm	ns	2000ppm e 1000ppm	*
2000ppm e 1500ppm	*	2000ppm e 1500ppm	ns	2000ppm e 1500ppm	*

* Sig igual a (*), há diferenças significativa entre as médias no nível de 0,05; se sig igual a (ns) não há diferença significativa entre as médias no nível de 0,05.

É possível verificar que houve diferença significativa entre o biodiesel de dendê puro e com 500 e 2000ppm de óleo de alecrim, ou seja, houve uma diminuição significativa na estabilidade do B100-DE com a adição do óleo nessas concentrações. Com 1000 ppm e 1500ppm de AO não teve diferença significativa em relação ao B100-De, ou seja, a estabilidade permaneceu a mesma que o B100-De.

Oliveira et al. (2014) verificaram o efeito do extrato de alecrim no biodiesel de óleo de soja nas concentrações de 1000 e 5000ppm, eles concluíram que o biodiesel de soja puro teve maior estabilidade oxidativa do que aditivada com extrato de alecrim nessas concentrações. Já Buosi et al.(2016) verificaram que uma concentração de 8000ppm extrato de alecrim sobre o biodiesel de soja aumentou a estabilidade de 2,73 para 9,40h.

O efeito do óleo de tomilho não foi significativamente diferente em relação ao B100-De nas concentrações de 500, 1000 e 1500ppm. Porém houve um aumento significativo da estabilidade oxidativa com 2000 ppm- desse antioxidante natural, mostrando um potencial poder antioxidante nessa concentração sobre o biodiesel de óleo de dendê, porém o valor obtido não chegou ao mínimo exigido pela Resolução ANP nº45/2014. O óleo tem um poder antioxidante devido aos compostos Timol e Carvacrol, além de ter a capacidade antimicrobiana (Mandal &

Mandal 2016; Sacchetti *et al.*, 2005), a qual tem provável chance de evitar a proliferação de micro-organismos no biodiesel. Na literatura ainda não tinha sido reportado o efeito antioxidante do óleo de tomilho sobre o biodiesel.

O biodiesel de óleo de dendê com BHT obteve uma boa estabilidade oxidativa em relação ao tomilho e alecrim nas concentrações estudadas, houve um aumento significativo da estabilidade oxidativa com o aumento de BHT, porém as concentrações de 500 e 1000ppm não foram diferentes significativamente. Apenas com 500ppm desse antioxidante já se obtém a estabilidade oxidativa exigida pela Resolução ANP nº45/2014 a qual é no mínimo 8 horas. Segundo Kumar (2017), no geral as performances de antioxidantes sintéticos são maiores que a dos antioxidantes naturais. Niveth & Roy (2013) afirmaram que os efeitos dos antioxidantes naturais se mostraram mais eficientes para melhorar a estabilidade do biodiesel obtidos da hevea brasiliensis.

4.5 REOLOGIA

4.5.1 Reologia do biodiesel de dendê e suas misturas BX

O comportamento reológico do B100-De e suas misturas BX (B7, B10, B20, B30, B40 e B50) foram avaliados em uma faixa de temperatura que variou de -1 a 80°C. Para isto, foram construídas curvas de fluxo e de viscosidade a partir de dados reométricos (tensão de cisalhamento (τ), taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) e viscosidade aparente (η_a)), para os combustíveis em estudo.

A partir da análise visual das curvas de fluxo e de viscosidade avaliou-se os tipos de dependências matemáticas que a tensão de cisalhamento tem com a taxa de deformação e viscosidade aparente, propondo assim um possível comportamento reológico dos combustíveis. Além da análise visual, ajustou-se as curvas de fluxo aos modelos de Ostwald-de-Waele e Herschel-Bulkley, verificando através de ferramentas estatísticas o melhor modelo para o B100-De e suas misturas BX.

As figuras 30 a 36 mostram o comportamento reológicos do biodiesel de óleo de dendê, B7, B10, B20, B30, B40 e B50.

Figura 30- Reologia do B100-De: a) Curva de fluxo; b) Curva de viscosidade.

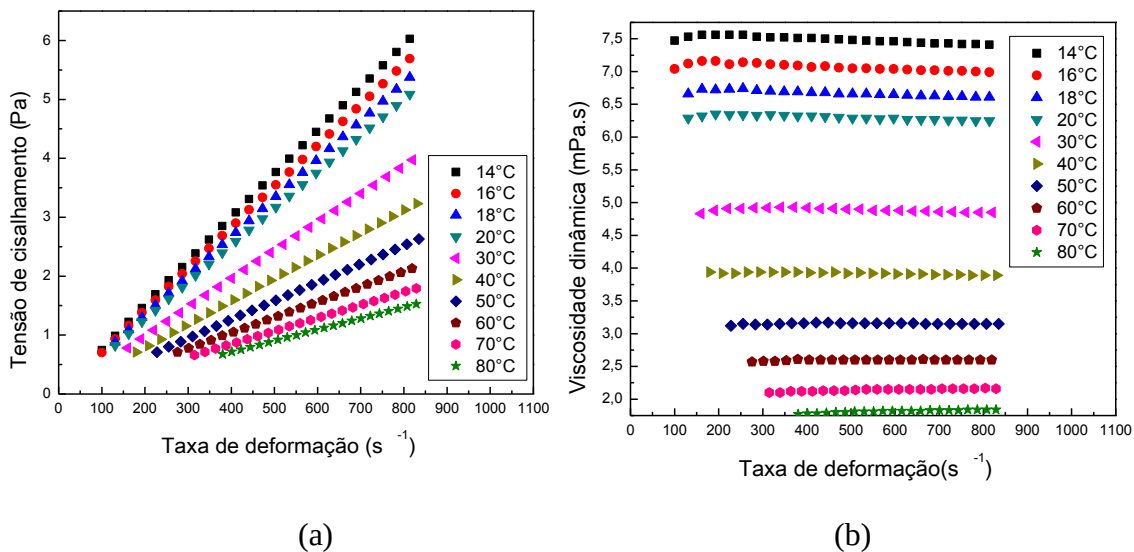


Figura 31- Reologia do B7: a) Curva de fluxo; b) Curva de viscosidade

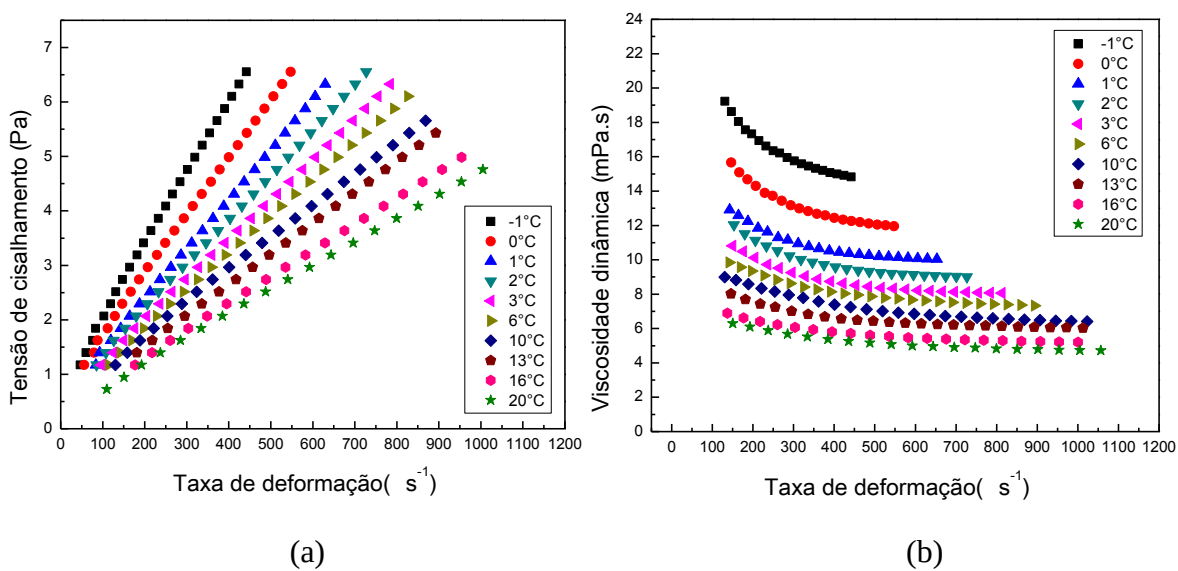


Figura 32- Reologia do B10: a) Curva de fluxo; b) Curva de viscosidade

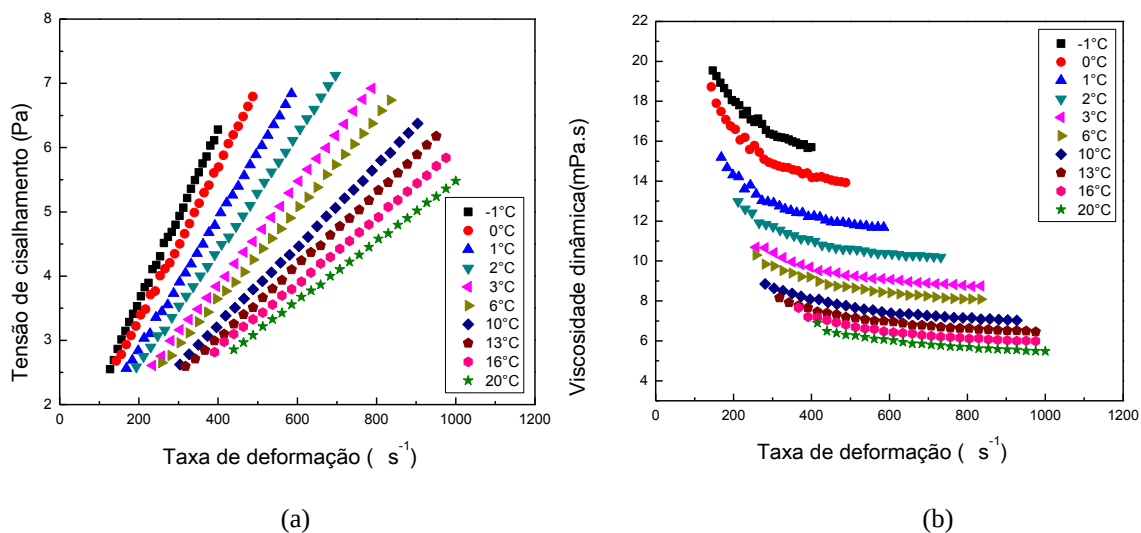


Figura 33- Reologia do B20: a) Curva de fluxo; b) Curva de viscosidade

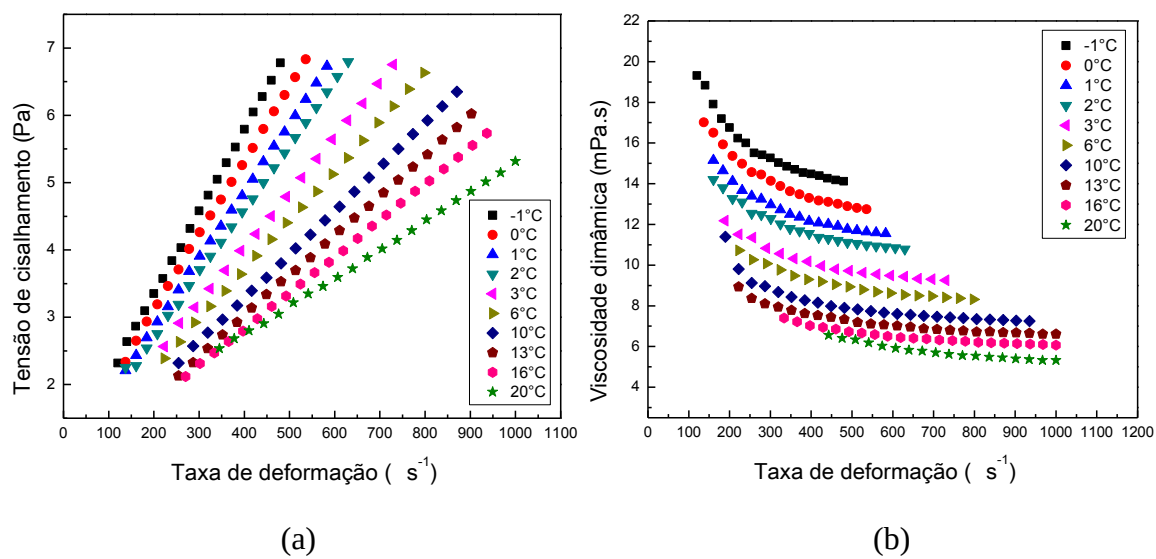


Figura 34- Reologia do B30: a) Curva de fluxo; b) Curva de viscosidade

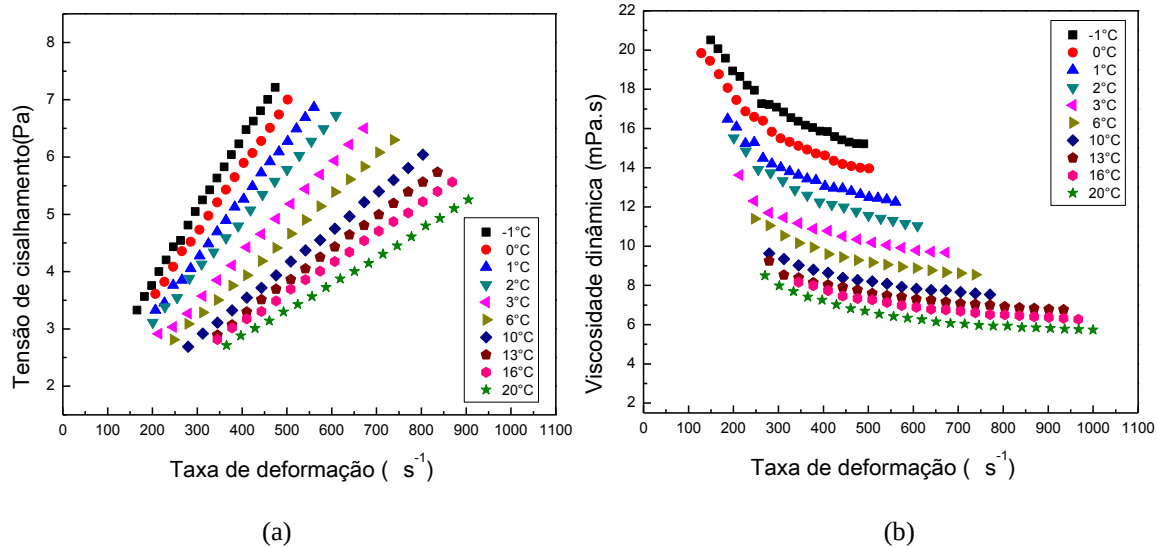


Figura 35- Reologia do B40: a) Curva de fluxo; b) Curva de viscosidade

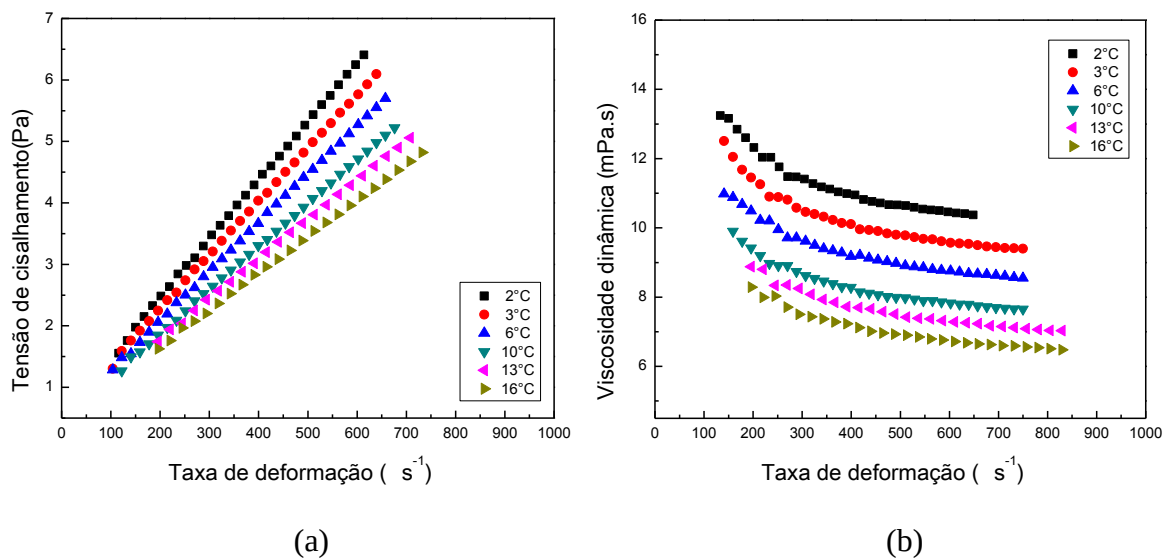
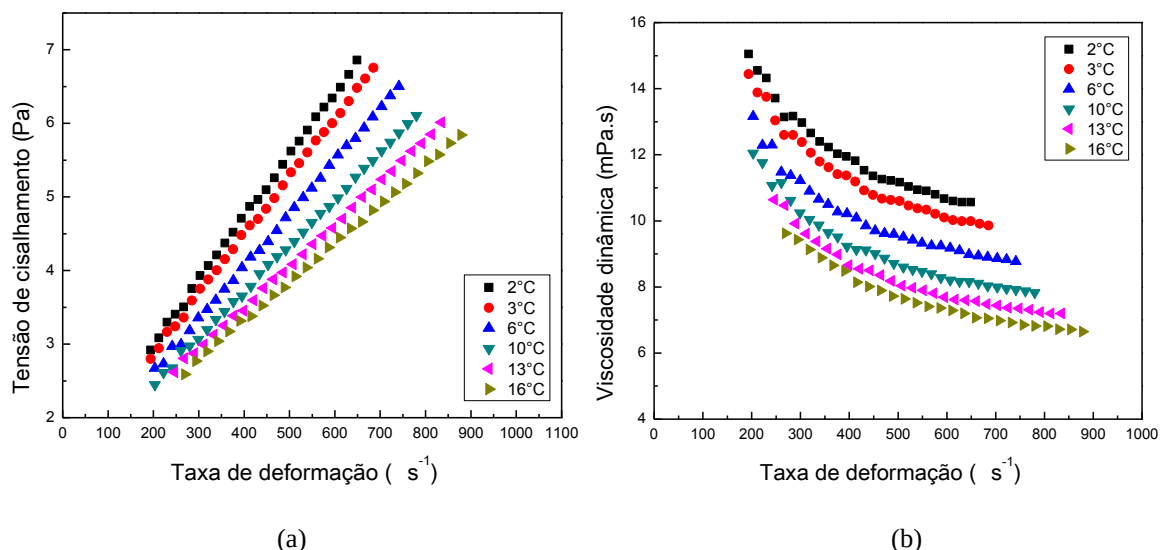


Figura 36- Reologia do B50: a) Curva de fluxo; b) Curva de viscosidade

Ao analisar visualmente a Figura 30a, percebe-se que a curva de fluxo na faixa de temperatura de 14 a 80°C e na taxa de cisalhamento em que foram realizadas as análises reométricas, o referido combustível comporta-se, possivelmente, como fluido newtoniano, visto que a relação funcional entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, em cada caso, é de uma reta, cujo prolongamento passa pela origem. Esta característica reológica da curva de fluxo leva a conclusão que a viscosidade do material, possivelmente, não é função da taxa de cisalhamento. Nesse caso, as retas possuem coeficientes angulares que são funções da temperatura e da composição dos componentes presentes na mistura, de modo que a temperatura apresenta uma relação inversa com a viscosidade. Nota-se ainda que a medida que a temperatura aumenta a distância entre duas retas sucessivas diminui mostrando que relação entre a temperatura e a viscosidade não é linear.

Na Figura 30b, é observado que a curva de viscosidade do B100-De para cada temperatura são famílias de retas paralelas ao eixo das abscissas, correspondente a taxa de deformação. Ou seja, a viscosidade aparente do material a uma dada temperatura e faixa de taxa de cisalhamento é constante e função apenas da temperatura e da composição do material [SCHRAMM, 2006], enfatizando que o B100-De é um fluido newtoniano.

Ao fazer uma análise visual das curvas de fluxo das misturas BX representadas pelas Figuras 31a a 36a, nota-se que a relação entre a taxa de deformação e a taxa de cisalhamento não está muito clara se é uma reta (fluido newtoniano) ou uma curva (fluido não-newtoniano),

segundo Machados (2002) apud Cavalcanti (2013), é de extrema importância dados reométricos com taxas tendendo a zero, pois um comportamento de um fluido pseudoplástico pode ser confundido com um fluido newtoniano, quando as taxas de cisalhamento estão acima do limite inferior (tendendo a zero), ou ainda, seja um pseudoplástico com tensão residual (τ_0) e como pode ser visto as taxas de cisalhamento presente nos gráficos são consideradas altas taxas (SCHRAMM, 2006). O mesmo autor ainda afirma que fluidos não newtonianos são mais bem detectados em baixas taxas de cisalhamento.

Em relação as misturas BX, observa-se que nas Figuras 31b a 36b, as curvas de viscosidade das misturas B7, B10, B20, B30, B40 e B50, com faixas de temperaturas em estudo, apresentam um comportamento de um fluido não-newtoniano. Uma vez que as viscosidades em todos esses casos não são retas paralelas ao eixo das abscissas, estas mudam em função da taxa de cisalhamento. De acordo com Giwa *et al.* (2014), um fluido é newtoniano quando a viscosidade é constante e não depende da taxa de cisalhamento a uma determinada temperatura. As curvas de viscosidades das misturas B7, B10, B20, B30, B40 e B50, são características da região II da Figura 14b, caracterizando um fluido pseudoplástico, na faixa de temperatura estudada. Cavacanti (2013) verificou em seu trabalho que as misturas BX (B5, B10, B20, B30, B40 e B50) do biodiesel de sebo de boi, algodão e soja em temperaturas 0, 2, 4, 6, 8 e 10°C, se comportaram como fluidos pseudoplásticos.

Ainda nas Figuras 31b a 36b é possível observar que a viscosidade da misturas BX aumentam de B7 para B50, ou seja, a medida que aumenta a porcentagem de B100-De. Segundo Candeia *et al.* (2009) esse fato está relacionado a propriedades como massa molecular, forças intermoleculares e polaridade. A viscosidade da mistura aumenta com o acréscimo de biodiesel (GIWA *et al.*, 2014; CANDEIA *et al.*, 2009; CANDEIA *et al.*, 2007).

No presente trabalho as curvas de fluxo das misturas BX e do B100-De foram submetidas a ajustes não linear com os modelos de Ostwald-de-Waele e Herschel- Bulkley nas temperaturas de 14, 16, 18, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80°C para o B100-De; -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 13, 16 e 20°C para as misturas B7, B10, B20 e B30; 2, 3, 6, 10, 13 e 16°C para as misturas B40 E B50.

A Tabela 15 apresenta os parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waele e Herschel- Bulkley nas temperaturas de 14, 16, 18, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80°C. Ao analisar esses dados verifica-se a ratificação de que esse combustível é um fluido newtoniano, pois pela definição, $n=1$ o fluido é newtoniano, $n>1$ o fluido é dilatante e $n<1$ o fluido é pseudoplástico. Observa-se

ainda que o índice de consistência k dependeu de forma inversa com a temperatura (CAVALCANTI, 2013). Os ajustes do modelo de Ostwald-de-Waele aos dados do biodiesel de óleo de dendê tiveram coeficientes de relação muito próximo de 1 e erros na ordem de 10^{-5} para o índice de consistência, conforme pode ser observado no Apêndice na Tabela A1, tornando esse um ótimo modelo para o combustível em estudo.

Tabela 15- Parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waele e Herschel-Bulkley para o B100-De

T(°C)	Ostwald-de-Waele		Herschel-Bulkley		
	K	N	τ_0	k	n
14	0,0082	0,98498	-0,04345	0,00906	0,97106
16	0,00774	0,98498	-0,03507	0,00843	0,97305
18	0,00724	0,98628	-0,01894	0,00759	0,97972
20	0,00677	0,98816	-0,03705	0,00746	0,97465
30	0,00536	0,98518	-0,05233	0,00633	0,96207
40	0,00422	0,98797	-0,04599	0,00504	0,96356
50	0,0032	0,99784	-0,05051	0,00402	0,96662
60	0,00252	1,00455	-0,04508	0,0032	0,97207
70	0,00178	1,02911	-0,02818	0,00213	1,00497
80	0,00138	1,04321	-0,05435	0,002	0,99265

Em relação o ajuste não linear para o modelo de Herschel-Bulkley, apesar de os coeficientes de correlação estarem muito próximo de 1 (Apêndice Tabela A2), observa-se que a tensão de cisalhamento inicial (τ_0) em todas as temperaturas tiveram valores negativos, representando assim, valores sem significados físicos. Logo não é um bom modelo para representação de dados reológicos do B100-De. Este fato foi evidenciado por Silva *et al.* (2015), Cavalcanti (2013) e Kelessidis *et al.* (2005).

A Tabela 16 apresenta variáveis do modelo de Ostwald-de-Waele para as misturas B7, B10, B20, B30, B40 e B50. Ao analisar as variáveis do modelo de Ostwald-de-Waele para essas misturas observa-se que o índice de comportamento é menor que 1, ratificando o que foi verificado na curva de viscosidade para esses combustíveis, ou seja, as misturas BX se comportam como fluidos pseudoplásticos. Assim como para o B100-De, o índice de consistência diminui com o aumento da temperatura para as misturas B7, B10, B20 e B30, porém para na mistura B40 o índice de consistência aumentou ao passar da temperatura de 13°C para 16°C, aumentando de 0,01878 para 0,07855. Na mistura B50 houve aumento também do índice de

consistência (0,05268 para 0,05580) ao passar de 6°C para 10°C. Os coeficientes de correlação para o modelo de Ostwal-de-Waele nas misturas BX foram: a) B7: 0,99824 a 0,99965; b) B10: 0,99741 a 0,99936; c) B20: 0,99708 a 0,99938; d) B30: 0,996670 a 0,99926; e) B40: 0,99869 a 0,99949; f) B50: 0,99614 a 0,99824, esses valores podem ser conferidos no Apêndice nas Tabelas A3, A5, A7, A9, A11 e A13, respectivamente.

Na Tabela 17 estão representados os parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley para as misturas B7, B10, B20, B30, B40 e B50. O índice de comportamento foi menor que 1 para todos esses combustíveis nas temperaturas estudadas. Diferentemente do modelo de Ostwald, discutido no parágrafo anterior, o índice de consistência diminuiu com o aumento da temperatura para as misturas B7, B10, B20, B30, B40 e B50. Isto deve provavelmente ter sido porque o modelo de Ostwald-de-Waele não se ajustou bem aos dados das misturas BX, uma vez que, o coeficiente de correlação estava baixo quando comparado aos coeficientes do modelo de Herschel-Bulkley, como pode ser visto a seguir. Os coeficientes de correlação para o modelo Herschel-Bulkley nas misturas BX foram: B7: 0,99963 a 0,99996; b) B10: 0,99935 a 0,99986; c) B20: 0,99937 a 0,99994; d) B30: 0,99881 a 0,99977; e) B40: 0,99976 a 0,99986; f) B50: 0,99940 a 0,99967. Esses valores podem ser conferidos no Apêndice nas Tabelas A4, A6, A8, A10, A12 e A14, respectivamente.

Tabela16- Parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waele para misturas BX

T (°C)	B7		B10		B20		B30		B40		B50	
	K	N	K	n	k	N	k	n	k	n	k	n
-1	0,0536	0,7871	5,63E-02	0,78514	0,0506	0,79128	0,07273	0,74537	-	-	-	-
0	0,04243	0,79674	0,04835	0,79682	0,04565	0,79539	0,06554	0,74958	-	-	-	-
1	0,02828	0,83708	0,0366	0,81861	0,04142	0,79736	0,05697	0,75633	-	-	-	-
2	0,0268	0,83175	0,03178	0,82473	0,03876	0,79942	0,06937	0,71225	0,02572	0,84489	0,06419	0,71908
3	0,02305	0,8401	0,02672	0,83164	0,02881	0,8263	0,04818	0,75142	0,02377	0,84321	0,06252	0,71507
6	0,02061	0,84598	0,02665	0,82075	0,02751	0,81955	0,04251	0,75547	0,02139	0,84243	0,05268	0,72682
10	0,02158	0,82168	0,02293	0,8253	0,02218	0,83443	0,0329	0,77763	0,02009	0,84173	0,0558	0,70276
13	0,01414	0,87462	0,02257	0,81683	0,02058	0,83305	0,02989	0,78093	0,01878	0,83997	0,05262	0,70158
16	0,01262	0,87022	0,02272	0,80464	0,02058	0,82124	0,03489	0,74818	0,07855	0,60406	0,05074	0,69835
20	0,01252	0,85797	0,02175	0,7995	0,03634	0,71929	0,03279	0,74366				

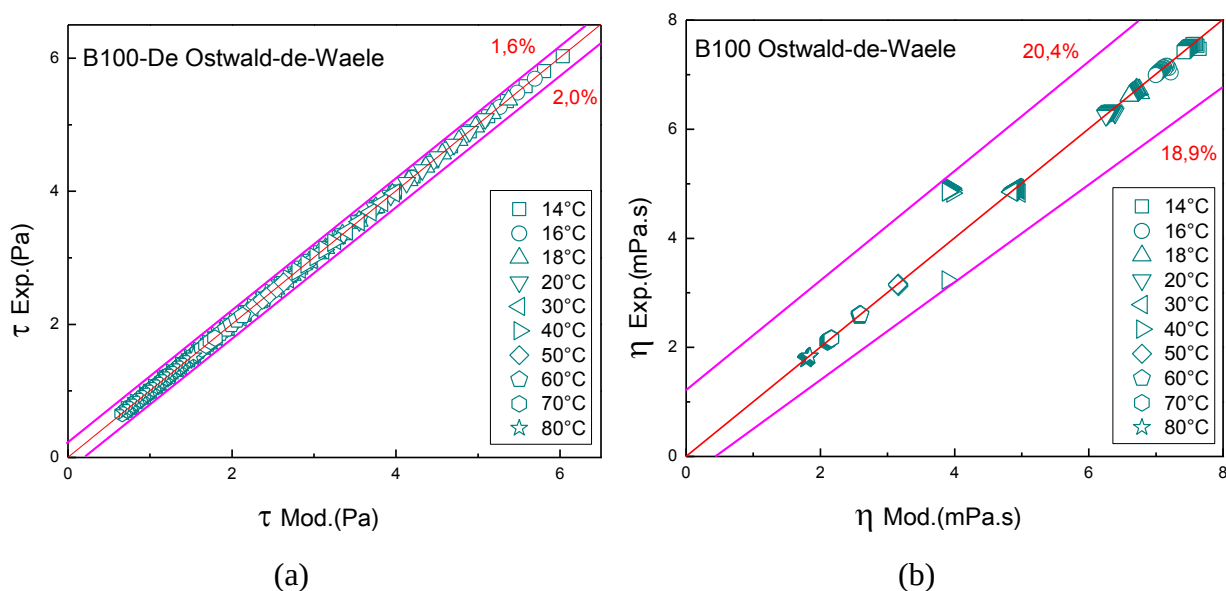
Tabela17- Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley para as misturasBX

T (°C)	B7			B10			B20			B30			B40			B50		
	τ_0	k	N	τ_0	K	n	τ_0	K	n	τ_0	K	n	τ_0	K	n	τ_0	K	n
-1	0,30	0,03	0,86	0,64	0,02	0,92	0,90	0,01	1,00	0,76	0,03	0,88	-	-	-	-	-	-
0	0,42	0,02	0,91	1,19	0,01	1,09	0,64	0,02	0,93	1,03	0,02	0,94	-	-	-	-	-	-
1	0,43	0,01	0,96	1,01	0,01	1,06	0,75	0,01	0,97	1,18	0,01	1,00	-	-	-	-	-	-
2	0,51	0,01	0,98	1,12	0,00	1,10	0,96	0,01	1,04	1,09	0,01	0,93	0,38	0,01	0,95	1,08	0,01	0,94
3	0,45	0,01	0,97	0,98	0,00	1,06	0,84	0,01	1,02	1,24	0,01	1,05	0,35	0,01	0,94	1,13	0,01	0,95
6	0,25	0,01	0,92	0,93	0,01	1,04	0,75	0,01	1,00	1,24	0,00	1,06	0,36	0,01	0,95	1,20	0,01	1,01
10	0,15	0,02	0,86	0,88	0,00	1,04	0,75	0,01	1,02	0,98	0,01	1,02	0,38	0,01	0,97	1,22	0,01	1,01
13	0,38	0,01	1,00	0,92	0,00	1,05	0,53	0,01	0,97	0,56	0,01	0,90	0,35	0,01	0,95	1,42	0,00	1,08
16	0,24	0,01	0,95	1,17	0,00	1,12	0,74	0,00	1,03	1,13	0,00	1,04	0,37	0,01	0,96	1,21	0,01	1,00
20	0,15	0,01	0,91	0,80	0,00	1,00	1,37	0,00	1,14	1,47	0,00	1,21	-	-	-	-	-	-

As Figuras 37 a 49 confrontam os dados experimentais da tensão de cisalhamento e viscosidade aparente e dados calculados por meio do modelo de Ostwald-de-Waele e Herschel-Bulkley em função da temperatura e das misturas BX com biodiesel de óleo de dendê. O eixo das abscissas representam os dados calculados pelos modelos e o das ordenadas os dados experimentais obtidos do reômetro.

Ao fazer uma análise na Figura 37a nota-se o modelo de Ostwald se ajustou bem aos dados experimentais de tensão de cisalhamento com erros de 1,6 e 2,0%, no entanto em relação à viscosidade (Figura 37b) os valores calculados em relação aos experimentais tiveram erros de 20,4% e 19%, maior que o erro máximo permitido de 10%. Em relação ao modelo de Herschel, os dados experimentais não foram confrontados com valores calculados pelo modelo, pois não se ajustou ao B100-De, logo não foi utilizado para comparação com os dados experimentais.

Figura 37- Modelo de Ostwald-de-Waele para o B100-De: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente.



Ao analisar as Figuras 38 e 39 relativas à mistura B7, nota-se que o modelo de Herschel-Bulkley obteve erro menor que 10% tanto para os valores calculados para tensão de cisalhamento quanto para viscosidade. Porém para o modelo de Ostwald-de-Waele foram obtidos erros acima de 10% em relação aos dados experimentais.

Figura 38- Modelo de Herschel-Bulkley para mistura B7: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente

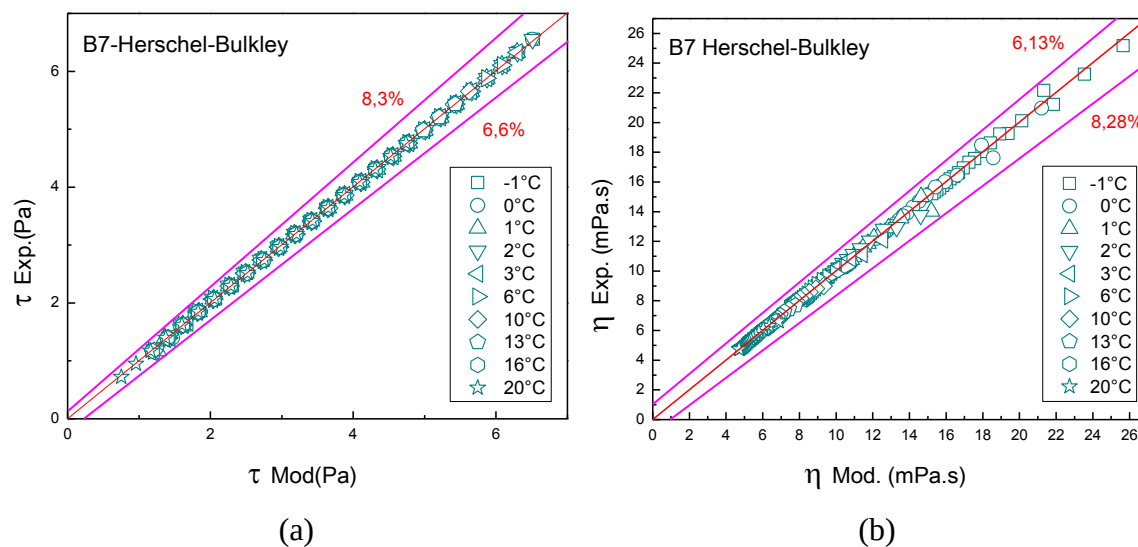
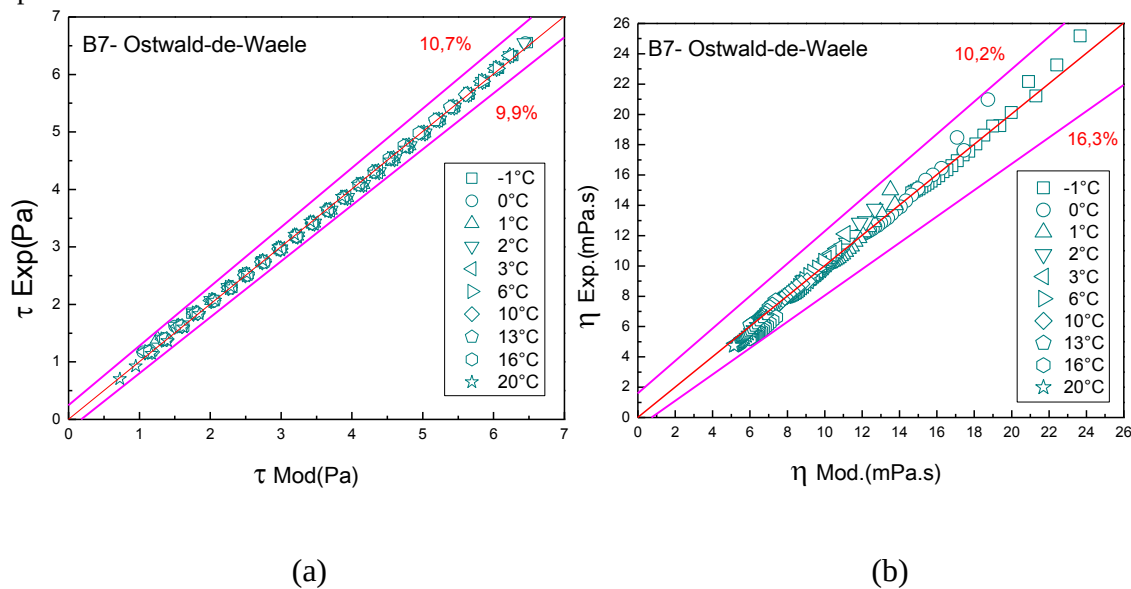


Figura 39- Modelo de Ostwald-de-Waele para mistura B7: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente.



Em relação ao B10, Figuras 40 e 41, nota-se que tanto o modelo de Ostwald quanto de Herschel obtiveram valores para tensão e viscosidade aparente erros menores que 10% em relação aos dados experimentais. Logo para a mistura B10 os dois modelos em estudo podem estimar valores de tensão de cisalhamento e viscosidade.

Figura 40- Modelo de Herschel-Bulkley para mistura B10: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente.

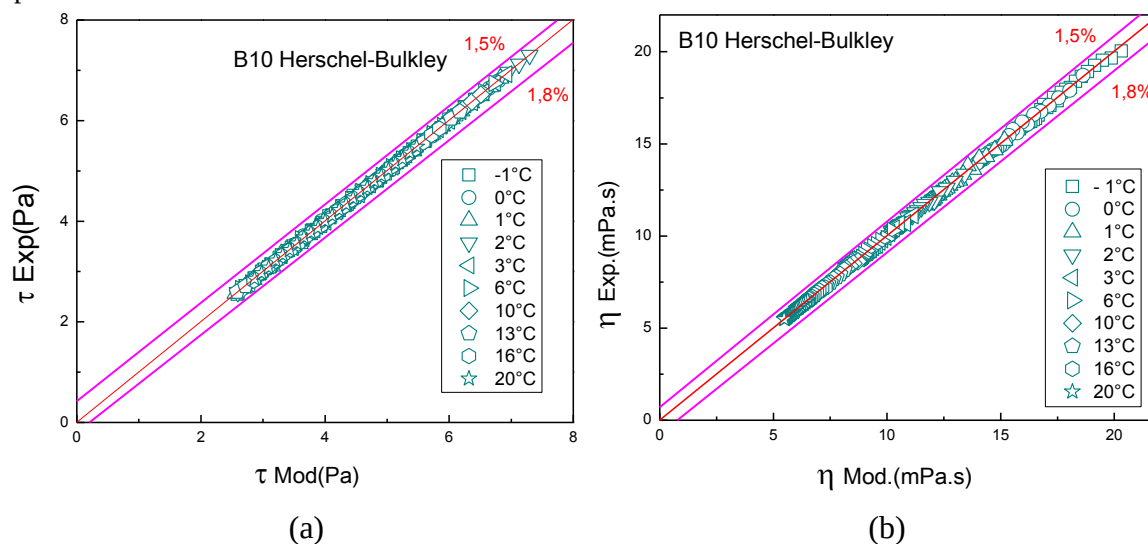
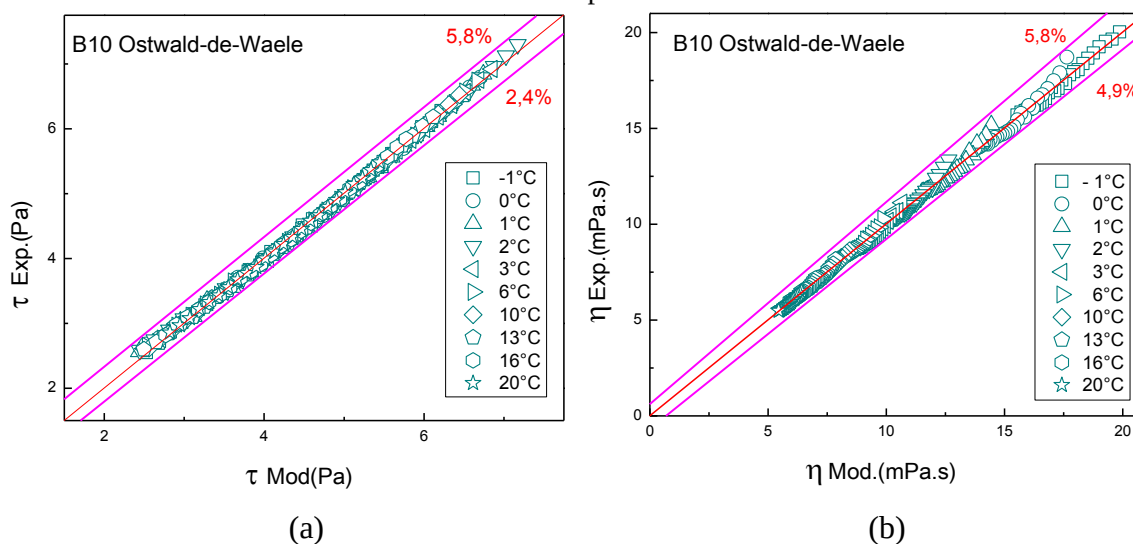


Figura 41- Modelo de Ostwald-de-Waele para mistura B10: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente.



Ao relacionar os dados experimentais com os dados calculados de tensão e viscosidade pelo modelo de Ostwald e Herschel para o B20 (Figuras 42 e 43), nota-se que o modelo Herschel (Figura 42a e 42b) obteve erros de 4,6 e 1,7%. Já na Figura 43a e 43b no modelo de Ostwald foi obtido erros que chegaram até 12% em relação aos dados experimentais obtidos pelo reômetro, da mesma forma que ocorreu para o B7.

Figura 42- Modelo de Herschel-Bulkley para mistura B20: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente.

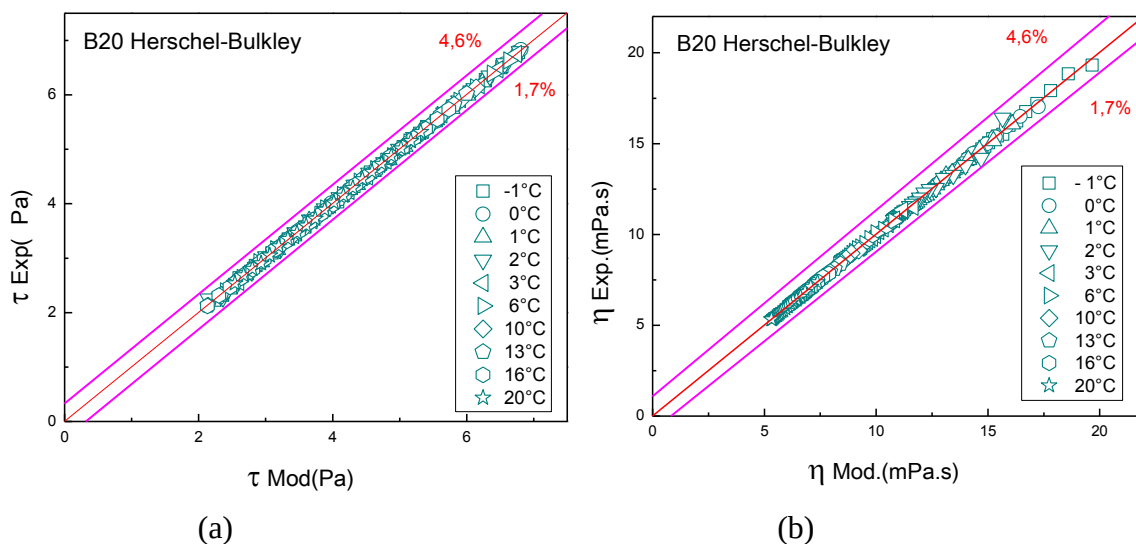
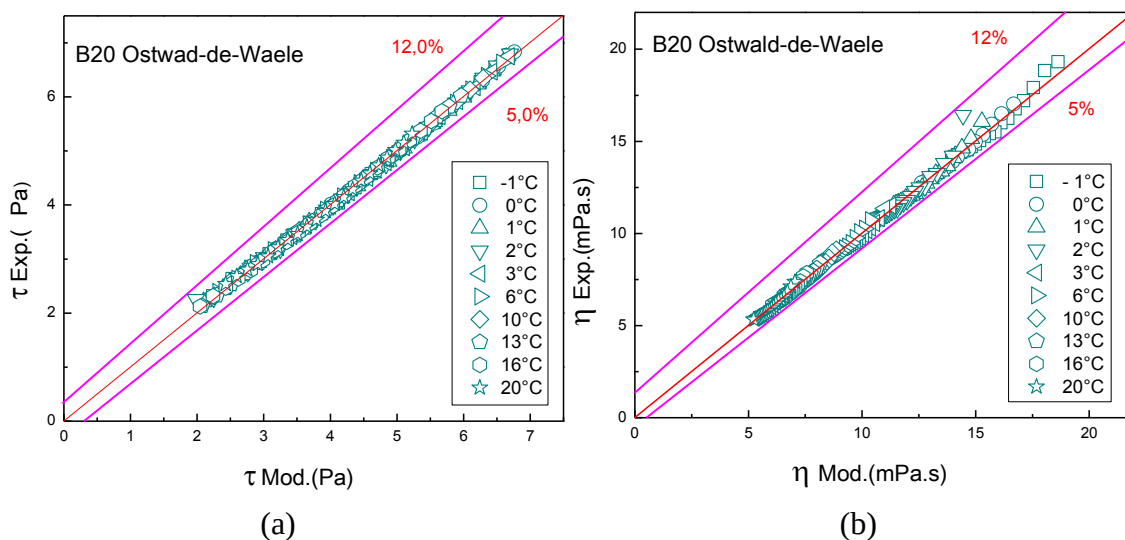


Figura 43- Modelo de Ostwald-de-Waele para mistura B20: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente



Em relação ao B30, Figuras 44 e 45, nota-se que tanto o modelo de Ostwald quanto de Herschel obtiveram valores para tensão e viscosidade aparente erros menores que 10% em relação aos dados experimentais. Logo para a mistura B30 os dois modelos em estudo podem estimar valores de tensão de cisalhamento e viscosidade.

Figura 44- Modelo de Herschel-Bulkley para mistura B30: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente

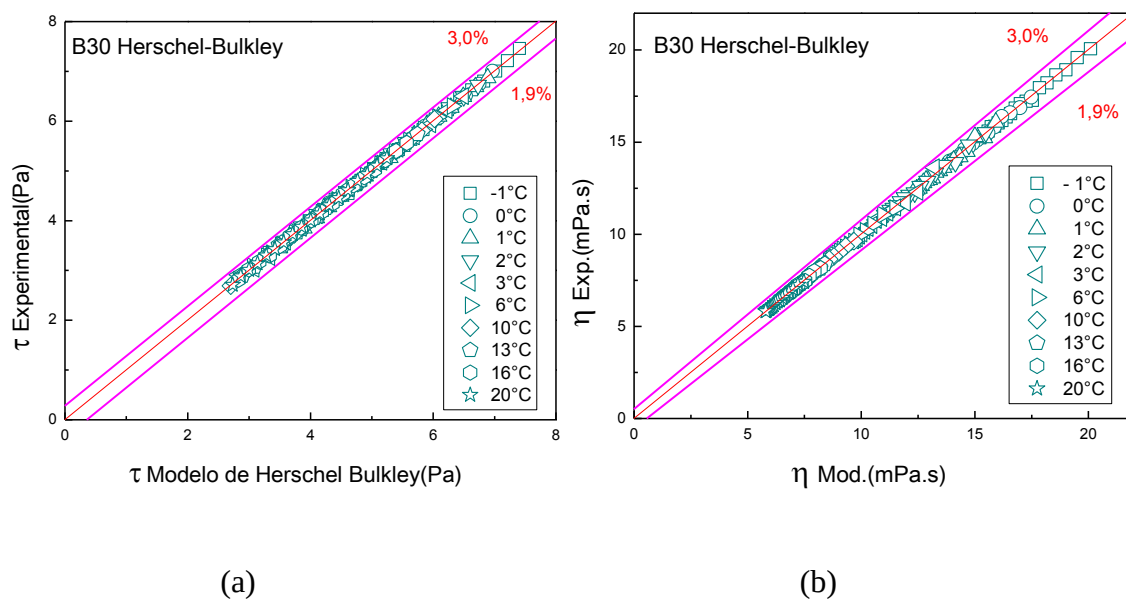
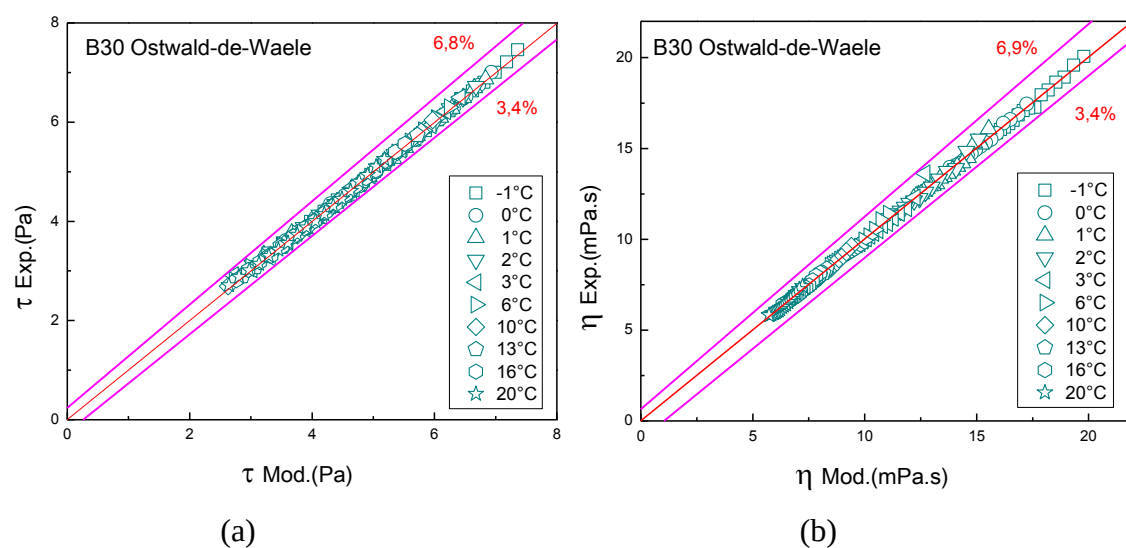


Figura 45- Modelo de Ostwald-de-Waele para mistura B30: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente.



Com modelo de Herschel-Bulkley para mistura B40 (Figura 46), foi obtido erros menores que 10% tanto para viscosidade quanto para a tensão de cisalhamento em relação aos dados experimentais, mostrando que esse modelo se ajustou bem aos dados. Porém utilizando o modelo de Ostwald-de-Waele (Figura 47) para essa mistura, foram obtidos erros que chegaram até 17% para viscosidade e tensão em relação aos dados experimentais.

Figura 46- Modelo de Herschel-Bulkley para mistura B40: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente

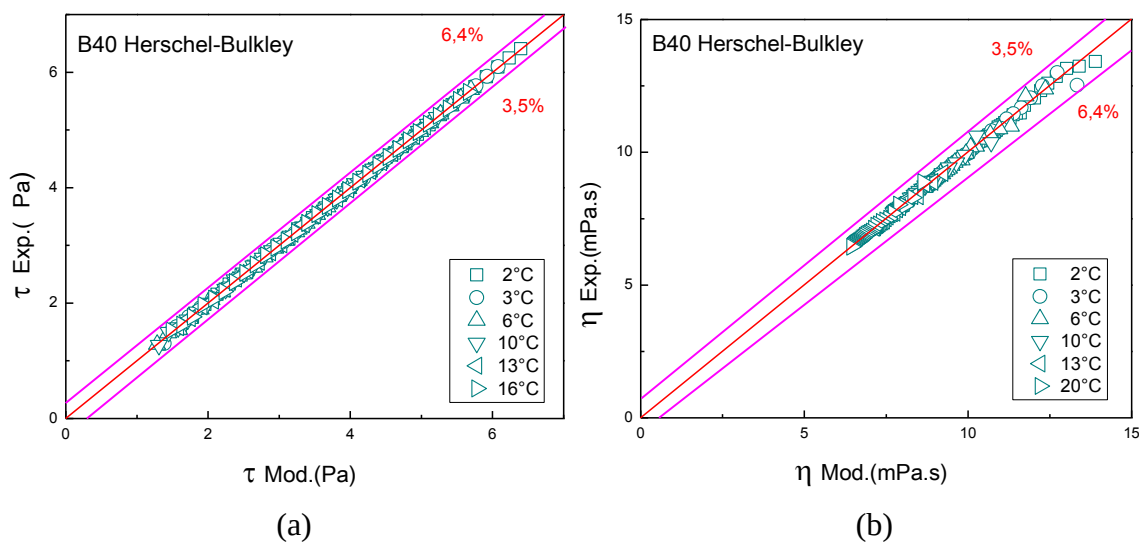
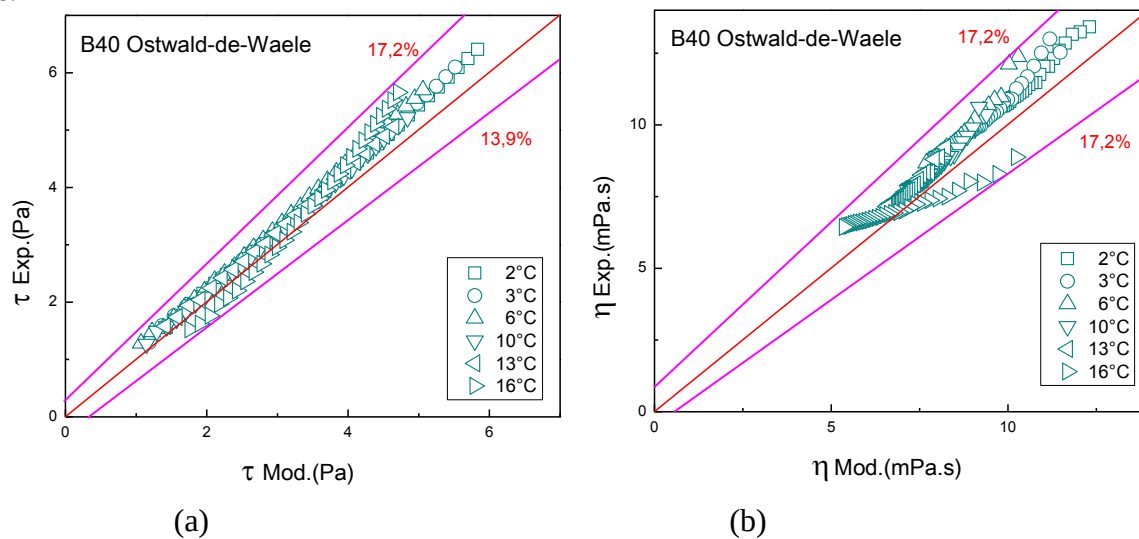


Figura 47- Modelo de Ostwald-de-Waele para mistura B40: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente.



O modelo de Herschel (Figura 48) e o modelo de Ostwald (Figura 49) se ajustou bem aos dados experimentais de tensão de cisalhamento e viscosidade para a mistura B50, pois foram obtidos erros menores que 10% com esses modelos em relação aos dados experimentais.

Figura 48- Modelo de Herschel-Bulkley para mistura B50: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente

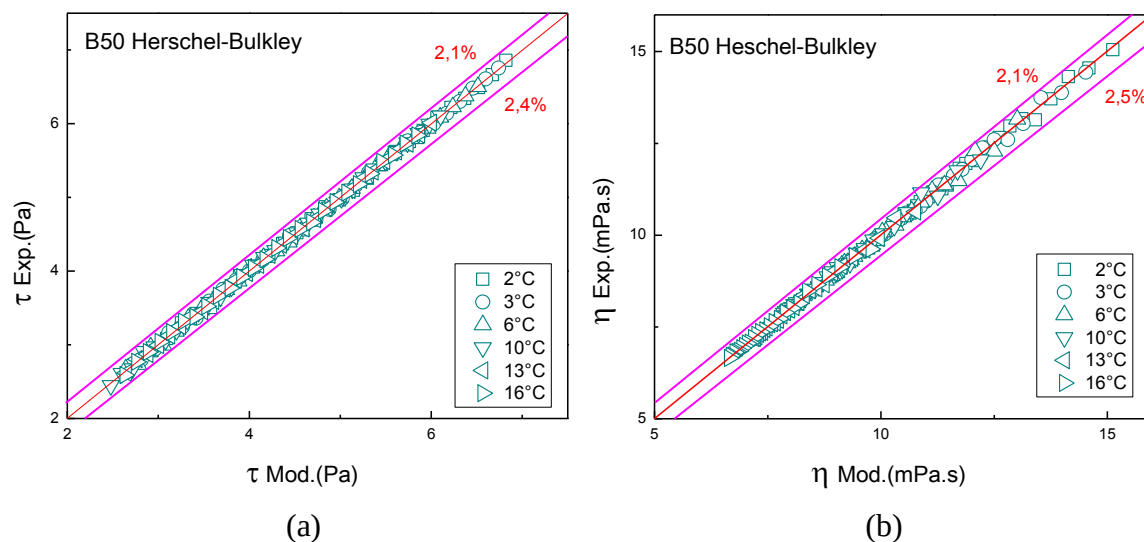
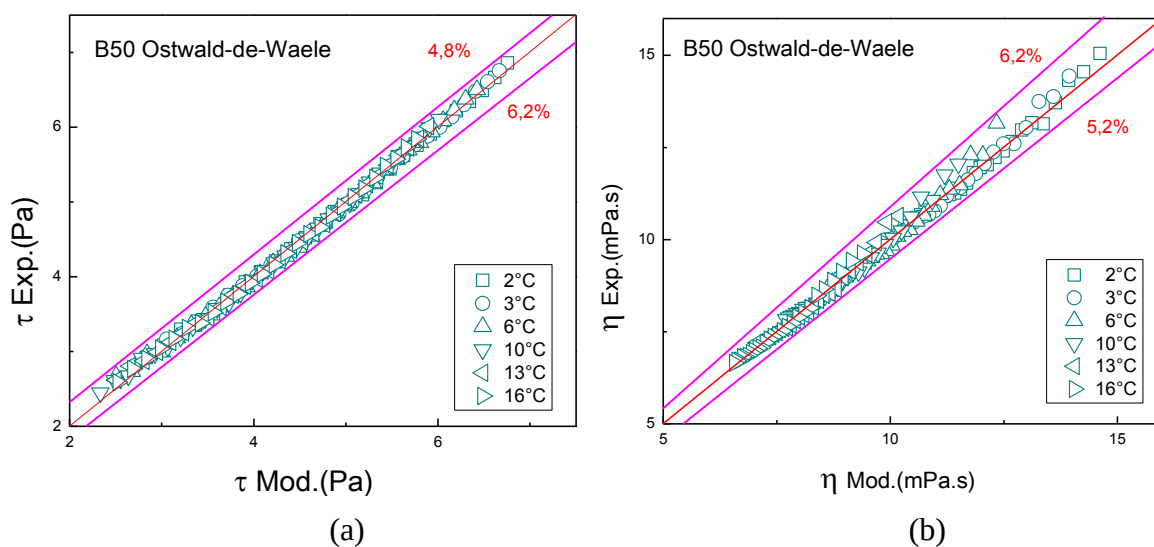


Figura 49- Modelo de Herschel-Bulkley para mistura B50: a) Tensão de cisalhamento; b) Viscosidade aparente



A Tabela 18 mostra a faixa dos erros absolutos e resíduos das misturas BX e para o B100-De em relação aos modelos de Ostwald e Herschel para tensão de cisalhamento. É possível notar que o modelo de Ostwald obteve erros acima de 10% na taxa de cisalhamento, como pode ser visto na mistura B7, B20 e B40. Já as taxas de cisalhamento calculadas a partir do modelo de Herschel o maior erro foi para a mistura B7, porém não chegou a um erro de 10%.

Tabela 18- Erros e resíduos para tensão de cisalhamento calculada a partir de modelos reológicos

Mistura	Modelo	Tensão de Cisalhamento	
		Faixa de erro (%)	Faixa de resíduo
B7	Ostwald	0,0057-10,699	0,1390-0,0001
	Herschel	0,0022-8,2994	0,0973E-0,5 -0,09727
B10	Ostwald	0,0032-5,7794	0,0002-0,1548
	Herschel	0,0002-1,7720	1,53E-05 -0,0615
B20	Ostwald	0,0109-12,0131	0,0006-0,2707
	Herschel	0,0011-4,6190	6,24E-0,5-0,1041
B30	Ostwald	0,0047-6,8481	0,0003-0,1996
	Herschel	0,0006-3,0379	3,66E-0,5-0,0885
B40	Ostwald	0,6532-17,2299	0,0201-0,9455
	Herschel	0,0018-6,4208	3,79E-0,5-0,0835
B50	Ostwald	0,0219-6,2325	0,0014-0,1665
	Herschel	0,0001-2,4145	5,16E-0,6-0,0719
B100	Ostwald	0,0019-1,9761	6,88E-0,5 - 0,0154

A Tabela 19 mostra a faixa dos erros absolutos e resíduos para as misturas BX e para o B100-De em relação aos modelos de Ostwald e Herschel para viscosidade aparente.

Tabela 19- Erros e resíduos para viscosidade aparente calculada a partir de modelos reológicos

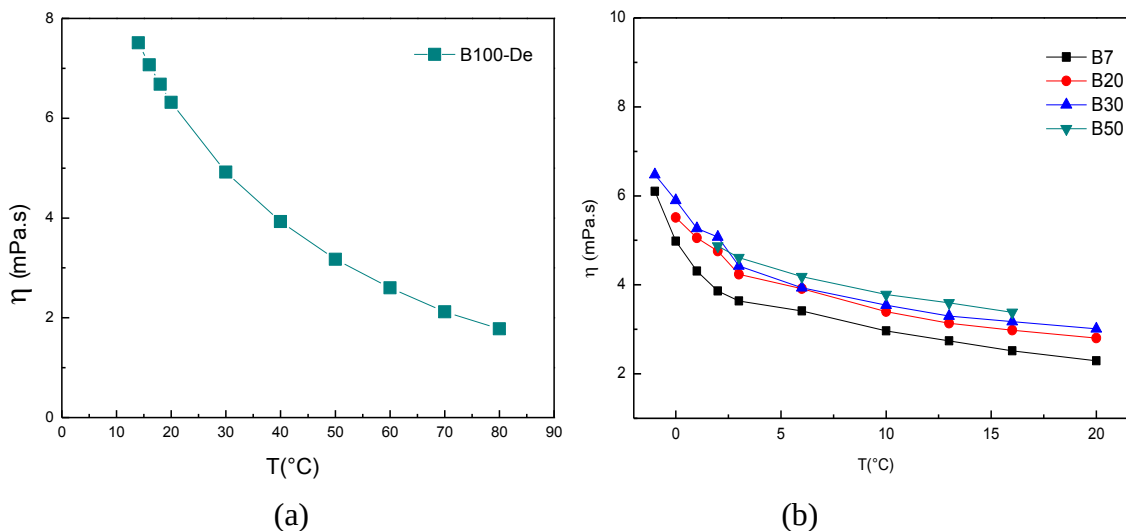
Mistura	Modelo	Viscosidade Aparente	
		Faixa de erro (%)	Faixa de resíduo
B7	Ostwald	0,0092-13,341	0,0007-1,49678
	Herschel	0,0042-8,2804	0,0005-1,1617
B10	Ostwald	0,0025-5,7823	0,0002-1,0824
	Herschel	3,79E-05-1,7574	2,49E-0,6-0,2691
B20	Ostwald	0,0010-11,9911	7,39E-0,5-1,9677
	Herschel	0,0014-4,5951	9,13E-0,5-0,7541
B30	Ostwald	0,0112-6,8511-	0,0013-0,9338
	Herschel	0,0006-3,0410	0,0006-3,0379
B40	Ostwald	0,6647-17,2454	0,0466-2,0901
	Herschel	0,0003-6,4011	3,48E-0,5-0,802
B50	Ostwald	0,0042-6,2466	0,0003-0,8220
	Herschel	0,0056-2,4545	0,0004-0,2739
B100-De	Ostwald	0,0006-20,4266	2,72E-0,5-1,0007

A viscosidade aparente calculada a partir do modelo de Ostwald-de-Waele teve erros maiores que 10% para as misturas B7, B20, B40, assim como para as taxas de cisalhamento discutidas anteriormente. E para o B100-De chegou a 20% de erro para a viscosidade.

Fazendo uma análise geral o modelo de Herschel-Bulkley teve melhor ajustes aos dados de viscosidade aparente e tensão de cisalhamento para as misturas BX do que o modelo de Ostwald-de-Waele.

O efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente do B100-De e suas misturas BX está apresentado nas Figuras 50a e 50b, respectivamente. Pode ser verificado nas curvas de viscosidade em função da temperatura do B100-De e das misturas BX variou reciprocamente com a temperatura de forma não-linear, estando de acordo com o que foi observado por Steluti et al. (2012).

Figura 50- Viscosidade aparente em função da temperatura: a) B100-De; B) misturas B7, B20, B30 e B50



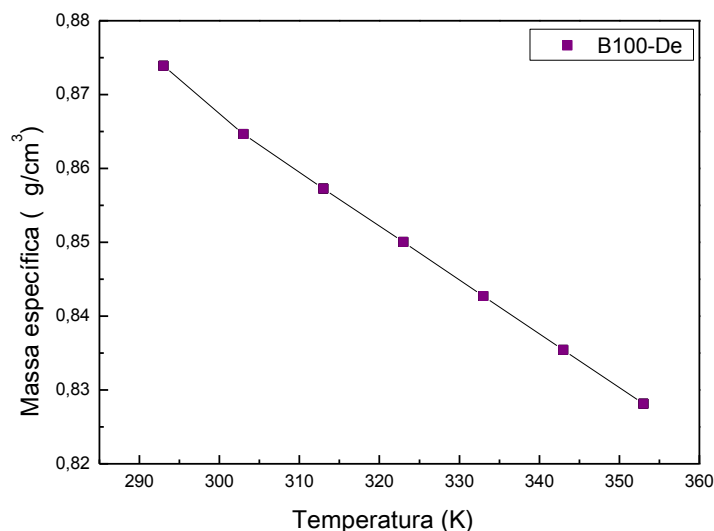
É possível observar ainda que as curvas das misturas BX, que estas estão divididas em duas seções, antes do ponto de viragem as curvas são planas, após o ponto de viragem as curvas mais íngremes, isto foi verificado por Lai *et al.* (2015), segundo esses autores isto está relacionado com o PEEF do combustível, pois a medida que a temperatura diminui para a temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio a viscosidade do combustível sofre um forte aumento.

4.6 PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS

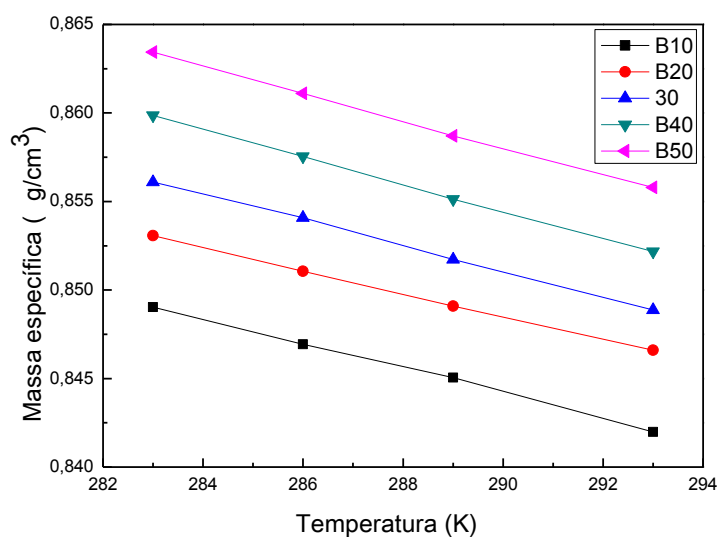
4.6.1 Massa específica

O efeito da temperatura sobre a massa específica do biodiesel de óleo de dendê pode ser observado na Figura 51. Há uma diminuição dessa propriedade em função da temperatura, este comportamento está previsto na literatura, uma vez que, em líquidos simples ou em misturas de líquidos há um decréscimo linear da massa específica com o aumento da temperatura (REID et al., 1987). O aumento da temperatura causa movimento molecular devido ao aumento da energia cinética, logo a massa molecular por unidade de volume decresce, e como consequência diminui a massa específica (VERDUZCO, 2013).

Figura 51- Massa específica do B100-De em função da temperatura.



Assim como para o B100-De, a massa específica de suas misturas também decaiu com o aumento da temperatura como pode ser verificado na Figura 52. Ainda é possível observar que em uma determinada temperatura, quanto maior a quantidade de biodiesel de dendê na mistura, maior é a massa específica, o mesmo foi encontrado por Fahd et al. (2014).

Figura52- Massa específica das misturas BX em função da temperatura.

Os coeficientes do modelo de Liew para o B100-De e as misturas B7, B10, B20, B30, B40 e B50, foram estimados com base em dados experimentais, os resultados estão presentes na Tabela 20.

Tabela20. Parâmetros do Modelo de Liew para os B100-De e Misturas B7a B50

Material	A_L (g/cm ³)	$B_L \times 10^4$ (g/cm ³ .K)	$E_B \times 10^5 *$ (g/cm ³ .K)	R^2 (%)	$S_d \times 10^4$ (%)
B7-De	1,04883	-7,09	4,13	99,99	$3,404.10^{-5}$
B10- De	1,04745	-7,01	0,15	99,84	$4,202.10^{-4}$
B20- De	1,03592	-6,46	6,36	99,96	$8,088.10^{-5}$
B30- De	1,06206	-7,28	9,85	99,93	$1,940.10^{-4}$
B40- De	1,07792	-7,71	7,23	99,97	$1,046.10^{-4}$
B50- De	1,08012	-7,66	8,37	99,96	$1,043.10^{-4}$
B100-De	1,09283	-7,51	0,65	99,87	2,086

A adequação do modelo de Liew pode ser verificada através dos gráficos de resíduos dos combustíveis em estudo, representados pelas Figuras 53 a 59.

Figura 53- Análise de resíduo do B100-De com o modelo de Liew.

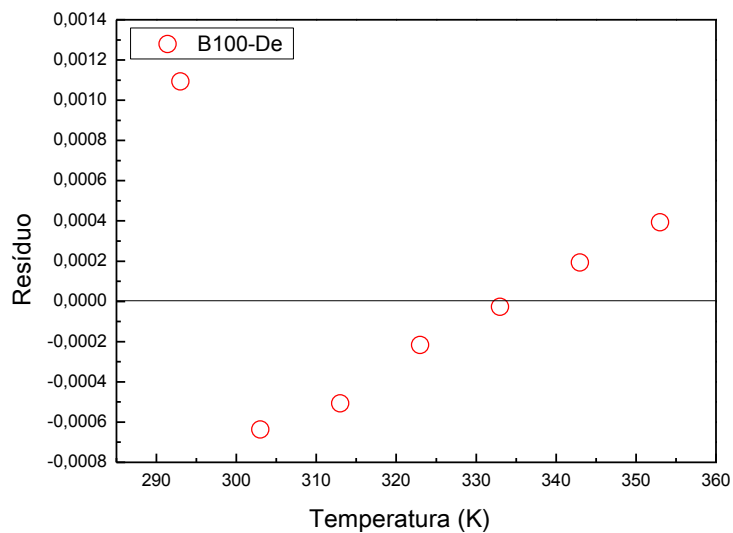


Figura 54- Análise de resíduo da mistura B7 com o modelo de Liew.

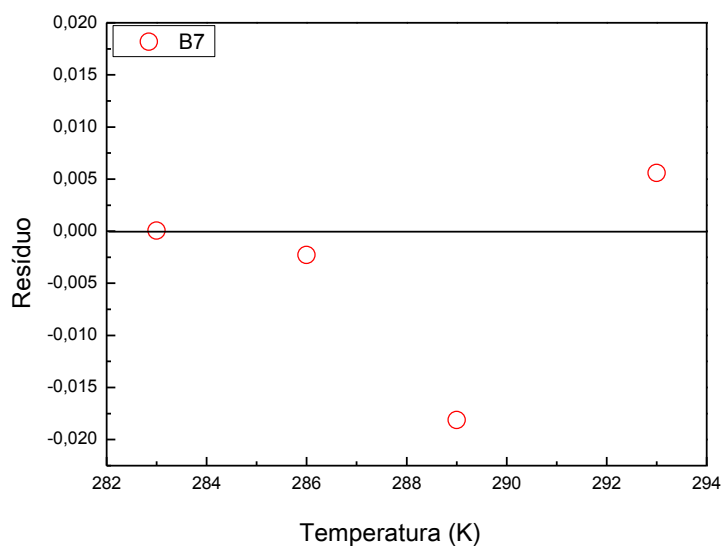


Figura 55- Análise de resíduo da mistura B10 com o modelo de Liew.

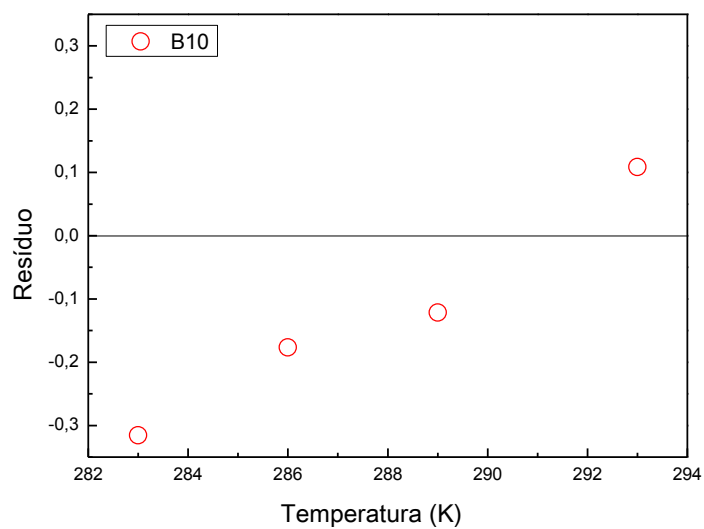


Figura 56- Análise de resíduo da mistura B20 com o modelo de Liew

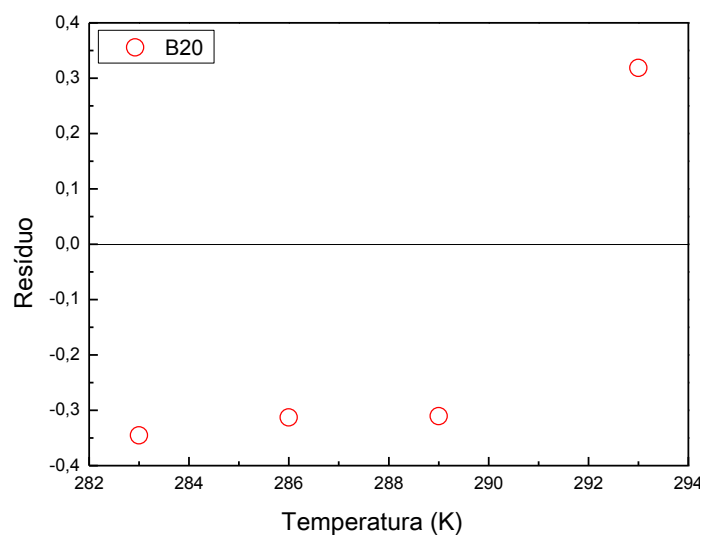


Figura 57- Análise de resíduo da mistura B30 com o modelo de Liew.

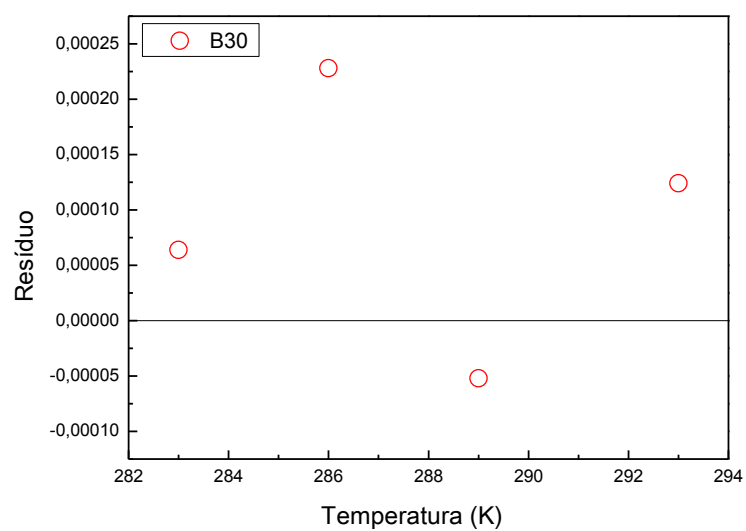


Figura 58- Análise de resíduo da mistura B40 com o modelo de Liew.

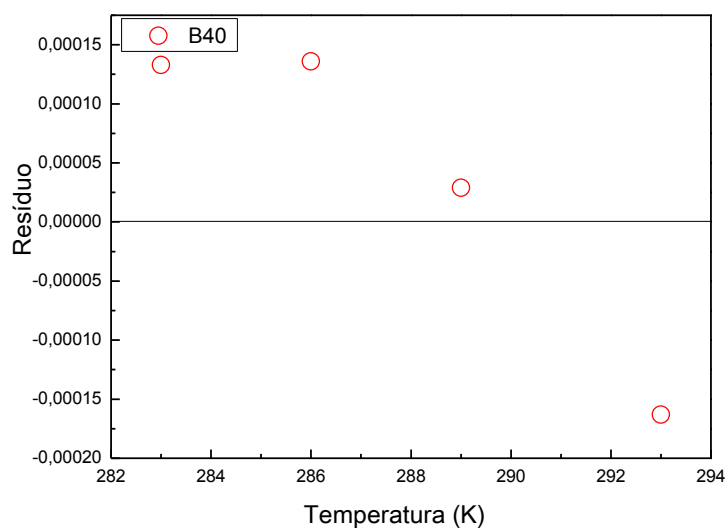
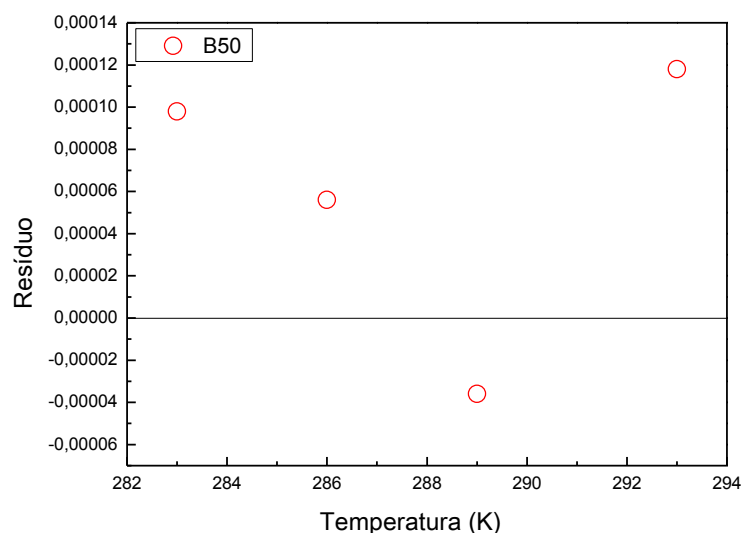


Figura 59- Análise de resíduo da mistura B50 com o modelo de Liew.

É possível observar que os resíduos estão apresentados aleatoriamente em torno de zero para todas as misturas B7, B30 e B50, porém para o B100-De, B10 e B20 não há uma aleatoriedade. Ou seja, pela avaliação de resíduo o modelo de Liew não é adequado para o biodiesel de óleo de dendê, mistura B10 e B20, mas se adequa bem para os demais combustíveis.

A Tabela 21 avalia a adequação do modelo de Liew para prever a massa específica das misturas B7, B10, B20, B30, B40 e B50, através do qui-quadrado.

Tabela 21- Parâmetros do χ^2 para as misturas BX com o Modelo Liew.

Teste	B7-De	B10-De	B20-De	B30-De	B40-De	B50-De
χ^2_c	0,009	0,007	0,01	0,03	0,006	0,01
χ^2_r	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82

Observa-se que para todas as misturas a relação $\chi^2_c < \chi^2_r$ é satisfeita, ou seja, o modelo de Liew é adequado para prever a massa específica das misturas BX do biodiesel de óleo de dendê, apesar da avaliação dos resíduos nas misturas B10 e B20 não concluir o mesmo.

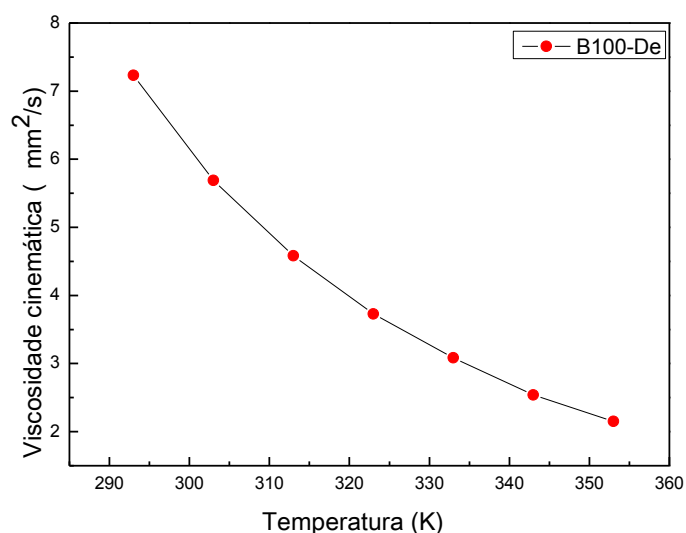
4.6.2 Viscosidade

Por meio da viscosidade dinâmica obtida através de dados reológicos do B100-De e suas misturas em uma dada temperatura, tomou-se como base o conceito de viscosidade aparente e

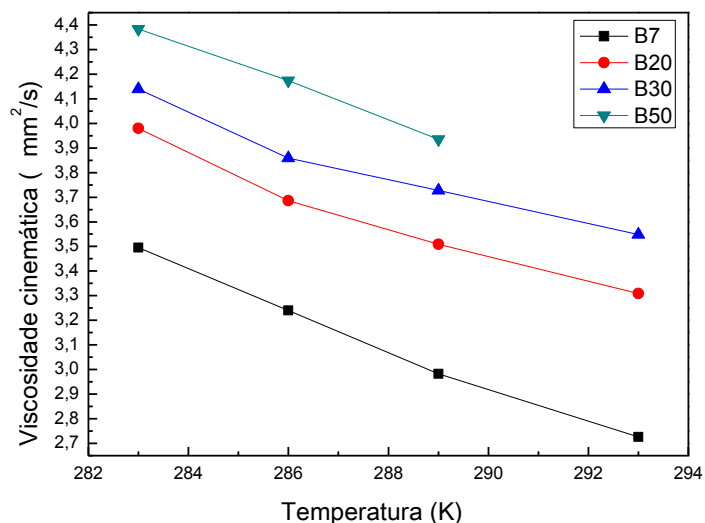
através da definição $v=\mu/\rho$ calculou-se a viscosidade cinemática obtendo-se o comportamento desta propriedade em função da temperatura dos combustíveis em estudo.

O comportamento da viscosidade do biodiesel de óleo de dendê em função da temperatura absoluta pode ser observado na Figura 60. Há um decaimento exponencial com o aumento da temperatura (GULUM & BILGIN, 2017; CAVALCANTI, 2013).

Figura 60- Viscosidade do biodiesel de dendê em função da temperatura.



O comportamento da viscosidade para as misturas BX pode ser observado na Figura 61. Assim como para o B100-De, há uma diminuição da viscosidade das misturas BX com o aumento da temperatura. Ainda é possível verificar que com o aumento da fração de biodiesel há um aumento na viscosidade (Gulum & Bilgin 2017; Geacai et al., 2015; CAVALCANTI, 2013).

Figura 61- Viscosidade das misturas BX do B100-De.

O aumento da temperatura de líquido ocasiona o decaimento da viscosidade absoluta, teoricamente esse comportamento é previsto pelo mecanicista de Eyring, o modelo semi-empírico de Andrade tem como base essa teoria. No modelo de Andrade estima-se parâmetros A_A B_A de acordo com dados experimentais através do método de regressão não-linear. Os parâmetros de Andrade podem ser verificados para as misturas BX e para o B100-De por meio da Tabela 22.

Tabela 22- Parâmetros do modelo de Andrade

Parâmetro	Combustível				
	B100-DE	B7	B20	B30	B40
A_A (g/cm ³)	$2,5 \times 10^3$	$4,2 \times 10^3$	$6,7 \times 10^2$	$2,8 \times 10^2$	$7,1 \times 10^2$
B_B (g/m ³ .K)	-0,02	-0,02	-0,02	-0,01	-0,01

O modelo de Andrade foi ajustado aos dados experimentais e foi obtido a viscosidade prevista por esse modelo para o B100-De com temperatura variando de 293 a 353K (Tabela 23) e para as misturas BX com temperatura variando de 283 a 293K, conforme pode ser verificado nas Tabelas 24 e 25. Os erros absolutos entre a viscosidade experimental e do modelo, não chegaram a 5%.

Tabela 23- Previsão da viscosidade para o B100-De

T (K)	Viscosidade Cinemática (cSt)	Viscosidade Preditada (cSt)	Ea (%)
293	7,23	6,91	4,4
303	5,69	5,65	0,7
313	4,58	4,62	0,9
323	3,73	3,77	1,1
333	3,09	3,08	0,3
343	2,54	2,52	0,8
353	2,15	2,06	4,2

Tabela 24- Previsão de viscosidade para mistura B7 e B20 com modelo de Andrade

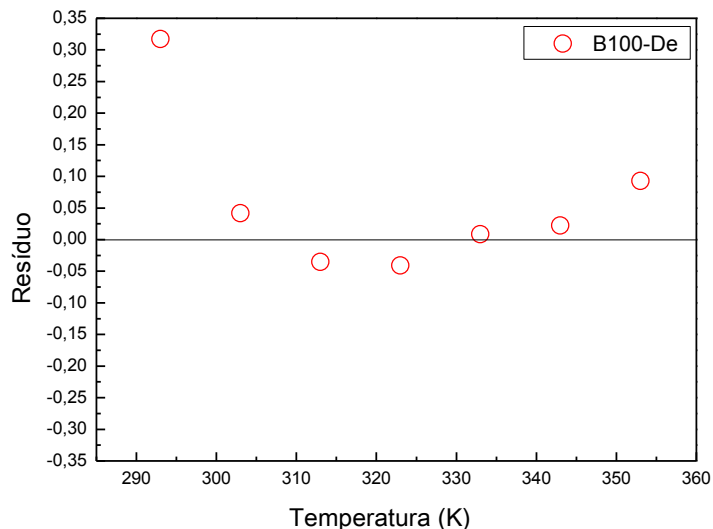
T (K)	Mistura B7			Mistura B20		
	Viscosidade experimental (cSt)	Viscosidade prevista (cSt)	Ea(%)	Viscosidade experimental (cSt)	Viscosidade prevista (cSt)	Ea(%)
283	3,50	3,52	0,6	3,98	3,98	0,0
286	3,24	3,27	0,9	3,69	3,77	2,2
289	2,98	3,03	1,7	3,51	3,57	1,7
293	2,73	2,75	0,7	3,31	3,32	0,3

Tabela 25- Previsão de viscosidade para mistura B30 e B50 com modelo de Andrade

T (K)	Mistura B30			Mistura B50		
	Viscosidade experimental (cSt)	Viscosidade prevista (cSt)	Ea(%)	Viscosidade experimental (cSt)	Viscosidade prevista (cSt)	Ea(%)
283	4,14	4,13	0,2	4,38	4,39	0,2
286	3,86	3,95	2,3	4,17	4,15	0,5
289	3,73	3,78	1,3	3,93	3,94	0,3
293	3,55	3,56	0,3			

A análise de resíduo para o B100-De e suas misturas BX pode ser verificado nas Figuras 62, 63, 64, 65 e 66. É possível verificar na Figura 62, que os resíduos do B100-De não estão dispostos aleatoriamente, seguindo assim uma tendência, desta forma é possível concluir que o modelo de Andrade não previu satisfatoriamente a viscosidade nas temperaturas de 293, 303, 313, 323, 333, 343 e 353 para o B100-De.

Figura 62- Análise de resíduo para o B100-De com o modelo de Andrade.



Ao realizar a análise de resíduos para as misturas BX, estes estão dispostos aleatoriamente, mostrando que o modelo de Andrade é adequado para previsão da viscosidade dos combustíveis B7 e B50 nas temperaturas em estudo (Figuras 63 e 66, respectivamente), porém para as misturas B20 e B30 (Figuras 64 e 65, respectivamente) os resíduos estão com uma tendência, não estando dispostos de modo aleatório.

Figura 63- Análise de resíduo para B7 com o modelo de Andrade.

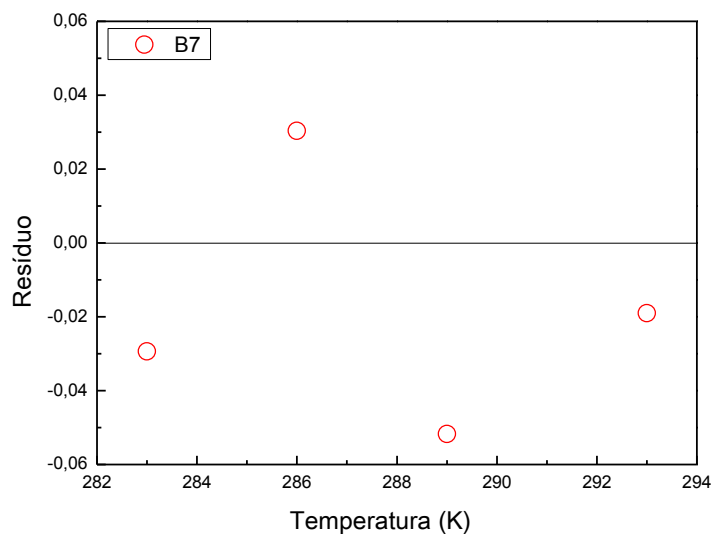


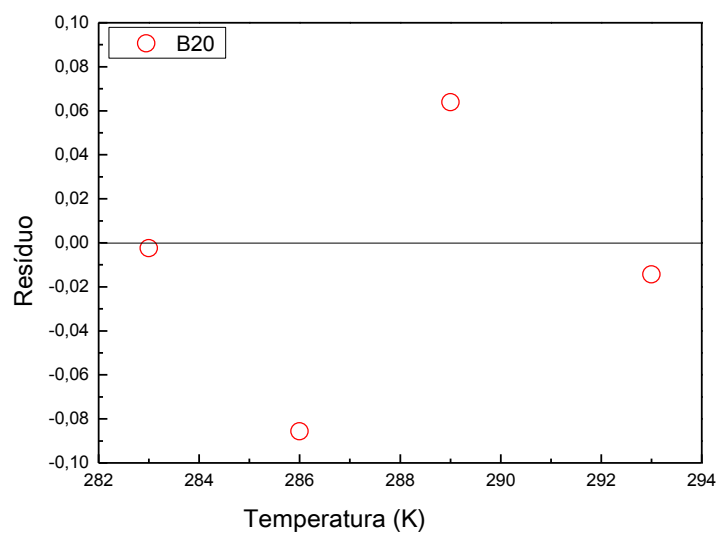
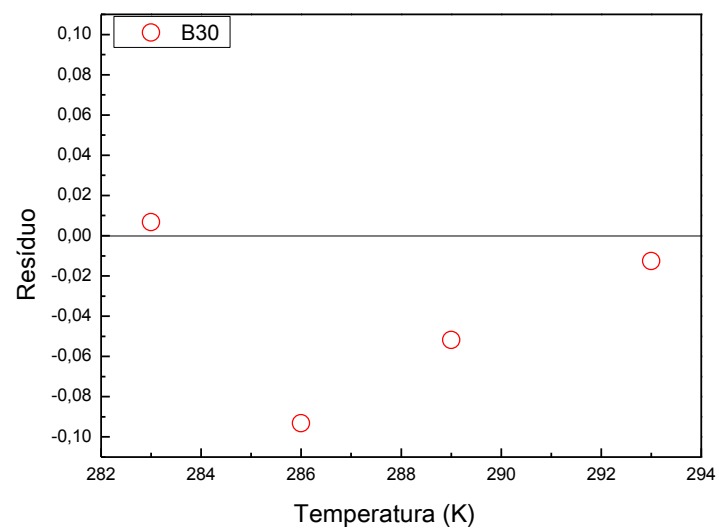
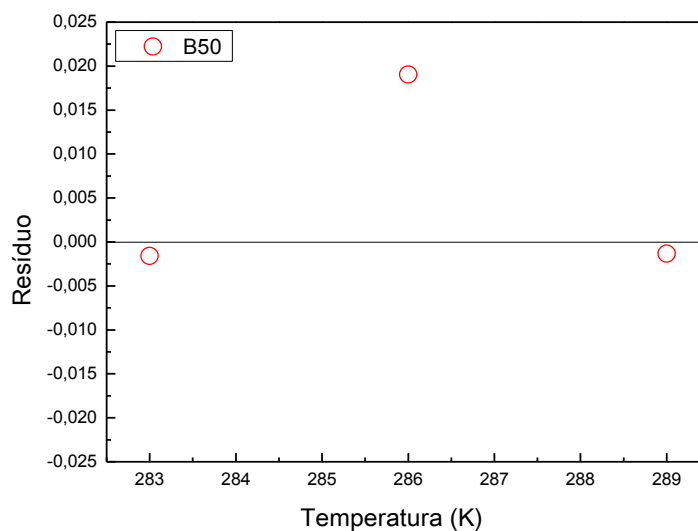
Figura 64- Análise de resíduo para B20 com o modelo de Andrade.**Figura 65-** Análise de resíduo para B30 com o modelo de Andrade

Figura 66-Análise de resíduo para B50 com o modelo de Andrade.

A Tabela 26 avalia a adequação do modelo de Andrade para prever a massa específica das misturas B7, B20, B30, e B50 de biodiesel de dendê.

Tabela 26- Parâmetros do χ^2 para as misturas BX com o Modelo de Andrade

Teste	B7	B20	B30	B50
χ_c^2	0,84	0,62	0,45	0,39
χ_r^2	7,82	7,82	7,82	7,82

Observa-se que para todas as misturas a relação $\chi_c^2 < \chi_r^2$ é satisfeita, ou seja, o modelo de Andrade é adequado para prever a viscosidade das misturas BX do biodiesel de óleo de dendê, apesar da análise de resíduo para as misturas B20 e B30 não apresentarem aleatoriedade.

4.7 PROPRIEDADES DE ESCOAMENTO A FRIO

4.7.1 Fracionamento com tensoativo dodecil sulfato de sódio

Os resultados referentes ao ponto de fluidez do B100-De e do B100-De fracionado com tensoativo dodecil sulfato de sódio (SDS) nas concentrações de 0,3;0,4;0,5,0,6,0,7 e 0,8% estão apresentados na Tabela 27. O ponto de fluidez encontrado para o biodiesel de dendê foi 13°C concordando com a literatura (SERRANO *et al.*, 2014; LV *et al.* 2013), a ANP não especifica um valor para essa propriedade.

Nas concentrações estudadas não houve influência no ponto de fluidez do combustível em estudo, permanecendo com 13°C. O rendimento obtido foi de 59% em todos os casos, segundo Glasnner & Grulke (1984), Apud Reck 1977, a concentração de tensoativo pode ser de 0,2 a 0,8% e que o excesso de agente permite a emulsão da fase líquida com a água, tendo como consequência uma diminuição de rendimento. Essa técnica ainda não tinha sido usada para o biodiesel em estudo, ela tinha sido estudada para o óleo de palma e sebo de boi (GLASNNER & GRULKE, 1984; DEFFENSE, 1985), porém não estes estudos não discutiram em relação desta técnica sobre as propriedades de escoamento a frio. Então Wang *et al.* (2011) utilizaram esta técnica no biodiesel de óleo residual de fritura e conseguiu diminuir o PEF de -10 para -17°C com um rendimento de 73% em biodiesel, utilizando uma concentração de 0,3% de lauril sulfato de sódio, 1% de solução eletrolítica e 100g de água, ou seja, esta técnica ainda não tinha sido utilizada para melhoramento do ponto de fluidez.

Tabela 27- Fracionamento com tensoativo (dodecil sulfato de sódio) no biodiesel de óleo de dendê.

Fracionamento com tensoativo (%)	Peso de biodiesel para fracionar	Peso do biodiesel após fracionamento	Rendimento (%)	Ponto de Fluidez (°C)
B100-De	-	-	-	13,0
0,30	100	59	59	13,0
0,40	100	59	59	13,0
0,50	100	59	59	13,0
0,60	100	58	58	13,1
0,70	100	58	58	13,1
0,80	100	59	59	13,1

4.7.2 Fracionamento com tensoativo Tween 80

A Tabela 28 mostra os resultados do fracionamento com o Tween 80, porém assim como o SDS, este não teve influência sobre o PF, em nenhuma das concentrações estudadas. Segundo Glasser e Gurck 1985, o tensoativo deve ter uma carga de sulfato carregada para que com a ajuda do eletrólito seja alinhado entorno da superfície dos cristais para uma eficiente separação entre os cristais e a parte líquida. Este fenômeno não ocorre com o Tween 80 pois este é um tensoativo não-iônico, apesar do mesmo apresentar boa molhabilidade, propriedade essencial para o fracionamento.

Segundo Wang et al. (2011) Apud Glasser e Gurck (1986), a extremidade de hidrocarboneto do SDS fica em contato com os cristais enquanto a extremidade de sulfato carregada é hidratada pela solução iônica, a camada carregada em torno dos cristais permite a molhabilidade dos cristais pela fase aquosa. Logo, o Tween 80 não tem a característica necessária para realização do fracionamento.

Tabela 28- Influência do fracionamento com Tween 80 sobre o ponto de fluidez

Fracionamento com tensoativo (%)	Peso de biodiesel para fracionar (g)	Peso do biodiesel após fracionamento(g)	Rendimento (%)	Ponto de Fluidez (°C)
0,30	100	80,40	80,40	13,1
0,40	100	75,19	75,19	13,2
0,50	100	72,33	72,33	13,0
0,60	100	71,25	71,25	13,1
0,70	100	72,0	72,0	13,0
0,80	100	72,23	72,23	13,2

Em relação ao rendimento observa-se que o rendimento com o SDS foi menor que o rendimento com o Tween 80, isto se deve à formação de emulsão, pois segundo Wang *et al.* (2011) o SDS permite a emulsificação da fase líquida na água diminuindo o rendimento.

4.7.3 Misturas BX

O Ponto de fluidez do biodiesel de óleo de dendê foi melhorado com a adição de diesel mineral por meio das misturas BX preparadas nas frações volumétricas de biodiesel de 7%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%, conforme resultados apresentados na Tabela 29.

Tabela 29- Influência das misturas BX com biodiesel de óleo de dendê

Combustível	Diesel	B7	B10	B20	B30	B40	B50	B100
Ponto de Fluidez (°C)	-2	-2	-2	-2	-2	1	1	13

A formula misturas BX com o diesel metropolitano isento de aditivos, gerou combustíveis cujo ponto de fluidez possuem características idênticas ao diesel nas frações volumétricas de 7%, 10%, 20% e 30%, diminuindo o ponto de fluidez em relação ao B100 em 15°C. Nas frações de 40% e 50% o ponto de fluidez foi de 1°C, diminuindo essa propriedade em 12°C em relação ao B100. Esses resultados estão de acordo com a literatura, pois Ali et al. (2016) verificaram que o B30 com biodiesel de óleo de dendê reduz o ponto de fluidez para menos que 0°C, fato este, ocorrido no presente trabalho. Cavalcanti (2013) verificou a prevalência do ponto de névoa do diesel nas misturas de 5%, 10%, 20% e 30% com o biodiesel de algodão. O ponto de fluidez encontrado para o biodiesel de dendê foi 13°C, este mesmo valor foi encontrado por Lv *et al.* (2013). Verma et al. (2016) afirmaram que misturas BX melhoram as propriedades de escoamento a frio.

5 CONCLUSÕES

Diante do exposto no presente trabalho é possível concluir que:

- Os resultados da caracterização físico-química para o biodiesel de estão conforme exigências da Agência Nacional do Petróleo. A composição dos ésteres alquílicos de ácidos graxos está de acordo com os valores presente na literatura.
- A técnica de fracionamento com tensoativo não teve influência sobre o ponto de fluidez do B100-De nas concentrações estudadas com o dodecil sulfato de sódio e com o tween 80, este último não tem a característica química para fazer o fracionamento.
- A formulação de misturas BX do B100-De com o diesel metropolitano isento de aditivos, gerou combustíveis cujo ponto de fluidez possuem características idênticas ao diesel nas frações volumétricas de 7%, 10%, 20% e 30%, o ponto de fluidez em relação ao B100-De diminuiu em 15°C e nas frações de 40% e 50% o ponto de fluidez foi de 1°C, diminuindo essa propriedade em 12°C em relação ao B100.
- Em relação à estabilidade oxidativa, o antioxidante sintético obteve melhor resultado que os antioxidantes naturais estudados no presente trabalho. O óleo de alecrim diminuiu a estabilidade oxidativa do B100-DE de 6,03 para 4,47, já o óleo de tomilho aumentou sutilmente a estabilidade do combustível em estudo de 6,03 para 6,82 horas. O BHT obteve o melhor resultado em comparação aos demais, aumentando a estabilidade oxidativa de 6,03 para 17,61 horas.
- O modelo de Liew se mostrou adequado para previsão da massa específica das misturas B7, B10, B20, B30, B40 e B50, porém para o biodiesel de dendê não foi possível prever satisfatoriamente a massa específica.

- Foi possível prever a viscosidade cinemática com o modelo de Andrade satisfatoriamente para as misturas B7, B20, B30 e B50, porém para o biodiesel de dendê esse modelo não foi adequado.
- As misturas BX do B100-De se comportou como fluido não-newtoniano, com curva característica de fluidos pseudoplásticos, enquanto que o biodiesel de dendê se comportou como fluido newtoniano na faixa de temperatura estudada. O modelo reológico de Ostwald-de-Waele se ajustou bem aos dados reológicos do biodiesel dendê, já o modelo de Herschel Bulkley se ajustou melhor para as misturas, B7, B10, B20, B30, B40 e B50. O efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente do B100-De e das misturas BX variou reciprocamente com a temperatura de forma não-linear.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de dendê com adição de concentrações acima de 2000ppm de óleo de tomilho;
- Avaliar modelos preditivos para o B100-De utilizando elevadas pressões e temperaturas;
- Avaliar os modelos reológicos de Ostwald-de-Waele e Hershel Bulkley utilizando baixas taxas de cisalhamento;
- Avaliar o comportamento reológico do B100-De e suas misturas BX utilizando baixas taxas de cisalhamento.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS- ANP. Resolução ANP nº 45, de 25.8.2014- DOU 26.8.2014. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)> Acessado em Janeiro/2016.
- ABDERRAHIM, B.; MERCEDES, M.; JOSE, A. Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: oxidation stability study. *Fuel*, v.86, p2596-2602, 2007.
- ABDULLAH, A. Z.; SALAMATINIA B.; MOOTABADI H.; BHATIA S. Current status and policies on biodiesel industry in Malaysia as the world's leading producer of palm oil. *Energy Policy*, v.37, 5440-5448, 2009.
- AL-ASMARI, A. K.; ATHAR, M. T.; AL-FARAIDY, A. A.; ALMUHAIZA, M. S. Chemical composition of essential oil of *Thymus vulgaris* collected from Saudi Arabian market. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, p1-4, 2016.
- ALI O. M.; YUSAF T.; MAMAT R.; ABDULLAH N.R; ABDULLAH A.A. Influence of chemical blends on palm oil methyl ester' cold flow properties and fuel characteristics. *Energies*, v.7, p.4364–80, 2014.
- ALI, O.M.; MAMAT, R.; ABDULLAH N.R; ABDULLAH A.A.. Analysis of blended fuel properties and engine performance with palm biodiesel and diesel blended. *Fuel Renew Energy*, v. 86, 59–67, 2016.
- ALICKE, A. A.; LEOPÉRCIO, B. C.; MARCHESINI, F. H.; PAULO R. DE SOUZA MENDES, P. R. S. Guidelines for the rheological characterization of biodiesel. *Fuel*, v. 140, p.446-452, 2015.
- ALLEN, C. A. W.; WATTS, K. C.; ACKMAN, R. G.; PEGG, M. J. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. *Fuel*, v.78, p 1319-1326, 1999.
- ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blend. *Renewable Energy*, vol.33, v.12, p 2623-2630, 2008.
- ALTAIE, M. A. H. ; JANIUS, R. B.; RASHID, U.; YAP, Y. H. T.; YUNUS, R.; ZAKARIA, R. Cold flow and fuel properties of methyl oleate and palm-oil methyl ester blends. *Fuel*, v. 160, p 238-244, 2015.
- AMUI, S. Reologia, Petrobrás, Divisão de Ensino, Salvador, 1979.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999 Disponível em: <<http://www.professordanielrossi.yolasite.com/resources/RDC%20Anvisa%20482.pdf>> Acesso em Janeiro/2017.

AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L.H.; FONSECA, V. M. Propriedades reológicas de óleos lubrificantes minerais e sintéticos com degradação em motor automotivo. 3º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, 2004.

BAILIS, R. Brazil: biodiesel. In: Solomon B, Bailis R, editors. Sustainable Development of Biofuels in Latin America and the Caribbean. New York: Springer, p. 103-126, 2014.

BALAT M.; BALAT H. Progress in biodiesel processing. Applied Energy, vol 87, v. 6, p1815-1835, 2010.

BANNISTER, C.; CHUCK C.; BOUNDS M.; HAWLEY, J. Oxidative stability of biodiesel fuel. Proc. Inst. Mech. Eng. Part D: J Automob Eng, v 225, 99-114, 2011.

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

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

BIRD, R. B.; STEWARD, W. E.; LIGHFOOT, E. N. Transport phenomena. Nova York: John Wiley & Sons Inc., 1960.

BOEHMAN AL, MORRIS D, SZYBIST J, ESEN E. The Impact of the Bulk Modulus of Diesel Fuels on Fuel Injection Timing. Energy Fuels, vol 18, v. 6, p1877–1882, 2004.

BORSATO, D.; CINI, J. R. M.; SILVA, H. C.; COPPO, R.; ANGILELLI, K. G.; MOREIRA, I.; MAIA, E.C.R. Oxidation kinetics of biodiesel from soybean mixed with synthetic antioxidants BHA, BHT and TBHQ: determination of activation energy. Fuel Process. Technology, v.127, p 111–116, 2014.

BOUDY, F. Étude du système d'injection d'un moteur diesel à rampe d'injection commune, École de Technologie Supérieure, Génie mécanique, Montréal, p. 199, 2008.

BOUDY, F.; SEERS P. Impact of physical properties of biodiesel on the injection process in a common-rail direct injection system. Energy Conversion and Management, v. 50, p 2905-2912, 2009.

BRODKEY, R. S. The phenomena of fluid motions. Dover Publications, Inc. New York, 1967.

CAI, Z. Z.; WANG, Y.; TENG, Y. L.; CHONG, K. M.; WANG, J. W.; ZHANG J. W.; YANG, D. P. A two- step biodiesel production process from waste cooking oil via recycling crude glycerol esterification catalized by alkali catalyst. Fuel Processing Technology, v. 137, 186-193, 2015.

CANDEIA, R. A.; FREITAS, J. C. O.; SOUZA, M. A. F.; CONCEIO M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G. Thermal and rheological behavior of diesel and methanol biodiesel blends. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 87, p 653-656, 2007.

CANDEIA, R.A. Biodiesel de Soja: Síntese, degradação e misturas binárias. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, 2008.

CANDEIA, R. A.; SILVA, M. C. D.; FILHO, J. R. C.; BRASILINO, M. G. A.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel-diesel blends. *Fuel*, v. 88, p738-743, 2009.

CASAS, A., RUIZ, J. R., RAMOS, M. J., PEREZ, A.. Effects of Triacetin on Biodiesel Quality. *Energy Fuels*, 24, 4481–4489, 2010.

CASTRO, C. Caracterização reológica de uma mistura de água e sedimento. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

CASTRO, D. A. R. Estudo das variáveis operacionais dos processos de separação na produção de biodiesel, a partir de óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*, Jacq) em escala de laboratório. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Pará. Belém, 2013.

CAVALCANTI, L. A. P. Reologia e melhoramento das propriedades de escoamento a frio de biodiesel de diversas origens e suas misturas BX. Tese de doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

CEPLAC. Dendê. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/dende.htm>>. Acessado em janeiro/2016.

CERIANI, R.; GONÇALVES, C. B.; COUTINHO, J.A.P. Prediction of viscosities of fatty compounds and biodiesel by group contribution, *Energy Fuels*. v. 25, p. 3712–3717, 2011.

CHHETRI, A. B.; WATTS, K. C. Densities of canola, jatropha and soapnut biodiesel at elevated temperatures and pressures. *Fuel*, v. 99, 210-216, 2012.

CHUM-IN, T.; SUDAPRASERT, K.; PHANKOSOL, S.; SUPATHRA LILITCHAN, S.; ARYUSUK, K.; KANIT KRISNANGKURA, K. Gibbs energy additivity approaches to QSPR in modeling of high pressure density and kinematic viscosity of FAME and biodiesel. *Fuel Processing Technology*, v. 156, p 385-393, 2017.

CHURCH D.F, PRYOR W. A. Free-radical chemistry of cigarette smoke and its toxicological implications. *Environmental Health Perspectives*,v. 64, p111-126, 1985.

CROWL D. A., LOUVAR JF. Chemical process safety: fundamentals with applications. Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, vol 2, 2002.

GÜLÜM, M; BILGIN, A. Measurements and empirical correlations in predicting biodiesel-diesel blends' viscosity and density. *Fuel*, V. 199,P 567–577, 2017.

DA SILVA, T.A.R.; NETO, W. B. Estudo da redução da acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. *Revista Virtual de Química*, 2013.DALL'AGNOL, A. Por que fazemos biodiesel de soja. *Biodieselbr*, 2007.

DARSHINI D.; DWIVEDI, P.; GLENK, K.. Capturing stakeholders' views on oil palm based biofuel and biomass utilization in Malaysia. *Energy Policy*, v. 62, 1128–1137, 2013.

DEFFENSE, E. Fractionation of palm oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 62, p376-385, 1985.

DEL RÉ, P.V.; JORGE, N. Review: spices such as natural antioxidants: food applications and involvement in health. *Revista Brasileira de Plantas Medicinai*s, v.14, p 389–399, 2012.

DEL RÉ, P.V.; JORGE, N., 2011. Antioxidant potential of oregano (*Oreganum vulgare* L.), basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme (*Thymus vulgaris* L.): application of oleoresins in vegetable oil. *Science Technology Food*, v.31, p 955–959, 2011.

DELGADO, M. A.; GARCÍA-RICOA, C.; FRANCO, J. M. The use of rosemary extracts in vegetable oil-based lubricants. *Industrial Crops and Products*, v. 62, p474–480, 2014.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M. Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance. *Renew Sustain Energy Rev*, v. 31, 981-988, 2014.

DUNN, R.; SHOCKLEY, M.; BAGBY, M. Improving the low-temperature properties of alternative diesel fuels: vegetable oil-derived methyl esters. *Journal American Oil Chemists Society*, v. 73, 1710-1728, 1996.

DUNN, R. O. Effect of temperature on the oil stability index (OSI) of biodiesel. *Energy & Fuels*, vol.22, v.1, p657-662, 2008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA- EMBRAPA. Dendê. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5eo0sawqe3valo63n.html>> . Acesso em Novembro de 2016.

FAHD, E. A.; LEE, P. S. SIAW KIANG CHOU, S. K.; WENMING, Y. YAP, C. Experimental study and empirical correlation development of fuel properties of waste cooking palm biodiesel and its diesel blends at elevated temperatures . *Renewable Energy*, v. 68, p 282-288, 2014.

FANG H.; MC CORMICK R.L. Spectroscopic study of biodiesel degradation pathways. *SAE Technical Paper*, v.1, 2006.

FARAH, M. A. Petróleo e seus Derivados: Definição, constituição, aplicação, especificações e características de qualidade. LTC, Rio de Janeiro, 2012.

FATTAH, I. M.R; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; MOFIJUR, M.; ABEDIN, M. J. Effect of antioxidant on the performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm biodiesel blends. *Energy Conversion Management*, v.79, p265-72, 2014.

FORMO, M. W.; JUNGGERMANN, E. NORIS, F. Sonntag, N. O. V. Bailey's industrial oil and fat products. 4th edition John Wiley and Son, vol. 1, v.4, p. 698-711, 1979.

FOX, N. J.; STACHOWIAK, G. W. Vegetable oil-based lubricants – a review of oxidation. *Tribology International*, v. 40, p 1035-1046, 2007.

FRANCO, Z.; GUYEN, N. Q. Flow properties of vegetable oil-diesel fuel blends. *Fuel*, v. 90, p838–843, 2011.

GABRIEL, K. C. P. ; CHIVANGA BARROS, A. A.; CORREIA, M. J. N. Study of molar ration in biodiesel production from palm oil. *International Association for Management of Technology*, 434-442, 2015.

GALVÃO, L. P. F. C. Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona. *Dissertação de metrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, 2007.

GARCIA-MESA, J. A., LUQUE DE CASTRO, M. D. E VARCARCEL, M. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 70, 245-247, 1993.

GEACAI, S.; IULIAN, O.; NITA, I. Measurement, correlation and prediction of biodiesel blends viscosity. *Fuel*, v. 143, P 268–274, 2015.

GILES H. H. Methods for assessing stability and cleanliness of liquid fuels. In: Rand SJ, editor. *Significance of tests for petroleum products*. 7th ed. American Society for Testing and Materials; 2003.p.108–17.

GIWA, S. O.; CHUAH, L. A.; ADAM, N. M. Fuel properties and rheological behavior of biodiesel from egusi (*Colocynthis citrullus* L.) seed kernel oil. *Fuel Processing Technology*, V. 122, P42-48, 2014.

GLASSNER, D. A.; GRULKE, E. A.; GRAY, J. I. Detergent fractionation of tallow. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.61, p1919-1924, 1984.

GLUTER, W. G.; DAVIS, R. C.; DEKKER, M. Schott in detergency. Inc. New York. p 105, 1972.

GONÇALVES, J. R. Introdução à reologia de alimentos fluidos. *Reologia e textura de alimentos*. São Paulo: ITAL, 1989.

GRABOSKI M.S.; MCCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog Energy Combust Sci*, v. 24, 125-164, 1998.

GRAESSLEY, W.W. Viscoelastic and flow in polymers melts and concentrated solutions. In *Physical properties of polymers*. Washington, D.C. American Chemical Society, 1984.

GUO, Q.; GAO, S.; SUN, Y.; GAO,Y.; WANG, X.; ZHANG, Z. Antioxidant efficacy of rosemary ethanol extract in palm oil during frying and accelerated storage. *Industrial Crops and Products*, v.94, p82–88, 2016.

HARTMAN, L.; LAGO, R. A. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, v. 22, 475-497, 1973.

HATMAN, L.; ESTEVES, W. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. Série Tecnologia Industrial. V. 13. São Paulo: Comércio, Ciência e Tecnologia, 169p, 1982.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.16, p143-69, 2012.

INDEXMUNDI. Produção de óleo de dendê por país. Disponível em: <www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=palmoil>. Acessado em Janeiro/2016.

INGENDOH, A. Protection of biodiesel against oxidation. *Lipid technology*, vol. 22, Nº 4, p 83-86, 2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea, São Paulo, 2008.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.14, p 667-678, 2010.

JAYED, M. H.; MASJUKI, H. H.; SAIUR, R.; KALAM, M. A.; JAHIRUL, M. I. Environmental aspects and challenges of oilseed produced biodiesel in Southeast Asia *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V13, 2452–2462, 2009.

JESUS, A. A. Processo de produção de biodiesel e extração de óleo de palma em meio pressurizado. Tese de doutorado. Universidade Tiradentes. Aracaju-SE, 2014.

JIANG, Y.; WU, N.; FU, Y.; WANG, W.; LUO, M.; ZHAO, C.; ZU, Y.; LIU, X. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of Rosemary. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v 32, p 63-68, 2011.

JOSHI, R.M., PEGG, M. J.; Flow Properties of Biodiesel Fuel Blends at Low Temperatures, *Fuel*, in press, junho, 2006.

JOSHI, R.; PEGG, M. Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. *Fuel*, v. 86, p143-151, 2007.

JOYNER, N. T.; MCINTYRE, J. E. The oven test as an index of keeping quality. *Oil and Soap*, v.15, p184-186, 1938.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. *Fuel* 2010, v. 89, 2483-2489.

KATHLEEN, W.; MICHAEL ESKIN, N. A. Methods to assess quality and stability of oils and Fat containing foods. AOCS Press, 1995.

KELESSIDIS, V. C., MIHALAKIS, A., AND TSAMANTAKI, C. Rheology and Rheological Parameter Determination of Bentonite-Water and Bentonite-Lignite-Water Mixtures at Low and High Temperatures, in: Proceedings of the 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, p. 11-13, 2005.

KLEINOVÁ, A.; PALIGOVÁ, J. VRBOVÁ M.; MIKULEC J.; CYENGROS J. Cold flow properties of fatty esters, Process Safety and Environmental Protection, v. 85, 390–395, 2007.
KNOTHE G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? Journal of the American Oil Chemists Society, vol. 79, v. 9, p847–54, 2002.

KNOTHE G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. Fuel, v. 84, p1059-1065, 2005.

KNOTHE G.; GERPEN J. V.; KRAHL, J. The biodiesel handbook. American Oil Chemists Society Press, 2005.

KNOTHE, G.; Dependence of biodiesel fuel properties an the structure of fatty alkyl esters. Fuel Processing Technology., v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, GERHARD, GERPEN, JON VAN, KRANI, JURGEN, RAMOS, LUIZ PEREIRA. *Manual do Biodiesel*. São Paulo. Editora Edgard Blucher, 2006.

KRAUSE, L. C.; Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal. f. 147, Tese de Doutorado – Universidade Federal de Porto Alegre, RS, 2008.

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. Fuel, v. 190, p328-350, 2017.

KUSS, V. V.; KUSS, A. V.; ROSA R. G.; ARANDA, D. A.G.; CRUZ, Y. R. Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon. Renewable and Sustainable Reviews, v. 50, 1013-1020, 2015.

LAI, Y.; SHU, J.; CHEN, X.; ZHANG, Y.; WANG, B. Study on the Rheological Properties of Biodiesel. International Journal of Science, vol.2, n°8, 2015.

LANJEKAR, R. D.; DESHMUKH, D. A review of the composition of biodiesel on NO_x emission, oxidative stability and cold flow properties. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 54, 1401-1411, 2016.

LEI N° 13033, de 24 de setembro de 2014. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm>. Acessado em Janeiro/2016.

LEUNG, A. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. Fuel Processing Technology, v. 87, p 883-890, 2006.

LIANG, Y. C.; MAY, C. Y.; FOON, C. S.; NGAN, M. A.; HOCK, C. C. BASIRON, Y. Theeffect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. Fuel, v. 85, p867–870, 2006.

LIN C.Y.; CHIU, C.C. Effects of oxidation during long-term storage on the fuel properties of palm oil-based biodiesel. Energy Fuels, v.23, p3285-9, 2009.

LIRA L. F. B.; ALBUQUERQUE, M. S.; PACHECO, J. G. A.; FONSECA, T. M. CAVALCANTI, E. H. S.; STRAGEVITCH L. Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel. Microchemical Journal, v. 96, p126-31, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Química Nova, vol. 32, v. 6, p1596-1608, 2009.

LOMONACO, D.; MAIA F. J. N.; CLEMENTE, C. S.; MOTA J. P. F.; COSTA JUNIOR, A. E.; MAZZETTO, S. E. Cardanol oil is another effective natural antioxidant extracted from cashew nut Shell liquid. Fuel, v.97, p 552-559, 2012.

LV, P.; CHENG, Y.; YANG L.; YUAN, Z.; LI, H.; LUO, W. Improving the low tempeture flow properties of palm oil biodiesel: Addition of cold flow improver. Fuel Processes Technology, v.110, 61-64, 2013.

MACHADO, J. C. V. Reologia e escoamento de fluidos - ênfase na indústria de petróleo, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002.

MANDAL, S. DEBMANDAL, M. Thyme (*Thymus vulgaris* L.) Oils Essential. Oils in Food Preservation, Flavor and Safety, p 825-834, 2016.

MASAROF, M. H.; KALAN, M. A.; MASJUKI, H. H. ASHRAFUL, A. M.; RASHED, M. M.; IMDADUL, H. K.; MONIRUL, I. M. Implementation of palm biodiesel based on economics aspects, performance, emission, and wear characteristics. Energy Conservation and Management, v. 105, 617-629, 2015.

MATTEI, L. F. Programa Nacional para Produção e Uso do Biodiesel no Brasil (PNPB): Trajeto´ria, Situação Atual e Desafios. Rio Branco, Acre: XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 2008.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification e a review. Renew Sustain Energy Rev, v.10, 248-268, 2006.

MEKHILEF, S.; SIGA, S.; SAIDUR, R. A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.15, 1936-1949, 2011.

MELO, M. A. M. F. Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

MENG, X.; MING, J. WANG, T. Neural network prediction of biodiesel kinematic viscosity at 313 K. *Fuel*, v. 121, p 133-140, 2014.

MITTELBAACH M.; GANGL S. Long storage stability of biodiesel made from rape- seed and used frying oil. *Journal American Oil Chemists Society*, v. 78, p.573-577, 2001.

MISRA RD, MURTHY MS. Performance, emission and combustion evaluation of soap nut oilediesel blends in a compression ignition engine. *Fuel*, v. 90, 2011.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Percentual obrigatório de biodiesel passa para 8%, 2016. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-8->> Acessado Agosto/2016.

MORETTO, E. Tecnologia de óleos vegetais e gorduras na indústria de alimentos. São Paulo: Varela Editora, 1998.

MOSER, B. R. Biodiesel production, properties and feedstocks. *In vitro Cellular e Developmental Biology Plant*, v. 45, p 229-266, 2009.

NA- RANONG D.; KITGHAIYA P. Precipitation above cloud point in palm oil based biodiesel during production and storage. *Fuel*, v. 122, 287-293, 2014.

OILSEEDS: world market and trade. Database, January 12, 2016. Disponível em:<<http://www.fas.usda.gov/data/oilseeds-world-markets-and-trade>>. Acessado em Janeiro/2016.

NEFF W.E.; EL-AGAIMY M.A.; MOUNTS T. L. Oxidative stability of blends and inter-esterified blends of soybean oil and palm olein. *Journal American Oil Chemists Society*, v. 71, p1111-1116, 1994.

NIVETH, S.; ROY, D.V. Effect of natural and synthetic antioxidants on oxidative stability of FAMES obtained from *Hevea brasiliensis*. *Journal Energy Chemists*, v.22, p935-94, 2013.

PEREZ, V.; SILVEIRA E. J. R.; CUBIDES D.; DAVID, G.; JUSTO, O.; CASTRO, M. Trends in Biodiesel production: present status and future directions. In: Da Silva S, Chandel A, editors. *Biofuels in Brazil: fundamental aspects, recent developments, and future perspectives* 1st edition. New York: Springer, p. 281-302, 2014.

PORTABRASIL. Aumento de biodiesel no diesel ajudará Brasil a cumprir metas ambientais afirma Dilma. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/governo/2016/03/aumento-do-biodiesel-no-diesel-ajudara-brasil-a-cumprir-metas-ambientais-afirma-dilma>> Acesso em Dezembro de 2016.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*, v.29,755-760, 2006.

RAMÍREZ VERDUZCO, L.F. Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: empirical models. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 19, p 652, 2013.

RAMOS M.J.; FERNÁNDEZ C. M.; CASAS A.; RODRÍGUEZ L., PÉREZ A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, v. 100, p 361-328, 2009.

REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E.; *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 1987.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. *The properties of gases and liquids*. 3rd ed. New York: McGraw Hill, 1977.

REN21. *Renewables 2016 Global Status Report*. Disponível em: < http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR_2016_Full_Report.pdf> Acesso em dezembro de 2016.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Quim Nova*, v. 30, p 1374-80, 2007.

RIZWANUL FATTAH, I.M.; MASJUKI, H.H.; KALAM, M. A.; HAZRAT, M. A.; MASUM, B. M., IMTENAN, S.; ASHRAFUL, A. M. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.30, p356–370, 2014.

ROCABRUNO-VALDÉS, C.I.; RAMÍREZ-VERDUZCO, L.F.; HERNÁNDEZ, J.A. Artificial neural network models to predict density, dynamic viscosity, and cetane number of biodiesel. *Fuel*, v.147, p 9-17, 2015.

SACCHETTI, G.; MAIETTI, S.; MUZZOLI, M.; SCAGLIANTI, M.; MANFREDINI, S.; RADICE, M. Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods. *Food Chemistry*, vol.91, v.4, p 621 e 632, 2005.

SALUJA, R. K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel: A review . *Renewable and Sustainable Energy Review*, v. 62, p 866-881, 2016.

SANDRA G. Y.; RIOS L. A.; SUÁREZ N. Comparison of glycerol ketals, glycerol acetates and branched alcohol-derived fatty esters as cold-flow improvers for palm biodiesel. *Fuel*, v. 108: p709–714, 2013.

SANTOS, N.; ROSENHAIM, R.; DANTAS, M.; BICUDO, T.; CAVALCANTI, E.; BARRO, A. Rheology and mt-dsc studies of the flow properties of ethyl and methyl babassu biodiesel and blends. *Journal Thermal Analysis Calorimetry*, v.106, p501–506, 2011.

SARIN R.; SHARMA, S.; SINHARAY, S.; MALHOTRA, R. K. Jatropha- Palm biodiesel blends: Na optimum mix for Asia. *Fuel*, v.86, 1365-1371, 2007.

SCHRAMM, G.; Reologia e Reometria, Fundamentos Teóricos e Práticos, Artliber do Brasil LTDA, 2006.

SERRANO, M.; BOUAID A.; MARTÍNEZ M.; ARACIL J. Oxidation stability of biodiesel from different feedstocks: influence of commercial additives and purification step. *Fuel*, v.113, p 50–58, 2013.

SERRANO, M.; OLIVEIROS, R.; SÁNCHEZ, M.; MORASCHINI, A.; MARTÍNEZ, M. Influence of blending vegetable oil methyl esters on biodiesel fuel properties: Oxidative stability and cold flow properties. *Energy*, v. 65, 109-115, 2014.

SENTHILKUMAR, S.; SIVAKUMAR, G.; MANOHARAM, S. Investigation of palm methyl-ester bio-diesel with additive on performance and emission characteristics of a diesel engine under 8-mode testing cycle. *Alexandra Engineering Journal*, v.54, 423-428, 2015.

SHAHIDI F.; JANITHA P.; WANASUNDARA P. Phenolic antioxidants. *Critical Reviews in Food Science Nutrition*, v. 32, p 67–103, 1992.

SHIROMA, P. H. Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de betonita e CMC: Influência da concentração do NaCl. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

SIGMA ALDRICH. <<http://www.sigmaaldrich.com>>. Acesso em dezembro de 2016.

SILVA, T. A. R.; NETO, W. B. Estudo da redução da acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. *Revista Virtual de Química*, 1984-6835, 2013.

SINGH S.P.; SINGH D.; Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review *Biodiesel, Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, 200-216, 2010.

SOCIEDADE DA MESA. Óleo de dendê. Disponível em: <<http://revista.sociedadedamesa.com.br/2015/04/01/ingredientes-oleo-de-dende/>> Acessado em Janeiro/2016.

SOLDI, RAFAEL A.; OLIVEIRA, ANGELO R. S.; RAMOS, LUIZ P.; CESAR-OLIVEIRA, MARIA APARECIDA F. Aditivo Redutor dos Pontos de Fluidez e de Nevoa do Biodiesel dos óleos de soja e de palma e de suas misturas com petrodiesel. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, 2008.

STEFFE, J.F. Rheological methods in food process engineering. Michigan: Freeman Press, p428, 1996.

STELUTI, A. J. C.; LIMA, O. C. M.; PEREIRA, N. C. The influence of temperature on the rheology of biodiesel and on the biodiesel-glycerin-ethanol blend. *Technology*, vol. 34, nº1, p. 9-12, 2012.

TANG, H.; GUZMA R. C.; SALLEY S.O., NG, S.K.Y. The oxidative stability of biodiesel: effects of FAME composition and antioxidant. *Lipid Technology*, v.20. 249-252, 2008.

TAT, M. E.; GERPEN, J. H. V. The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel. *Journal American Oil Chemists Society*, vol. 76, v.12, p1511–1513, 1999.

TEIXEIRA, G.A.A.; QUEIROZ, N.; SOUZA, A. L.; GARCIA, I. M.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. G. Avaliação dos Parâmetros de Qualidade para o Biodiesel Metílico Obtido de Misturas de Óleos Vegetais e Gordura Animal durante Armazenamento. In: 4° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel , Belo Horizonte. Anais vol. 3. p. 1287-1288, 2010.

TESFA, B., MISHRA, R., GU, F., POWLES, N.; Prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effects on fuel supply system in CI engines. *Renewable Energy*. v. 35, 2752-2760, 2010.

TUBINO, M; ARICETTI, J. A. A green potentiometric method for the determination of the iodine number of biodiesel. *Fuel*, v. 113, p 1158-1163, 2013.

UBRABIO - União Brasileira do Biodiesel. O Combustível da Sustentabilidade: o combustível ecológico que mudou a matriz energética. Biodiesel em foco. 1 ed. Brasília (DF), 2009.

UNE-EN 14104, Oil and fat derivatives-Fatty AcidMethyl Esters (FAME)-determination of acid value. European Committee for Standardization, 2003.

VASCONCELOS, A. F. F.; Conformidade de misturas binárias de biodieseis etílicos quanto aos parâmetros reológicos, fluidodinâmicos, oxidativos e carburantes. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, 2009.

VEILLETTE, M.; GIROIR-FENDLER, A; FAUCHEUX, N.; HEITZ, M. Esterification of free fatty acids with methanol to biodiesel using heterogeneous catalysts: From model acid oil to microalgae lipids. *Chemical Engineering Journal*, v. 308, p101-109, 2017.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Performance and emission characteristics of biodiesel fuelled diesel engines. *Int. J. Renewable Energy Res.*, v.1 , 245–250, 2015.

VERMA, P.; SHARMA, M.P; DWIVEDI, G. Operational and environmental impact of biodiesel on engine performance: A review of literature. *Int. J. Renewable Energy Res.*, v. 5, 961-970, 2015.

VERMA, P.; SHARMA, M.P.; DWIVEDI, G. Evaluation and enhancement of cold flow properties of palm oil and its biodiesel. *Energy Reports*, v. 2, 8-13, 2016a.

VERMA, P.; SHARMA, M.P.; DWIVEDI, G. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.56, 319-333, 2016b.

VERDUZCO, L. F. R. Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: Empirical models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 19, P 652–665, 2013.

WANG, W.; WU, N.; ZU, Y. G.; FU, Y. J. Antioxidative activity of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil compared to its main components. *Food Chemistry*, v. 108, p1019-1022, 2008.

WANG, Y., MA, S., ZHAO, M., KUANG, L., NIE, J., RILEY, W.W.; Improving the cold flow properties of biodiesel from waste cooking oil by surfactants and detergent fractionation. *Fuel*, v. 90, 1036–1040, 2011.

WESTBROOK S. R. Fuels for land use and marine diesel engines and for non-aviation gas turbines. In: Rand S J, editor. *Significance of tests for petroleum products*. 7th ed. West Conshohocken:Pa.:American Society for Testing and Materials; 2003. p.63–81.

WIERZBICKI, V. Determining the oxidation stability of biodiesel and blends using a new rapid small scale oxidation test (RSSOT)-The PetroOXY. *Journal ASTM International*, v. 7, vol. 4, p 1-8, 2010.

WOJDYŁO, A.; OSZMIAN, S. K. I. J.; CZEMERYŚ, R. Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs. *Food Chemistry*, v.105, p 940-949, 2007.

YADAV, P. K. S.; SINGH, O.; SINGH, R. Palm fatty acid biodiesel: process optimization and study of reaction kinetics. *Journal of Oleo Science*, v.11, 575-580, 2010.

YAMANE, K.; KAWASAKI, K.; SONE, K. HARA, T.; PRAKOSO, T. Oxidation stability of biodiesel and its effect on diesel combustion and emission characteristics. *International Journal of Engine Research*, vol.8, v.3, p307-319, 2007.

YANG, Z.; HOLLEBONE B. P.; WANG Z.; YANG C.; LANDRIAULT M. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. *Fuel Process Technology*, v.106, p 366–367, 2013.

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. *Fuel*, v.88, p1120–1126, 2009.

ZULETA, E. C.; RIOS, L. A.; BENJUMEA, P. N. Oxidative stability and cold flow behavior of palm, sachalin, jatropha and castor oil biodiesel blends. *Fuel Processing technology*, v. 102, 96-101, 2012.

Apêndice

Tabela A1. Parâmetros dos Modelos de Ostwald do B100-De

B100-De Ostwald-de-Waele						
T (°C)	K		n		R ²	Resíduo
	valor	Erro	Valor	erro		
14	0,0082	5,28E-05	0,98498	0,00101	0,99999	8,13E-04
16	0,00774	4,89E-05	0,98498	9,87E-04	0,99999	6,97E-04
18	0,00724	2,29E-05	0,98628	4,95E-04	1,00000	1,41E-04
20	0,00677	4,02E-05	0,98816	9,29E-04	0,99999	4,44E-04
30	0,00536	4,59E-05	0,98518	0,00134	0,99997	5,51E-04
40	0,00422	3,62E-05	0,98797	0,00133	0,99997	3,86E-04
50	0,0032	3,03E-05	0,99784	0,00147	0,99996	2,61E-04
60	0,00252	2,48E-05	1,00455	0,00153	0,99996	1,50E-04
70	0,00178	1,67E-05	1,02911	0,00145	0,99997	8,53E-05
80	0,00138	1,61E-05	1,04321	0,0018	0,99995	7,62E-05

Tabela A2. Parâmetros dos Modelos de Herschel-Bulkley do B100-De

B100-De HERSCHEL								
T	τ_0		K		n		R ²	Resíduo
(°C)	valor	erro	valor	Erro	valor	erro		
14	-0,04345	2,84E-03	0,00906	6,05E-05	0,97106	9,44E-04	1,00000	6,57E-05
16	-0,03507	5,05E-03	0,00843	1,06E-04	0,97305	1,78E-03	1,00000	2,09E-04
18	-0,01894	3,10E-03	0,00759	5,98E-05	0,97972	1,11E-03	1,00000	4,88E-05
20	-0,03705	4,31E-03	0,00746	8,55E-05	0,97465	1,61E-03	1,00000	9,29E-05
30	-0,05233	4,75E-03	0,00633	9,58E-05	0,96207	2,11E-03	1,00000	7,52E-05
40	-0,04599	5,22E-03	0,00504	1,01E-04	0,96356	2,77E-03	0,99999	7,94E-05
50	-0,05051	5,94E-03	0,00402	1,06E-04	0,96662	3,63E-03	0,99999	5,42E-05
60	-0,04508	9,28E-03	0,00320	1,53E-04	0,97207	6,56E-03	0,99998	6,48E-05
70	-0,02818	1,05E-02	0,00213	1,38E-04	1,00497	8,88E-03	0,99997	6,11E-05
80	-0,05435	1,26E-02	0,00200	1,66E-04	0,99265	1,12E-02	0,99997	3,67E-05

Tabela A3. Parâmetros dos Modelos de Ostwald do B7

B7 Ostwald-de-Waele

T (°C)	K		n		R ²	Resíduo
	Valor	erro	valor	erro		
-1	0,0536	0,00161	0,78710	0,00525	0,99932	0,04254
0	0,04243	0,00180	0,79674	0,00711	0,99880	0,07535
1	0,02828	0,00138	0,83708	0,00799	0,99867	0,0735
2	0,02680	0,00151	0,83175	0,00903	0,99824	0,11015
3	0,02305	0,00118	0,84010	0,00808	0,99865	0,07447
6	0,02061	5,88E-04	0,84598	0,00448	0,99960	0,01952
10	0,02158	5,83E-04	0,82168	0,00421	0,99965	0,01297
13	0,01414	5,86E-04	0,87462	0,0064	0,99931	0,01861
16	0,01262	4,04E-04	0,87022	0,0049	0,99963	0,00856
20	0,01252	4,17E-04	0,85797	0,00506	0,99962	0,01015

Tabela A4. Parâmetros dos Modelos de Herschel-Bulkley B7

B7 Heschel-Bulkley								
T (°C)	τ_0 valor	Erro	k valor	erro	n valor	erro	R ²	Resíduo
-1	0,30447	0,04346	0,03228	2,60E-03	0,86365	0,01237	0,99975	0,01475
0	0,41788	0,04329	0,01988	1,80E-03	0,90801	0,01354	0,99971	0,01728
1	0,42631	0,04945	0,01200	1,39E-03	0,96081	0,01693	0,99963	0,01963
2	0,5067	0,04441	0,00953	1,03E-03	0,97832	0,01552	0,99966	0,02036
3	0,4496	0,03845	0,00897	8,48E-04	0,97233	0,01345	0,99976	0,01242
6	0,25495	0,0275	0,01226	7,58E-04	0,9178	0,00865	0,99991	0,00416
10	0,15022	0,05282	0,01585	1,84E-03	0,86376	0,01595	0,99973	0,00925
13	0,38269	0,01949	0,00576	3,02E-04	0,99725	0,00726	0,99996	9,32E-04
16	0,23672	0,0254	0,00696	4,91E-04	0,95075	0,00965	0,99993	0,00145
20	0,14521	0,0275	0,00835	7,01E-04	0,91287	0,0115	0,99984	0,00398

Tabela A5. Parâmetros dos Modelos de Ostwald do B10

B10 Ostwald-de-Waele							
T	(°C)	K		n		R	Resíduo
		valor	erro	valor	erro		
-1		0,05628	0,00168	0,78514	0,00524	0,99894	0,03541
0		0,04835	0,00239	0,79682	0,00841	0,99741	0,11113
1		0,03660	0,00161	0,81861	0,00727	0,99819	0,08247
2		0,03178	0,00158	0,82473	0,008	0,99786	0,11001
3		0,02672	0,00124	0,83164	0,00729	0,99848	0,06116
6		0,02665	0,00111	0,82075	0,00648	0,99870	4,88E-02
10		0,02293	8,64E-04	0,8253	0,00579	0,99891	0,03518
13		0,02257	9,09E-04	0,81683	0,00615	0,99875	0,0377
16		0,02272	0,00106	0,80464	0,00706	0,99835	0,03199
20		0,02175	6,37E-04	0,7995	0,00441	0,99936	0,00904

Tabela A6. Parâmetros dos Modelos de Herschel-Bulkley B10

B10 Herschel-Bulkley									
T	(°C)	τ_0		K		n		R ²	Resíduo
		valor	Erro	valor	erro	valor	erro		
-1		0,63756	0,12693	0,02204	4,80E-03	0,92462	0,03292	0,99935	2,09E-02
0		1,18818	0,07805	0,00664	1,16E-03	1,08888	0,02636	0,99955	0,01867
1		1,00539	0,06562	0,00672	9,52E-04	1,06151	0,02071	0,99971	0,01262
2		1,1167	0,04516	0,00462	4,72E-04	1,09549	0,01464	0,99985	0,00743
3		0,97901	0,05411	0,00491	5,83E-04	1,06446	0,01659	0,99985	0,00591
6		0,93055	0,05772	0,00531	6,67E-04	1,03978	0,01733	0,99983	0,00595
10		0,88193	0,05838	0,00464	6,12E-04	1,03936	0,01795	0,99984	0,00498
13		0,91799	0,05189	0,00396	4,94E-04	1,04853	0,01691	0,99986	4,15E-03
16		1,17468	0,06175	0,00208	3,57E-04	1,12108	0,02325	0,99982	0,00332
20		0,79972	0,08321	0,0048	9,29E-04	0,99625	0,0256	0,99983	0,00235

Tabela A7. Parâmetros dos Modelos de Ostwald do B20

B20 Ostwald-de-Waele						
T (°C)	K		n		R	Resíduo
	valor	erro	valor	erro		
-1	0,05060	0,00256	0,79128	0,00867	0,99829	0,05520
0	0,04565	0,00169	0,79539	0,00622	0,99918	0,02553
1	0,04142	0,00184	0,79736	0,00734	0,99875	0,04410
2	0,03876	0,00256	0,79942	0,0108	0,99708	0,12124
3	0,02881	0,00146	0,8263	0,00804	0,99883	0,02833
6	0,02751	0,00123	0,81955	0,00705	0,99899	0,02854
10	0,02218	9,58E-04	0,83443	0,00669	0,99901	0,02784
13	0,02058	6,90E-04	0,83305	0,00516	0,99938	0,01686
16	0,02058	9,31E-04	0,82124	0,00693	0,99878	0,03022
20	0,03634	0,00252	0,71929	0,01053	0,99623	0,052910

Tabela A8. Parâmetros dos Modelos de Herschel-Bulkley B20

B20 Heschel-Bulkley								
T (°C)	τ_0		k		n		R ²	Resíduo
	valor	erro	valor	erro	valor	erro		
-1	0,89775	0,06336	0,01199	1,53E-03	1,00337	0,01915	0,99980	0,00611
0	0,64133	0,07588	0,01738	2,32E-03	0,93443	0,01953	0,99980	0,0057
1	0,74979	0,0501	0,01211	1,21E-03	0,97349	0,01452	0,99987	0,00438
2	0,95547	0,08782	0,00706	1,43E-03	1,04232	0,02941	0,99937	0,02482
3	0,84359	0,07748	0,00698	1,12E-03	1,02235	0,02246	0,99982	0,00401
6	0,74829	0,05593	0,00760	8,82E-04	0,99551	0,01612	0,99988	0,00309
10	0,74605	0,03727	0,00559	4,68E-04	1,02102	0,0115	0,99994	0,00163
13	0,53335	0,05055	0,00755	8,31E-04	0,96761	0,01496	0,99988	0,003
16	0,74281	0,03231	0,00439	3,66E-04	1,02832	0,01137	0,99993	0,00157
20	1,36982	0,05069	0,00152	2,75E-04	1,13802	0,02455	0,99978	0,00296

Tabela A9. Parâmetros dos Modelos de Ostwald do B30

B30 Ostwald-de-Waele						
T (°C)	K		n		R	Resíduo
	valor	erro	valor	erro		
-1	0,07273	2,13E-03	0,74537	5,00E-03	0,99926	0,01948
0	0,06554	2,59E-03	0,74958	6,66E-03	0,99893	0,01686
1	0,05697	2,78E-03	0,75633	8,09E-03	0,99819	0,03899
2	0,06937	3,33E-03	0,71225	7,88E-03	0,99841	0,02936
3	0,04818	3,74E-03	0,75142	1,25E-02	0,99670	0,0591
6	0,04251	2,70E-03	0,75547	1,01E-02	0,99770	0,03945
10	0,0329	1,65E-03	0,77763	7,84E-03	0,99860	0,02318
13	0,02989	8,53E-04	0,78093	4,42E-03	0,99957	0,00492
16	0,03489	1,84E-03	0,74818	8,12E-03	0,99831	0,01890
20	0,03279	2,41E-03	0,74366	1,13E-02	0,99648	0,03540

Tabela A10. Parâmetros dos Modelos de Herschel-Bulkley B30

B30 Herschel-Bulkley								
T (°C)	τ_0		k		n		R ²	Resíduo
	valor	erro	valor	erro	valor	erro		
-1	0,76408	1,67E-01	0,02905	6,80E-03	0,87694	3,41E-02	0,99959	0,01026
0	1,0264	2,31E-01	0,01754	6,42E-03	0,9368	5,29E-02	0,99942	0,00856
1	1,18395	1,86E-01	0,01031	3,60E-03	0,99786	5,04E-02	0,99923	0,01562
2	1,09407	1,59E-01	0,01474	4,25E-03	0,92739	4,09E-02	0,99947	0,00916
3	1,23994	1,87E-01	0,00581	2,53E-03	1,04549	6,19E-02	0,99881	0,01963
6	1,24036	8,29E-02	0,00468	9,49E-04	1,05812	2,85E-02	0,99975	0,00391
10	0,97838	8,71E-02	0,00562	1,14E-03	1,01656	2,79E-02	0,99976	0,00364
13	0,55660	1,34E-01	0,01213	3,01E-03	0,90036	3,33E-02	0,99977	0,00246
16	1,13046	1,08E-01	0,00393	1,11E-03	1,03873	3,85E-02	0,99965	0,00366
20	1,46834	6,69E-02	0,00101	2,53E-04	1,20842	3,44E-02	0,99972	0,00263

Tabela A11. Parâmetros dos Modelos de Ostwald do B40

B40 Ostwald-de-Waele						
T (°C)	k		N		R	Resíduo
	valor	erro	valor	erro		
2	0,02572	7,91E-04	0,84489	5,02E-03	0,99929	4,01E-02
3	0,02377	7,52E-04	0,84321	5,14E-03	0,99923	3,96E-02
6	0,02139	7,13E-04	0,84243	5,39E-03	0,99912	3,57E-02
10	0,02009	5,82E-04	0,84173	4,64E-03	0,99949	1,06E-02
13	0,01878	5,81E-04	0,83997	4,93E-03	0,99940	1,21E-02
16	0,07855	3,99E-03	0,60406	7,80E-03	0,99869	8,80E-04

Tabela A12. Parâmetros dos Modelos de Herschel-Bulkley B40

B40 Herschel-Bulkley								
T (°C)	τ_0		K		n		R ²	Resíduo
	valor	erro	valor	erro	valor	erro		
2	0,37714	4,41E-02	0,01344	1,20E-03	0,95082	1,30E-02	0,99980	0,01117
3	0,34838	4,25E-02	0,01311	1,21E-03	0,94119	1,34E-02	0,99976	0,01318
6	0,36351	2,87E-02	0,01106	7,62E-04	0,95219	9,95E-03	0,99986	0,00704
10	0,37992	3,27E-02	0,00899	7,73E-04	0,96511	1,23E-02	0,99981	0,00751
13	0,35453	5,71E-02	0,00946	1,29E-03	0,94617	1,91E-02	0,99980	0,00405
16	0,37132	4,93E-02	0,00804	1,03E-03	0,95734	1,80E-02	0,99980	0,00377

Tabela A13. Parâmetros dos Modelos de Ostwald do B50

B50 Ostwald-de-Waele						
T (°C)	k		n		R	Resíduo
	valor	Erro	valor	Erro		
2	0,06419	2,58E-03	0,71908	6,53E-03	0,99824	0,05952
3	0,06252	2,64E-03	0,71507	6,83E-03	0,99793	0,07697
6	0,05268	2,60E-03	0,72682	7,88E-03	0,99725	0,10276
10	0,05580	2,81E-03	0,70276	7,98E-03	0,99678	0,11293
13	0,05262	3,05E-03	0,70158	9,07E-03	0,99614	0,10491
16	0,05074	2,50E-03	0,69835	7,63E-03	0,99743	0,05949

Tabela A14. Parâmetros dos Modelos de Herschel-Bulkley B50

B50 Herschel-Bulkley								
T (°C)	τ_0		K		n		R ²	Resíduo
	valor	erro	valor	erro	valor	erro		
2	1,07562	1,21E-01	0,01345	3,02E-03	0,93545	3,18E-02	0,99940	0,01937
3	1,13023	1,03E-01	0,01117	2,29E-03	0,95242	2,88E-02	0,99943	0,02028
6	1,20424	8,05E-02	0,00676	1,26E-03	1,00871	2,63E-02	0,99950	0,01816
10	1,21815	6,55E-02	0,00598	1,01E-03	1,00692	2,35E-02	0,99954	0,01559
13	1,41709	5,69E-02	0,00330	5,48E-04	1,07578	2,31E-02	0,99967	0,00872
16	1,21476	7,56E-02	0,00528	1,04E-03	0,99964	2,69E-02	0,99959	0,00899