



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Felipe Lucena de Medeiros

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE ADITIVO COMERCIAL E QUEROSENE
COMO MELHORADORES DE FLUXO A FRIO DO DIESEL MARÍTIMO**

Natal, RN

2017

Felipe Lucena de Medeiros

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE ADITIVO COMERCIAL E QUEROSENE
COMO MELHORADORES DE FLUXO A FRIO DO DIESEL MARÍTIMO**

Trabalho de conclusão de curso como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de bacharel em Química do Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Luciene da Silva Santos

Natal, RN

2017

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

Sistema de Bibliotecas – SISBI

Catálogo da Publicação na Fonte - Biblioteca Central Zila Mamede

Medeiros, Felipe Lucena de.

Estudo comparativo entre aditivo comercial e querosene como melhoradores de fluxo a frio do diesel marítimo / Felipe Lucena de Medeiros. - 2017.

60 f. : il.

Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química. Natal, RN, 2017.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Luciene da Silva Santos.

1. Diesel marítimo - Monografia. 2. Querosene - Monografia. 3. Aditivo comercial- Monografia. 4. Propriedades de fluxo a frio - Monografia. 5. Planejamento Experimental - Monografia. 6. Planejamento Fatorial - Monografia. I. Santos, Luciene da Silva. II. Título.

RN /UFRN/BCZM
634.7

CDU 62-

Felipe Lucena de Medeiros

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE ADITIVO COMERCIAL E QUEROSENE
COMO MELHORADORES DE FLUXO A FRIO DO DIESEL MARÍTIMO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Química do Petróleo – Bacharelado, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química do Petróleo.

Aprovado em: ____/____/____

Prof^a. Dr^a. Luciene da Silva Santos

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Orientadora

Prof^a. Dr. Eledir Vitor Sobrinho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Membro

Me. Rafael Viana Sales

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Membro

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me ter concebido o dom da vida e proporcionar todas as minhas vitórias nesse mundo, além de me guiar sempre pelo caminho certo e do bem.

Aos meus pais, Manoel Reginaldo e Socorro Lucena, que sempre lutaram incansavelmente para me propor um bom futuro e principalmente por terem ajudado a formar a pessoa que sou hoje, meus agradecimentos profundos.

A minha orientadora, Luciene da Silva Santos, por toda a orientação, ajuda e carinho ao me auxiliar nesse período importante da vida, meus sinceros agradecimentos.

Aos meus amigos de graduação e da vida, Mizraim, Breno, Rômulo, Juan, Matheus, Eyck, Gregory, Lucas e Juliana. Que tive o prazer de conhecê-los durante a graduação e sou muito grato a todo o apoio dado por eles.

Aos meus amigos do bloco primatas, que sempre confiaram na minha capacidade e participaram de momentos alegres e de descontração.

A todos os integrantes do Laboratório de Caracterização de Petróleo e Derivados – LabPetrol, pela amizade, apoio e ensinamentos. Muito obrigado por fazerem parte da minha formação.

A Heloíse Medeiros, Anne, e Rafael, que se dispuseram prontamente a me ajudar neste trabalho.

A banca avaliadora, por aceitarem o convite e pelas contribuições a este trabalho. A Central Analítica do Instituto de Química – UFRN, pelas análises realizadas. A Petrobras por todo o material de trabalho fornecido.

“Transforme as pedras que você tropeça nas
pedras de sua escada.”

Sócrates

RESUMO

No cenário mundial, o óleo diesel se destaca como um dos combustíveis mais utilizados, empregado em sua grande maioria nos setores rodoviário e marítimo de cargas e transportes. Um dos grandes problemas relacionados ao seu uso está na perda de fluidez devido a cristalização de parafinas em baixas temperaturas. Neste trabalho, foi estudada a adição de querosene e aditivo comercial (A) ao diesel S1800, com o intuito de melhorar suas propriedades de fluxo a frio, a partir da adição de diferentes concentrações de aditivos fornecidos pela RPCC (Refinaria Potiguar Clara Camarão). Contudo, devido ao alto valor comercial do aditivo A, foi aplicado o planejamento experimental fatorial, com o objetivo de analisar a interação entre os aditivos nos resultados das principais propriedades de fluidez a baixas temperaturas, e identificar a quantidade de querosene capaz de realizar uma substituição total ou parcial ao uso dos aditivos comerciais a fim de reduzir custos. Análises do ponto de névoa, ponto de fluidez, ponto de entupimento, massa específica a 20°C, viscosidade cinemática a 40°C, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e na região do infravermelho próximo (NIR), foram utilizadas na avaliação do efeito da adição de querosene e aditivo comercial sobre as propriedades físico-químicas do diesel S1800. As análises dos resultados mostraram que as misturas Q35A50 e Q35A150 melhoraram propriedades como viscosidade cinemática e massa específica, e diminuiu as temperaturas dos testes do ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento em até 6,8°C, 20°C e 9,0°C, respectivamente. O planejamento fatorial 2² elaborado mostrou que o querosene pode ser considerado um ótimo aditivo melhorador das propriedades de fluxo a frio do diesel S1800, para concentrações de 35% através dos resultados obtidos. Para o aditivo comercial, o planejamento mostrou que seu teor pode ser reduzido para os pontos de névoa e fluidez, visto que o querosene influencia mais significativamente essas propriedades. Os espectros de FTIR e NIR não apresentaram diferenças significativas entre as amostras para diferentes concentrações dos aditivos utilizados.

Palavras-chave: Diesel marítimo; Querosene; Aditivo comercial; Propriedades de fluxo a frio; Planejamento Fatorial.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | Matriz veicular dos combustíveis consumidos no Brasil em 2016..... | 16 |
| Figura 2 | Fluxograma simplificado da metodologia desenvolvida..... | 30 |
| Figura 3 | Equipamentos utilizados para as análises..... | 31 |
| Figura 4 | Espectros de FTIR das misturas de S1800 aditivadas com querosene e aditivo A..... | 40 |
| Figura 5 | Espectros de NIR das misturas de S1800 aditivadas com querosene e aditivo A..... | 41 |
| Figura 6 | Gráfico de Pareto a 95% de confiança para o Ponto de Névoa °C..... | 44 |
| Figura 7 | Gráfico de Pareto a 95% de confiança para o Ponto de Fluidez °C..... | 44 |
| Figura 8 | Gráfico de Pareto a 95% de confiança para o Ponto de Entupimento °C..... | 45 |
| Figura 9 | Superfície de resposta do planejamento fatorial 2^2 para o Ponto de Névoa °C..... | 46 |
| Figura 10 | Superfície de resposta do planejamento fatorial 2^2 para o Ponto de Fluidez °C..... | 46 |
| Figura 11 | Superfície de resposta do planejamento fatorial 2^2 para o Ponto de Entupimento °C..... | 47 |
| Figura 12 | Relação entre os valores observados e previstos para o Ponto de Névoa..... | 48 |
| Figura 13 | Relação entre os valores observados e previstos para o Ponto de Fluidez.... | 48 |
| Figura 14 | Relação entre os valores observados e previstos para o Ponto de Entupimento..... | 49 |
| Figura 15 | Gráficos de efeitos principais do planejamento fatorial 2^2 para o Ponto de Névoa..... | 50 |
| Figura 16 | Gráficos de efeitos principais do planejamento fatorial 2^2 para o Ponto de Fluidez..... | 50 |
| Figura 17 | Gráficos de efeitos principais do planejamento fatorial 2^2 para o Ponto de Entupimento..... | 51 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabela 1 | Planejamento fatorial 2^2 para formulações de diesel..... | 29 |
| Tabela 2 | Concentrações de querosene e aditivo comercial em diesel S1800 e respectivos experimentos..... | 30 |
| Tabela 3 | Propriedades de fluxo a frio de amostras com querosene e aditivo comercial..... | 34 |
| Tabela 4 | Ponto de névoa das amostras de diesel aditivado..... | 35 |
| Tabela 5 | Ponto de fluidez das amostras de diesel aditivado..... | 36 |
| Tabela 6 | Ponto de entupimento das amostras de diesel aditivado..... | 37 |
| Tabela 7 | Massa específica a 20 °C das amostras de diesel aditivado..... | 38 |
| Tabela 8 | Viscosidade cinemática a 40 °C das amostras de diesel aditivado..... | 39 |
| Tabela 9 | Tabela da Anova para o planejamento fatorial 2^2 do Ponto de Névoa..... | 42 |
| Tabela 10 | Tabela da anova para o planejamento fatorial 2^2 do Ponto de Fluidez..... | 42 |
| Tabela 11 | Tabela da anova para o planejamento fatorial 2^2 do Ponto de Entupimento. | 43 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-------|---|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ANOVA | Analysis of variance |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| ATR | Refletância Total Atenuada |
| CFI | Cold Flow Improvers |
| CP | Cloud Point |
| CPP | Cold Filter Plugging Point |
| DMA | Diesel Marítimo tipo A |
| DMB | Diesel Marítimo tipo B |
| ECAs | Designated emission control areas |
| FIR | Infravermelho distante |
| FTIR | Infravermelho com Transformada de Fourier |
| HFO | Heavy fuel oil |
| ICS | International Chemometrics Society |
| ISO | International Organization for Standardization |
| ISO | International Organization for Standardization |
| MCP | Modificadores da Cristalização Parafínica |
| MIR | Infravermelho médio |
| NIR | Infravermelho próximo |
| OMI | Organização Marítima Internacional |
| OTAN | Organização do Tratado do Atlântico Norte |
| PP | Pour Point |
| QAV | Querosene de aviação |
| RPCC | Refinaria Potiguar Clara Camarão |
| RSM | Metodologia de superfície de resposta |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | OBJETIVOS | 15 |
| 3 | REFERENCIAL TEÓRICO | 16 |
| 3.1 | DIESEL..... | 16 |
| 3.1.1 | Diesel marítimo | 17 |
| 3.2 | ADITIVAÇÃO DO DIESEL | 19 |
| 3.3 | QUEROSENE..... | 19 |
| 3.4 | ADITIVO COMERCIAL..... | 20 |
| 3.5 | PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIESEL | 21 |
| 3.5.1 | Ponto de névoa | 21 |
| 3.5.2 | Ponto de fluidez | 22 |
| 3.5.3 | Ponto de entupimento | 22 |
| 3.5.4 | Viscosidade Cinemática a 40 °C | 22 |
| 3.5.5 | Massa Específica a 20°C | 23 |
| 3.6 | ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO | 23 |
| 3.6.1 | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .. | 24 |
| 3.6.2 | Espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) | 25 |
| 3.7 | MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS | 25 |
| 3.7.1 | Planejamento experimental | 26 |
| 4 | METODOLOGIA | 28 |
| 4.1 | MATERIAIS..... | 28 |
| 4.1.1 | Reagentes | 28 |
| 4.2 | TESTES PRELIMINARES..... | 28 |
| 4.3 | PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL..... | 28 |
| 4.4 | PREPARAÇÃO DAS MISTURAS ADITIVADAS PARA AS ANÁLISES | 29 |
| 4.5 | ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS | 31 |
| 4.5.1 | Ponto de Névoa | 31 |
| 4.5.2 | Ponto de Fluidez | 32 |
| 4.5.3 | Ponto de Entupimento | 32 |
| 4.5.4 | Massa Específica a 20°C e Viscosidade Cinemática a 40°C | 32 |
| 4.6 | ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS..... | 33 |
| 4.6.1 | Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) . | 33 |
| 4.6.2 | Espectrometria na região do infravermelho próximo (NIR) | 33 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 34 |
| 5.1 | TESTES PRELIMINARES..... | 34 |

| | |
|---|-----------|
| 5.3 PONTO DE NÉVOA | 34 |
| 5.3 PONTO DE FLUIDEZ | 35 |
| 5.4 PONTO DE ENTUPIAMENTO | 36 |
| 5.5 MASSA ESPECÍFICA A 20°C | 37 |
| 5.6 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C | 38 |
| 5.7 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..... | 39 |
| 5.8 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) | 41 |
| 5.9 ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) | 42 |
| 5.10 GRÁFICO DE PARETO | 43 |
| 5.11 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA | 45 |
| 5.12 VALORES PREVISTOS VS VALORES OBSERVADOS | 47 |
| 5.13 EFEITOS PRINCIPAIS..... | 49 |
| 6 CONCLUSÃO..... | 52 |
| REFERÊNCIAS..... | 53 |

1 INTRODUÇÃO

O transporte marítimo é a classe mais importante do setor de transportes, visto que 90% do comércio mundial é realizado em oceanos pelo mundo (HARROULD; KALIEB, 2008). O aumento da quantidade de mercadorias transportadas por navios causou elevação na quantidade de consumo desse combustível, onde esse tipo de transporte consome anualmente 300 milhões de toneladas de combustível, conforme a Organização Marítima Internacional (OMI) (El GOHARY; SEDDIEK, 2013; OMI, 2014).

Os navios usam motores do ciclo diesel para queimar o óleo combustível, sendo mais comumente utilizado o combustível pesado (HFO), já que o gasóleo marítimo (MGO) é menos viável economicamente (YOO, 2017). O teor limite global de enxofre para o diesel marítimo fora das áreas designadas de controle de emissão (ECAs), é de 3,5% m/m, mas uma limitação mais rigorosa de 0,5% m/m será implementada em 2020, ou no final de 2025 (IMO, 2013).

Os combustíveis a base de diesel possuem ceras, compostos de alto peso molecular constituídos de parafinas de cadeia reta, que apresentam tendência a se cristalizarem em temperaturas menores que a faixa de operação dos motores. Em baixas temperaturas, esses cristais se aglomeram, entupindo componentes do motor e impedindo, conseqüentemente, o seu funcionamento (KNOTHE *et al.*, 2006; SILVA, 2013). Com o intuito de minimizar esse problema de cristalização e melhorar algumas outras propriedades dos combustíveis, são utilizados aditivos que apresentam as mais variadas funções, tais como, anti-congelante, anti-oxidante, redutor de particulados, além de serem usados como melhoradores de potência, redutores de emissões, entre outras funções (MATTOS, 2012).

Existem aditivos comerciais que permitem a utilização do óleo diesel e suas misturas com biodiesel em temperaturas mais baixas. São empregados em refinarias e agem retardando o crescimento cristalino, eliminando a aglomeração das parafinas, reduzindo o tamanho das partículas e prevenindo a formação de grandes cristais que possam entupir linhas e filtros de combustível. Estes aditivos, geralmente são compostos por copolímeros de baixa massa molar, que são similares em estrutura e ponto de fusão às moléculas parafínicas de n-alcanos (BALEN, 2012; SOLDI *et al.*, 2007).

O querosene é um destilado do petróleo que apresenta baixa densidade, baixa viscosidade e boas propriedades de fluxo a frio (BAYINDIR *et al.*, 2017). Conforme a Análise Técnica de Combustíveis Diesel, da Chevron 2007, umas das formas de melhorar a operabilidade do combustível diesel em baixa temperatura é diluir com um combustível que

possua um menor teor de cera, diesel leve ou querosene. Os caminhões usados em climas frios utilizam certas quantidades de componentes do tipo querosene para melhorar os serviços de fluxo a frio de misturas de combustível diesel, já que o querosene causa a diminuição do ponto de congelamento (CHIU; SCHUMACHER; SUPPES, 2004).

As propriedades de fluxo a frio definem o comportamento de fluidez do óleo em ambientes de baixa temperatura, e podem ser divididas em três técnicas: o ponto de névoa (PP), o ponto de fluidez (CP) e o ponto de entupimento (CFPP) (CANTOR; FAJARDO, 2017). Estes parâmetros físico-químicos são importantes para conduzir o proprietário a evitar problemas maiores ao seu automóvel, tais como, dificuldades de partida e perdas de potência do motor devido à obstrução de tubulações e filtros de combustível (CASAS *et al.*, 2010).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), recomenda, pela portaria nº52/2010 e ANP Nº 38/2012, que o diesel marítimo tipo A (DMA) e o diesel marítimo tipo B (DMB) possuam ponto de fluidez máximo de -6 a 0°C no inverno e de 0 a 6°C no verão. Devido aos transtornos com a cristalização das parafinas nos combustíveis a base de diesel, inúmeros estudos buscam encontrar aditivos que auxiliem na melhoria das propriedades de fluxo dos combustíveis, como a utilização de copolímeros metacrílicos para a redução do ponto de fluidez do biodiesel de soja (SILVA *et al.*; 2016). Enquanto que etilenoglicol, d-limoneno, tween 80, álcool isoamílico e álcool butílico foram os aditivos utilizados no biodiesel por Balen (2012), para reduzir o ponto de névoa e o ponto de entupimento de filtro de combustível, a um baixo custo.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a aditivação do diesel marítimo utilizando dois melhoradores de fluidez, aditivo comercial A e querosene, através de análises físico-químicas, espectroscópicas e o planejamento experimental fatorial, buscando melhorar as propriedades de fluxo a frio e uma possível redução nos custos da aditivação, através da substituição, parcial ou total, do aditivo comercial por um aditivo de menor custo, o querosene iluminante.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a ação do querosene iluminante como aditivo melhorador das propriedades de fluxo a frio do diesel marítimo S1800, e comparar com um aditivo comercial (A) utilizado pela Refinaria Potiguar Clara Camarão (RPCC), de elevado custo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o uso de querosene como melhorador das propriedades de fluxo a frio do diesel S1800;
- Obter uma concentração considerada ótima para os aditivos a ser usada no diesel por meio de testes preliminares;
- Obter misturas com concentrações do aditivo querosene com 15, 25 e 35% (v/v) e 50, 100 e 150 ppm do aditivo A em diesel S1800;
- Caracterizar as amostras aditivadas por meio de análises de ponto de névoa, ponto de fluidez, ponto de entupimento, viscosidade cinemática a 40°C e massa específica a 20°C, utilizando o branco como padrão de comparação (S1800 puro);
- Realizar o planejamento experimental, a fim de extrair informações sobre o comportamento dos aditivos, substituir parcialmente ou totalmente o aditivo mais caro e minimizar quantidade de reagentes.

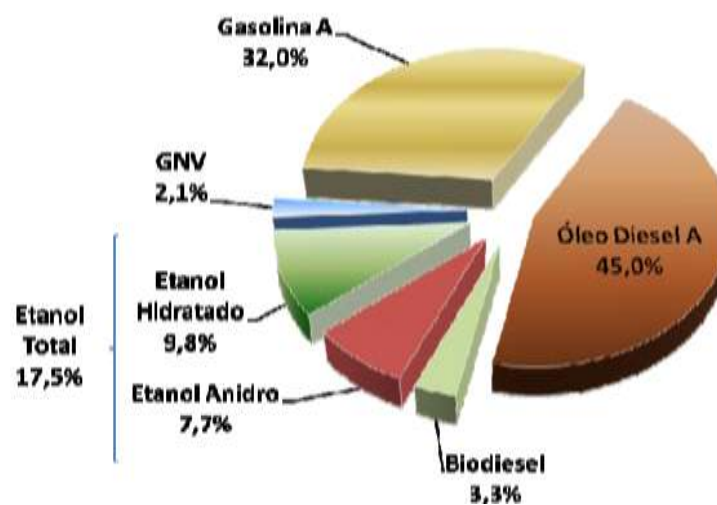
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 DIESEL

O diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído predominantemente por hidrocarbonetos parafínicos, oleofínicos e aromáticos contendo de 9 a 28 átomos de carbono na cadeia, e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (FERNANDES, 2011; BRAUN; APPEL; SCHMAL, 2003). Apresenta ponto de ebulição entre 100 a 400°C, geralmente entre o ponto de ebulição da gasolina (hidrocarbonetos leves) e do petróleo residual, sendo caracterizado como um combustível destilado médio (SCHAFER; VANBASSUHUYSSEN, 1995). Possui as seguintes características: inflamável, tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico (PETROBRAS, 2014).

É um combustível bastante utilizado mundialmente e, no Brasil, tem uma função essencial na economia, uma vez que é o derivado de petróleo mais consumido no país (45,0%), seguido pela gasolina (32,0%) e etanol (17,5%) segundo o seminário de avaliação do mercado de combustíveis (2016), como mostrado na Figura 1, da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Esse combustível é utilizado predominantemente nos motores de alta potência, que utilizam o ciclo Diesel (combustão interna e ignição por compressão) em veículos rodoviários, ferroviários, marítimos e em geradores de energia elétrica (ANP, 2016).

Figura 1 – Matriz veicular dos combustíveis consumidos no Brasil em 2016



Fonte – Adaptada do anuário da ANP (2017)

A Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural (ANP) estabeleceu, através da Resolução ANP nº 50/2013, que o óleo diesel pode ser encontrado nas seguintes formas:

- Comum: combustível rodoviário comercializado como S10 e S500, conforme o seu teor máximo de enxofre. O diesel S10 apresenta no máximo 10 ppm de teor de enxofre e o S500 teor máximo de 500 ppm;
- Aditivado: qualquer diesel S10 e S500 que tenha adição de aditivos.
- Óleo diesel S1800, até 1800 ppm de enxofre, de uso não rodoviário: utilizado na mineração, transporte ferroviário e usinas termoelétricas;
- Óleo diesel marítimo DMA/DMB: abastece embarcações.

3.1.1 Diesel marítimo

Segundo a resolução ANP nº 52/2010 os tipos de diesel marítimo, são: óleo diesel marítimo A ou DMA e óleo diesel marítimo B ou DMB. O primeiro é produzido a partir de frações mais leves do processo de refino do petróleo, caracterizando-se com o destilado médio de uso aquaviário e essencialmente isento de resíduos. O DMB é um combustível predominantemente composto por destilados médios, podendo apresentar baixas concentrações de óleos de processo do refino, também para uso aquaviário (ANP, 2013).

Para esse tipo de combustível a concentração de enxofre presente possui indicações de valores permitidos visando diminuir o potencial poluente do fluido. Conforme a resolução ANP nº 52 de 2010 o teor de enxofre máximo é especificado em 0,5% ou 5.000 partes por milhão (ppm) para os destilados, enquanto que para o DMA o limite é de 1,5% segundo a norma ISO 8217 (PETROBRAS, 2014).

Os requisitos de qualidade do óleo diesel marítimo diferem em dois aspectos do diesel rodoviário: as propriedades do índice de cetano e o ponto de fulgor. Para o primeiro, a exigência de qualidade de combustão é menor, visto que é utilizado em motores de maiores dimensões e mais lentos (menor rotação) que no caso do óleo diesel automotivo. No segundo, devido ao armazenamento em ambientes mais confinados (navios) possuem requisitos de segurança mais severos do que o do óleo diesel (PETROBRAS, 2014).

As propriedades físico-químicas do diesel marítimo são determinadas de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da ASTM International e da International Organization for Standardization (ISO) (Resolução ANP nº50/2013). O Quadro 1 apresenta os parâmetros especificados pela ANP para os óleos diesel marítimos.

Quadro 1 – Especificação dos óleos diesel marítimos de acordo com a Resolução ANP n°52/2010 complementada pela Resolução ANP N° 38/2012.

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | LIMITE TIPO | | MÉTODO | | |
|---|--------------------|-------------|--------------|---------------|--|----------------------|
| | | DMA | DMB | ABNT NBR | ASTM/IP/ISO | |
| Aspecto | - | LII | anotar | Visual | - | |
| Cor ASTM, máx. | - | 3,0 | - | 14483 | ASTM D1500 | |
| Enxofre total, máx. | %massa | 0,5 | | 14533 | ASTM D2622 ASTM D4294 ASTM D5453 ISO 8754 ISO14596 | |
| Sulfeto de hidrogênio, máx. | mg/kg | 2,0 | | - | . IP 570 | |
| Número de acidez, máx. | mgKOH/g | 0,5 | | 14448 | ASTM D664 | |
| Massa Específica a 20°C, máx. | kg/m ³ | 876,8 | 896,8 | 7148 14065 | ASTM D1298 ASTM D4052 ISO 3675 ISSO 12185 | |
| Ponto de fulgor, mín. | °C | 60 | | 14598 | ASTM D93 ISO 2719 | |
| Viscosidade a 40°C | mm ² /s | 2,0 - 6,0 | 2,0- 11,0 | 10441 | ASTM D445 ISO 3104 | |
| Ponto de fluidez, máx | Tipo inverno | °C | -6,0 | 0,0 | 11349 | ASTM D97 ISO 3016 |
| | Tipo verão | | 0,0 | 6,0 | | |
| Índice de cetano, mín. | - | 40 | 35 | 14759 | ASTM D4737 ISO 4264 | |
| Resíduo de carbono no resíduo dos 10% finais da destilação, | %massa | 0,3 | - | 15586 | ASTM D4530 ISO 10370 | |
| Resíduo de carbono, máx | %massa | - | 0,3 | | | |
| Cinzas, máx. | %massa | 0,010 | | 9842 | ASTM D482 ISO 6245 | |
| Teor de água, máx. | % Vol. | - | 0,30 | 14236 | ASTM D95 ISO 3733 | |
| Estabilidade à oxidação, máx. | g/m ³ | 25 | 25 | - | ASTM D2274 ISO 12205 | |
| Sedimentos, máx. | % massa | - | 0,10 | - | ASTM D4870 ISO 10307-1 | |
| Lubricidade, máx. | µm | 520 | | - | ASTM D6079 ISO 12156-1 | |

Fonte: Petrobras, 2014.

3.2 ADITIVAÇÃO DO DIESEL

Os aditivos são substâncias químicas agregadas em baixas concentrações ao combustível com a função de melhorar suas propriedades de desempenho, melhorar as suas características desejáveis e reduzir os efeitos indesejáveis, contudo agregam custos (SOLDÁ, 2007).

A aditivação do diesel ocorre de acordo com as propriedades requeridas a serem melhoradas, deste modo, os principais tipos de aditivos comerciais que estão disponíveis são, melhoradores do índice de cetano, de fluxo a frio e de combustão, retardadores de oxidação: inibidores de corrosão, detergentes, antiespumantes, estabilizadores, desativadores de metais, biocidas, desmulsificante e aditivos antiestático.

Em estudo recente Verma, Sharma, Dwivedi (2016) analisaram diesel, querosene e etanol como aditivos melhoradores das propriedades de fluxo a frio, aplicando-os ao óleo de palma e ao seu biodiesel. Observaram que os melhores resultados para os pontos de névoa e fluidez foram para os *blends* com querosene, diesel e etanol, respectivamente. Confirmando esses aditivos como melhoradores das propriedades de fluxo a baixa temperatura.

3.3 QUEROSENE

O querosene é um derivado de petróleo obtido pelo processo de refino, através do fracionamento por destilação atmosférica. Em sua composição encontram-se cadeias contendo de 11 a 12 carbonos (ANP, 2016). É o combustível utilizado nas aeronaves com motores a turbina, como jato-puro, turboélices ou turbofans e que continua a encontrar muitos usos em todo o mundo por sua viabilidade econômica e facilidade de disponibilidade (PETROBRAS, 2014; MAIYOH, NJOROGÉ, TUEI, 2015). É classificado de acordo com seu uso em querosene de aviação (QAV) e querosene iluminante.

Apesar da ampla utilização do querosene no setor de aviação particularmente em motores de turbina a gás, verificou-se também sua utilização em motores de combustão interna como motores diesel (YANG et al., 2016). O uso de querosene em motores a diesel vem sendo impulsionado devido a fatores importantes, como a intenção na Organização do Tratado do Atlântico Norte (OTAN) de utilizar o querosene JP-8 para todos os seus automóveis e equipamentos devido a benefícios logísticos, conceito denominado de Single Fuel Concept (SFC).

Ao decorrer dos anos relatos mostram que a utilização de querosene como aditivo de diesel e gasolina pode trazer vários benefícios, pois este possui boas propriedades de fluxo à frio, limpeza do motor, lubrificação dos componentes do propulsor, entre outras (QUATRO RODAS, 2015). Segundo o manual do proprietário do automóvel Ford F-1000, para evitar o congelamento do óleo diesel, que pode ocorrer em temperaturas inferiores a 8°C, recomenda-se adicionar querosene ao combustível na proporção de 60% de óleo diesel e 40% de querosene, onde o querosene é colocado primeiro no abastecimento, por possuir menor peso específico. As diluições de querosene realizadas com concentração na faixa de 30-40% em volume permitiu aos combustíveis diesel atingir certas especificações para as propriedades de fluxo a frio (CLAUDY, 1993).

Estudos recentes mostram que o uso de querosene como aditivo de diesel e biodiesel traz vários benefícios. Hasan, Mashkour e Mohammed (2016) fizeram *blends* misturando biodiesel com querosene substituindo o diesel nas proporções (5:95, 15:85, 25:75, 35:65, 50:50). Foram realizados os testes de densidade, viscosidade, ponto de névoa, ponto de fluidez, ponto de fulgor e calculado o índice de cetano. Os resultados experimentais mostraram que na mistura de biodiesel com querosene, o querosene pode desempenhar um papel essencial na diminuição do ponto de fulgor e da viscosidade, além de reduzir as características das propriedades de fluxo frio do biodiesel. Stratiev e colaboradores (2012) utilizaram querosene para avaliação das propriedades de fluxo a frio do diesel com alto teor de enxofre, os autores concluíram que a adição de 10% de querosene ao diesel melhora o ponto de névoa e o ponto de entupimento em cerca de 2°C.

3.4 ADITIVO COMERCIAL

Vários aditivos comerciais são utilizados para melhorar as propriedades de fluidez do óleo diesel visando sua comercialização em condições de temperatura mais baixa (CAVALCANTI, 2011). O objetivo desses aditivos é de retardar ou modificar o processo de cristalização das parafinas constituintes do óleo, melhorando as suas propriedades de escoamento (YUAN *et al.*, 2009).

O uso de aditivos como melhoradores de fluxo a frio proporciona uma forma econômica e prática de solução de problemas relacionados ao congelamento de combustíveis (KNOTHE, 2009). Contudo, há um gargalo nesse segmento industrial, um aditivo bom para diminuição do ponto de fluidez geralmente não apresenta resultados satisfatórios sobre o ponto de névoa, devido a características estruturais e mecanismos de

ação diferenciados (CAVALCANTI, 2011). Apesar do grande avanço dos aditivos comerciais, estes materiais são muito seletivos, e não apresentam o mesmo desempenho para todos os óleos, devido às diferentes composições do biodiesel e de suas misturas.

Os aditivos do tipo Cold Flow Improvers (CFI) são substâncias ou mistura de substâncias químicas adicionadas em pequenas proporções a produtos industriais, com o objetivo de conferir funcionalidade, desempenho e requisitos de qualidade. As vantagens econômicas e de desempenho do uso de aditivos CFI para melhorar as propriedades de escoamento a frio dos destilados médios do petróleo tem sido amplamente reconhecidas nos últimos anos. Existem dois tipos de aditivos CFI disponíveis comercialmente, são eles: os depressores do ponto de fluidez que inibem o crescimento dos cristais e eliminam a aglomeração; e os Modificadores da Cristalização Parafínica (MCP) que são copolímeros com características químicas estruturadas desenvolvidas especificamente para modificar a cristalização de parafinas e formar um número maior de cristais parafínicos menores e mais compactos (KNOTHE *et al.*, 2006; CAVALCANTI, 2011).

3.5 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIESEL

As propriedades físico-químicas realizadas neste trabalho para avaliação das amostras estão descritas no decorrer deste capítulo, sendo elas: ponto de névoa, ponto de fluidez, ponto de entupimento, massa específica a 20°C e viscosidade cinemática a 40°C.

3.5.1 Ponto de névoa

Segundo Oliveira (2003), o ponto de névoa se caracteriza como a temperatura inicial de cristalização do óleo, ou seja, equivale à temperatura a qual o líquido começa a ficar visualmente turvo, indicando o início da cristalização de substâncias de comportamento semelhante quando submetidas a baixas temperaturas sob resfriamento contínuo. Segue a norma D 2500 da American Society for Testing and Materials (ASTM).

O ponto de névoa é usado para caracterizar a operacionalidade do escoamento de combustível em baixas temperaturas, porque afeta o emprego do combustível, especialmente em condições de clima frio (GABRIEL *et al.*, 2014). Em baixas temperaturas, o biodiesel e suas misturas com óleo diesel derivado de petróleo, apresentam a deposição de ésteres graxos e parafinas durante o armazenamento, transporte e sua utilização, ocasionando queda das propriedades de fluxo, um dos problemas graves e conhecidos de longa data na indústria do

petróleo (HOEKMAN *et al.*, 2012).

3.5.2 Ponto de fluidez

Ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo escoar quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios (MEDEIROS, 2003).

Nas temperaturas abaixo do ponto de névoa, o crescimento cristalino e a aglomeração continuam até que os cristais fiquem grandes o bastante para restringir ou impedir o fluxo livre dos combustíveis nas tubulações e nos filtros (GABRIEL *et al.*, 2014). O teste do ponto de fluidez é definido nos padrões ASTM D-97.

3.5.3 Ponto de entupimento

O ponto de entupimento é uma das propriedades de fluxo a frio que determina a operabilidade em baixas temperaturas. É caracterizada com a menor temperatura em que o óleo diesel não fluirá por um filtro-tela padronizado, ou levará mais de 60 segundos para passar por ele. Já que em temperaturas menores o combustível tende a solidificação e com isso perder sua fluidez (ASTM D 6371).

Vários problemas podem acontecer para o automóvel, como o entupimento do sistema de filtração do combustível, ocasionando problemas de partidas no motor. Dessa forma, a medição do ponto de entupimento é de fundamental importância para que possa prever o comportamento do fluxo do combustível em ocasiões de abaixamento da temperatura ambiente.

3.5.4 Viscosidade Cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática corresponde a capacidade que um líquido possui em fluir a determinada temperatura por ação gravitacional. De maneira geral, o teste de viscosidade é feito com a medição do tempo necessário para que o combustível flua através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado, dessa forma quanto mais demorado for o escoamento maior será a viscosidade. Sua medição segue a norma ASTM D 7042.

A medição dessa propriedade é importante para a lubrificação dos equipamentos, estimativa do armazenamento, manuseio e condições operacionais ótimas. Uma viscosidade

muito baixa pode exigir uma manutenção mais frequente do sistema de injeção enquanto uma viscosidade muito alta poderá provocar pressões excessivas neste mesmo sistema. Assim, a determinação precisa da viscosidade é importante para várias especificações do combustível.

A viscosidade dinâmica, pode ser obtida pelo produto da viscosidade cinemática com a densidade do líquido. A unidade no SI utilizada neste método de ensaio para viscosidade cinemática é mm^2/s , e a unidade utilizada de ensaio para a viscosidade dinâmica é $\text{mPa}\cdot\text{s}$.

3.5.5 Massa Específica a 20°C

A massa específica, ou densidade, é a relação entre massa que um material possui por unidade de volume ocupado a uma determinada temperatura. A densidade é uma propriedade física fundamental que pode ser utilizada em conjunto com outras propriedades para caracterizar tanto as frações leves como as pesadas do petróleo e dos produtos petrolíferos (ASTM D 7042).

É uma propriedade importante do combustível, pois está diretamente ligada ao teor energético total contido e pode indicar a presença de contaminação. Uma variação brusca na massa específica pode influenciar na operação do motor. Altos valores de densidade enriquecem de combustível a mistura, conduzindo a uma combustão incompleta, e valores muito baixos empobrecem de combustível as misturas causando perda de potência e dirigibilidade.

No SI os valores são expressos em gramas por centímetro cúbico (g/cm^3) ou quilograma por metro cúbico (kg/m^3). Os ensaios de valor da massa específica à 20°C podem ser realizados seguindo as normas ASTM D 7052.

3.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, baseando-se na absorção da radiação incidente por átomos e moléculas. Obtêm-se os espectros de infravermelho incidindo uma radiação através de uma amostra e determinando a fração de radiação incidente que é absorvida.

O infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e micro-ondas. A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre

estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético (GUARIEIRO; RIBEIRO; PINTO, 2004).

A região do infravermelho é dividida em três partes, que são nomeadas de acordo com sua proximidade do espectro visível, dessa forma o infravermelho próximo (NIR) é a radiação eletromagnética caracterizada pelo intervalo de comprimento de onda de 780 a 2500 nm. Já o infravermelho médio (MIR) compreende o intervalo de onda entre 2,5 a 50 μm . Por fim, o infravermelho distante (FIR) abrange o intervalo de onda de 50 a 1000 μm (SKOOG *et al.*, 2002).

3.6.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) consiste na análise química de materiais mediante a radiação de infravermelho. A região mais útil para análise de FTIR está situada entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , denominado infravermelho médio. Trata-se de uma técnica rápida, requer o mínimo necessário de preparo de amostras e sua instrumentação é facilmente encontrada nos laboratórios (SOUZA; POPPI, 2012).

Esta técnica permite a análise qualitativa de compostos orgânicos porque os modos característicos de vibração de cada grupo provocam o aparecimento de bandas no espectro infravermelho em frequências específicas, que também são influenciadas pela presença de grupos funcionais próximos (acoplamentos) (ROHMAN; MAN, 2010). A espectroscopia FTIR também é uma excelente ferramenta para análise quantitativa porque as intensidades de absorção das bandas no espectro são proporcionais à concentração (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Espectrofotômetros de infravermelho são os instrumentos usados nas medidas das vibrações moleculares. Os equipamentos mais atuais têm seu funcionamento baseado na interferometria para fornecer o espectro (STUART; GEORGE; MCINTYRE, 1998). O componente óptico básico para instrumentos de FTIR é o interferômetro de Michelson (GUARANY, 2004).

Como o número e o tipo de transição que a molécula sofre estão relacionados com o número e o tipo de ligações que ela contém, as informações contidas em espectros deste tipo permitem a identificação de grupos funcionais (TOZETTO; DEMIATE; NAGATA, 2007). A espectroscopia no infravermelho pode ser utilizada em análises das misturas biodiesel/diesel, já que os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho (SILVERSTEIN;

WEBSTER, 1998).

3.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR)

A espectroscopia no infravermelho próximo é uma técnica analítica que emprega energias do fóton numa região de 2.65×10^{-19} a 7.96×10^{-20} a qual corresponde ao comprimento de onda de 750 a 2500 nm (PASQUINI, 2003). As ocorrências espectrais da radiação NIR se devem quase que totalmente às bandas de absorção relacionadas aos sobretons de transições fundamentais que ocorrem no infravermelho médio e às combinações de transições que ocorrem também nessa região. Os comprimentos de onda nos quais estas vibrações ocorrem para um composto qualquer são funções de sua estrutura e composição (SOUSA; GOMIDE; SANTOS, 2007; FILHO, 2007).

As moléculas que mais podem absorver radiação NIR são aquelas constituídas das ligações C-H, N-H, O-H e S-H, que por serem de alta energia e envolverem átomos de massa relativamente baixa, têm transições intensas na região do infravermelho médio, devido a sua alta anarmonicidade. Para se obter um espectro de absorção, faz-se incidir radiação NIR num certo intervalo de número de onda (ou frequência) sobre uma amostra contida numa célula, e mede-se a radiação transmitida (MENDHAM *et al.*, 2002)

A espectroscopia no NIR vem sendo aplicada em diversos setores, como agrícola, alimentícia, médica, têxtil, de cosméticos, de polímeros, de tintas, ambiental, petroquímica, farmacêutica e florestal. Já que trata-se de um método analítico que fornece resultados eficientes para a determinação de moléculas orgânicas e variáveis qualitativas (MUÑIZ *et al.*, 2012). Na indústria do petróleo a espectroscopia NIR vem sendo utilizada em larga escala, especialmente devido às informações espectrais correspondentes às vibrações das ligações C-H (BUENO, 2004).

3.7 MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

A quimiometria é definida como a ciência relacionada a medidas realizadas em um sistema ou processo químico obtendo informações sobre o estado do sistema através da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos (ICS). Essa técnica emprega métodos matemáticos, estatísticos e computacionais para analisar, interpretar, classificar, simular e fazer planejamento de experimentos químicos (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2006).

Na química, esse método é de fundamental importância, com objetivo de extrair uma maior quantidade de informações e melhores resultados analíticos (OTTO, 1999). Entre as diversas áreas da quimiometria destacam-se 3 fundamentais: o planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões (métodos de análise exploratória e classificação) e calibração multivariada (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2006).

3.7.1 Planejamento experimental

O planejamento experimental retrata um número de ensaios baseados em critérios científicos e estatísticos, a fim de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema (BUTTON, 2016). Os planejamentos experimentais mais usados no Brasil são os fatoriais, completos ou fracionários, e os planejamentos compostos centrais. Entre as importantes aplicações desse método estão, a minimização do número de experimentos, o estudo simultâneo de diversas variáveis, a determinação da confiabilidade dos resultados, a redução do tempo de análise e a minimização de custos operacionais. Seleção das variáveis que influem num processo, elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

O planejamento fatorial é uma técnica que determina a influência de todas as variáveis, uma sobre outra variável de interesse e os efeitos de interação na resposta. É um método barato, reduz o número de ensaios, além de ser muito utilizado em trabalhos científicos e na indústria (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Para tanto, os fatores são definidos, que equivalem às variáveis capazes de serem controladas, assim como as respostas de interesse, que são os resultados obtidos com o experimento (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Se o efeito da combinação contendo k fatores é estudada em apenas dois níveis, por exemplo, um planejamento fatorial consistirá na realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$, chamado portanto de planejamento fatorial 2^k (BOX *et al.*, 1978).

Geralmente, os níveis dos fatores quantitativos (i.e. concentrações de uma substância, temperatura, etc.) são nomeados pelos sinais “-” (menos) para o nível mais baixo e “+” (mais) para o nível mais alto na matriz do planejamento, contudo, o que importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo importante a nomeação dos sinais (TEÓFILO; FERREIRA, 2003). Portanto, através do planejamento fatorial podem ser obtidas estimativas e comparações dos efeitos dos fatores utilizados, como também os possíveis efeitos de interações e estimativa da variância.

No craqueamento térmico do óleo de petróleo, Alsobaai e colaboradores (2013) apresentaram um planejamento fatorial completo 3^3 para otimizar e avaliar os efeitos das variáveis importantes nas condições operacionais. Que foram temperatura de reação, tempo de reação e pressão, já que a relação entre as variáveis independentes e a resposta era desconhecida. A metodologia de superfície de resposta (RSM) foi utilizada para avaliar os efeitos das condições operacionais no craqueamento térmico do óleo de resíduo para obtenção dos valores da conversão total e rendimentos dos combustíveis destilados totais, gasolina, querosene e diesel.

Um planejamento fatorial de dois níveis foi utilizado por Silva (2008) para otimização da fermentação alcoólica para avaliar a influência das variáveis independentes ($^{\circ}$ Brix, nitrogênio e fósforo) sobre as variáveis dependentes rendimento e produtividade. O resultado do planejamento mostrou que a variável fósforo demonstrou efeito significativo de 1ª ordem, evidenciando que o caldo de cana possui quantidades suficientes do nutriente nitrogênio para que ocorra uma boa fermentação.

Costa e sua equipe (2014) utilizaram o planejamento fatorial tipo estrela, com triplicata no ponto central a fim de determinar as condições ótimas para a reação de transesterificação. As variáveis foram a massa do catalisador básico, a massa do etanol e o teor de ésteres do biodiesel obtido empregando a metodologia das superfícies de resposta. De acordo o planejamento os valores ótimos foram 380 g de óleo, 120 gramas de álcool e 3,8 g de NaOH.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

- Diesel S1800
- Aditivo comercial (Aditivo A)
- Querosene iluminante
- n-Hexano (limpeza)

4.2 TESTES PRELIMINARES

Inicialmente, foram preparadas misturas de diesel S1800, cedido pela Refinaria Potiguar Clara Camarão, situada na cidade de Guamaré, Rio Grande do Norte, (RPCC-RN), com adição de diferentes volumes de querosene iluminante da marca SERTANEJO. As concentrações utilizadas foram de 15, 25 e 35% (v/v) do aditivo, em três misturas, com os códigos Q15, Q25 e Q35, respectivamente. O aditivo comercial foi também cedido pela RPCC numa solução contendo concentração limite de 250 ppm em diesel S1800. As misturas preparadas nesta etapa, incluindo amostras de S1800 e do querosene puros, passaram por testes para determinação de propriedades físico-químicas, tais como, ponto de névoa, ponto de fluidez, viscosidade e densidade, com o intuito de criar um banco de dados, para efeito de comparação, após a realização das misturas com as variações composicionais. Foram realizados testes preliminares, com o propósito de obter-se a faixa de concentração de querosene e aditivo comercial resultará em melhores resultados para as propriedades de fluxo a frio do diesel S1800.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Procurando avaliar os efeitos da interação dos aditivos no diesel S1800, foi aplicado um planejamento fatorial 2^2 com o uso de 3 pontos centrais. Foram utilizados os aditivos, querosene e aditivo A, como variáveis do planejamento, utilizando teores de 15%, 25% e 35% e 50 ppm, 100 ppm e 150 ppm, respectivamente, para cada aditivo. Com isso, foram realizados um total de 11 experimentos para a realização deste planejamento fatorial. Como resposta, foram utilizadas as propriedades de fluxo a frio estudadas, ponto de névoa, ponto

de fluidez e ponto de entupimento.

Tabela 1 - Planejamento fatorial 2^2 para formulações de diesel.

| Experimento | Variáveis | |
|-------------|-----------------------|-------------------------|
| | Teor de Querosene (%) | Teor de Aditivo A (ppm) |
| 1 | 15(-) | 50(-) |
| 2 | 35(+) | 50(-) |
| 3 | 15(-) | 150(+) |
| 4 | 35(+) | 150(+) |
| 5 | 15(-) | 50(-) |
| 6 | 35(+) | 50(-) |
| 7 | 15(-) | 150(+) |
| 8 | 35(+) | 150(+) |
| 9 | 25(0) | 100(0) |
| 10 | 25(0) | 100(0) |
| 11 | 25(0) | 100(0) |

Fonte: Autor, 2017

Os dados foram tratados no *software Statistica 10.0* para interpretação dos resultados, obtenção dos modelos matemáticos, diagrama de Pareto, superfícies de respostas, ANOVA, valores previstos vs valores observados e gráfico de efeitos principais.

4.4 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS ADITIVADAS PARA AS ANÁLISES

Misturas de S1800 foram aditivadas com diferentes concentrações de querosene e de aditivo comercial, apresentadas na Tabela 1, juntamente com o número de cada experimento, onde foi utilizado um planejamento fatorial, obtendo-se 11 ensaios, devido aos pontos de máximo, ponto de mínimo, replicatas e pontos centrais utilizados. As amostras foram preparadas com concentrações aleatórias dos aditivos para aplicação da técnica quimiométrica.

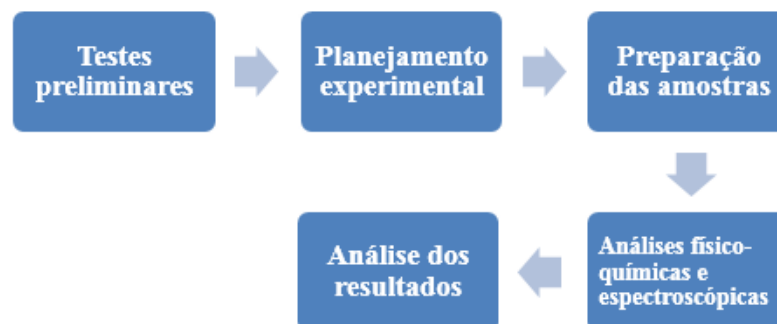
Tabela 2 – Concentrações de querosene e aditivo comercial em diesel S1800 e respectivos experimentos.

| Experimento | Concentração do aditivo comercial (ppm) | Concentração do querosene (% v/v) | Código |
|-------------|---|-----------------------------------|---------|
| 1 | 50 | 15 | Q15A50 |
| 2 | 50 | 35 | Q35A50 |
| 3 | 150 | 15 | Q15A150 |
| 4 | 150 | 35 | Q35A150 |
| 5 | 50 | 15 | Q15A50 |
| 6 | 50 | 35 | Q35A50 |
| 7 | 150 | 15 | Q15A150 |
| 8 | 150 | 35 | Q35A150 |
| 9 | 100 | 25 | Q25A100 |
| 10 | 100 | 25 | Q25A100 |
| 11 | 100 | 25 | Q25A100 |

Fonte: Autor, 2017.

Para a preparação das amostras, o aditivo comercial foi pesado em uma balança de alta precisão, e as soluções foram preparadas baseadas em gravimetria, com as concentrações indicadas na Tabela 1, utilizando balão volumétrico. Todos os balões foram codificados, vedados e armazenados no escuro, a temperatura ambiente. A ordem da realização das análises para o monitoramento das misturas está listada na Tabela 1.

Todas as amostras foram submetidas a análises de FTIR e NIR, com o intuito de observar possíveis alterações na composição química e nas propriedades das misturas, devido a adição de querosene e aditivo A. O fluxograma referente à metodologia usada neste trabalho está ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma simplificado da metodologia desenvolvida.

Fonte: Autor, 2017.

4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As amostras foram submetidas a diferentes análises físico-químicas, seguindo a ordem aleatória indicada pelo planejamento experimental da tabela 1. As técnicas utilizadas e suas respectivas normas ASTM, estão listadas no Quadro 2, e as ilustrações dos equipamentos utilizados, estão apresentadas na Figura 3.

Quadro 2 – Análises físico-químicas e respectivas normas ASTM.

| Análise | Método |
|-------------------------------|-------------|
| Ponto de Névoa | ASTM D 2500 |
| Ponto de Fluidez | ASTM D 97 |
| Ponto de Entupimento | ASTM D 6371 |
| Viscosidade Cinemática a 40°C | ASTM D 7042 |
| Massa Específica a 20°C | ASTM D 7042 |

Fonte: Autor, 2017.

Figura 3 – Equipamentos utilizados para as análises.



Fonte: Autor, 2017.

4.5.1 Ponto de Névoa

Neste ensaio, 40 mL de amostra foi inserida no tubo específico do equipamento e, posteriormente, colocada em uma jaqueta de teste. A jaqueta vedada foi resfriada constantemente por meio da ação de um compressor. A partir do momento em que as primeiras parafinas começarem a se cristalizar e a solução de diesel apresentou aspecto turvo, principalmente no fundo da vidraria, o teste foi finalizado, e a temperatura

correspondente foi indicada, esse é o ponto de névoa. Para esse teste, foi utilizada a metodologia da norma ASTM 2500, e o equipamento CPP 5Gs da marca ISL.

4.5.2 Ponto de Fluidiez

Inicialmente, o tubo de ensaio específico para o ponto de fluidez foi escolhido e nele inserido 40 mL de amostra, logo após a vidraria foi colocada na célula de teste. A amostra sofre um pré-aquecimento e depois é resfriada constantemente pelo compressor. O ponto de fluidez será a temperatura em que o líquido perde sua fluidez, ou seja, a amostra estará praticamente cristalizada. O ensaio segue a metodologia da norma ASTM D 97, com a utilização do equipamento CPP 5Gs da marca ISL.

4.5.3 Ponto de Entupimento

Os ensaios do ponto de entupimento foram realizados no equipamento AFP 102 da marca Tanaka, seguindo a metodologia descrita na norma ASTM D 6371.

A princípio, a amostra contendo 45 ml foi transferida para o recipiente do equipamento após o ligamento do banho. Posteriormente, a pipeta padronizada com o filtro e o sensor de temperatura são imersos no recipiente, encaixando-os nos detectores e dando início ao teste. Assim, a maior temperatura, expressa em múltiplos de 1°C, em que dado volume de combustível, sob refrigeração, levar tempo para encher a pipeta ou exceda 60s sob a sucção, corresponderá ao ponto de entupimento. Nessa temperatura, a quantidade de cristais que se formam durante o teste se tornam suficientes para entupir os orifícios do filtro, consequentemente interrompendo ou diminuindo a vazão do óleo.

4.5.4 Massa Específica a 20°C e Viscosidade Cinemática a 40°C

Os valores de massa específica a 20°C e viscosidade cinemática a 40°C foram obtidos através de um viscodensímetro do modelo SVM 3000, de acordo com a norma ASTM D 7042. Primeiramente, o método de análise foi selecionado para a análise, o método M0, que possui baixíssimo erro, segue os requisitos da norma ASTM, além de utilizar uma temperatura de 40°C nas análises. Posteriormente, foram injetados cerca 2 mL da amostra por meio de uma seringa convencional na célula do equipamento, atentando para a formação de bolhas, pois a mesma não pode ser introduzida no equipamento para evitar erro na análise. O teste se deu início após a escolha do método, confirmando-o na

tecla “*Start*”, logo após a ambientação das células de viscosidade e densidade são feitas por algum tempo, normalmente 10 segundos. Com isso, a ambientação foi parada e o restante da amostra foi injetado para a realização do teste em definitivo.

A massa específica foi medida a partir de oscilador em formato de U, apesar de ser medida a 40°C é convertida ao valor em 20°C por meio de correlações matemáticas. Já a viscosidade dinâmica foi medida por meio de uma célula com um par de cilindros concêntricos sob rotação, o próprio *software* converte a viscosidade dinâmica em cinemática. No final do teste, as células foram esvaziadas com o próprio ar da seringa e posteriormente limpas com n-hexano.

4.6 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS

4.6.1 Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos pelo espectrômetro FTIR IRAffinity-1, com sensor de Reflectância Total Atenuada (ATR) (Figura 3). Onde uma gota da amostra foi colocada sobre o cristal de análise do equipamento, sobre qual uma fonte de radiação incide, permitindo a excitação da amostra e a obtenção de seus dados espectrais. Os resultados foram obtidos em uma faixa de número de onda de 700 – 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 *scans*. Os espectros foram plotados com auxílio do *software* Origin 8.0.

4.6.2 Espectrometria na região do infravermelho próximo (NIR)

Os espectros de NIR foram obtidos pelo espectrômetro ARCOptix FT-NIR Rocket – Switzerland, com transformada de Fourier (Figura 3). Primeiramente colocou-se a amostra em uma cubeta de quartzo, sobre a qual uma fonte de radiação incide, permitindo a excitação da amostra e a obtenção de seus dados espectrais. Os resultados foram obtidos em uma faixa de número de onda de escala de NIR de 10000 - 4000 cm^{-1} e os espectros foram plotados com auxílio do *software* Origin 8.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TESTES PRELIMINARES

Os resultados apresentados na tabela 3 mostram que o aumento sucessivo do teor de querosene, nas misturas S1800Q15, S1800Q25 e S1800Q35 no diesel S1800PURO ocasiona a diminuição de temperatura nas análises do ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento. Isso pode ser explicado pelo fato de que o querosene possui em sua constituição moléculas mais leves que as do diesel, assim sendo possuirá um ponto de congelamento mais baixo. Portanto, como o diesel S1800 será diluído com querosene, deverá apresentar menor tendência à cristalização e, conseqüentemente, menores valores de temperatura para as propriedades de fluidez.

Tabela 3 – Propriedades de fluxo a frio de amostras com querosene e aditivo comercial.

| Amostra | Ponto de névoa (°C) | Ponto de fluidez (°C) | Ponto de entupimento (°C) |
|------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| S1800Q15 | 16,3 | 16,0 | 14,0 |
| S1800Q25 | 14,5 | 13,0 | 11,0 |
| S1800Q35 | 12,7 | 7,0 | 10,0 |
| S1800A250 | 19,5 | -10,0 | 13,0 |
| S1800PURO | 19,1 | 13,0 | 16,0 |

Fonte: Autor, 2017.

Conforme observado na Tabela 3, para 250 ppm do aditivo comercial, amostra S1800A250, os resultados apresentaram uma mudança considerável para o ponto de fluidez e, em menor proporção, para o ponto de entupimento, uma diminuição de aproximadamente 23°C (de 13°C para -10°C) para primeiro e 3°C (de 16°C para 13°C) para o segundo, quando comparado com o diesel S1800PURO. Conforme divulgado na literatura especializada, um aditivo melhorador do ponto de fluidez não possui o mesmo efeito sobre a temperatura em que se formam os primeiros cristais parafínicos, não alterando, portanto, o ponto de névoa do combustível (CHEVRON, 2007).

5.3 PONTO DE NÉVOA

Os resultados do ponto de névoa obtidos para as amostras de diesel S1800 aditivadas estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Ponto de névoa das amostras de diesel aditivado.

| Amostra | Ponto de névoa (°C) |
|----------------|----------------------------|
| Q15A50 | 17,0 |
| Q35A50 | 12,6 |
| Q15A150 | 17,3 |
| Q35A150 | 12,3 |
| Q15A50 | 17,0 |
| Q35A50 | 12,6 |
| Q15A150 | 17,2 |
| Q35A150 | 12,3 |
| Q25A100 | 15,2 |
| Q25A100 | 15,4 |
| Q25A100 | 15,2 |
| S1800PURO | 19,1 |

Fonte: Autor, 2017.

Nota-se que o ponto de névoa das misturas sofreu diminuição com o aumento do teor de querosene, comparada a amostra de diesel S1800 puro. Isso se deve à composição química do querosene, que, em geral, possui moléculas mais leves do que o diesel de petróleo. A presença de uma maior quantidade de componentes saturados aumenta o ponto de névoa e o ponto de fluidez com a utilização de aditivos para o biodiesel, combustível com características semelhantes ao diesel. Esses aditivos agem melhorando o impacto da morfologia do cristal e a mistura com um combustível como o querosene causa a depressão do ponto de congelamento (DUNN, 2009).

5.3 PONTO DE FLUIDEZ

Os resultados do ponto de fluidez obtidos para as amostras de diesel S1800 aditivadas estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Ponto de fluidez das amostras de diesel aditivado.

| Amostra | Ponto de fluidez (°C) |
|----------------|------------------------------|
| Q15A50 | 6,0 |
| Q35A50 | 1,0 |
| Q15A150 | 0,0 |
| Q35A150 | -12,0 |
| Q15A50 | 6,0 |
| Q35A50 | 1,0 |
| Q15A150 | 0,0 |
| Q35A150 | -12,0 |
| Q25A100 | -1,0 |
| Q25A100 | 3,0 |
| Q25A100 | 1,0 |
| S1800PURO | 13,0 |

Fonte: Autor, 2017.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que o aumento do teor de aditivo A ocasiona notável diminuição para o ponto de fluidez. Esses aditivos comerciais promovem a formação de pequenos cristais em forma de agulha (10-100 μm), estes cristais experimentam taxas de crescimento e aglomeração significativamente reduzidas à medida que a temperatura diminui abaixo do ponto da névoa. Portanto, Esses aditivos atuam como modificadores de cristal e reduzem o tamanho e a forma dos cristais de cera e atuam como depressores do ponto de fluidez (BHALEN, DESHPANDE, THOMBRE, 2009).

5.4 PONTO DE ENTUPIMENTO

Os resultados do ponto de entupimento obtidos para as amostras de diesel S1800 aditivadas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Ponto de entupimento das amostras de diesel aditivado.

| Amostra | Ponto de entupimento (°C) |
|----------------|----------------------------------|
| Q15A50 | 13,0 |
| Q35A50 | 9,0 |
| Q15A150 | 12,0 |
| Q35A150 | 7,0 |
| Q15A50 | 12,0 |
| Q35A50 | 8,0 |
| Q15A150 | 12,0 |
| Q35A150 | 8,0 |
| Q25A100 | 11,0 |
| Q25A100 | 10,0 |
| Q25A100 | 10,0 |
| S1800PURO | 16,0 |

Fonte: Autor, 2017.

Observa-se que o ponto de entupimento das misturas sofreu diminuição devido à adição dos aditivos. O querosene mostrou maior influência para a queda da temperatura e o aditivo A sinalizou leve atuação para esse decréscimo. Embora os aditivos comerciais tenham sido relatados para reduzir o ponto de fluidez do diesel e biodiesel, esses aditivos geralmente não reduzem o ponto névoa e nem reduzem a filtrabilidade, conseqüentemente o ponto de entupimento do óleo a baixas temperaturas não sofrerá alterações significantes (YORI, MIGUEL, 2006).

5.5 MASSA ESPECÍFICA A 20°C

A Tabela 7 retrata os valores de massa específica das amostras analisadas no decorrer dos testes.

Tabela 7 – Massa específica a 20°C das amostras de diesel aditivado.

| Amostra | Massa específica a 20°C (Kg/m³) |
|----------------|---|
| Q15A50 | 855 |
| Q35A50 | 839 |
| Q15A150 | 856 |
| Q35A150 | 839 |
| Q15A50 | 855 |
| Q35A50 | 839 |
| Q15A150 | 856 |
| Q35A150 | 839 |
| Q25A100 | 848 |
| Q25A100 | 848 |
| Q25A100 | 848 |
| S1800PURO | 867 |

Fonte: Autor, 2017.

A densidade, ou massa específica, sofreu diminuição com a adição de querosene às misturas, como já visto em outras propriedades, isso se deve ao fato de que o mesmo possui constituição mais leve que o combustível diesel, ocasionando em uma densidade menor. A adição de querosene ao diesel e biodiesel pode ser considerada como uma boa solução para reduzir a densidade do óleo, lembrando que as propriedades de combustível do biodiesel são parecidas com o gasóleo e, assim, melhorando a usabilidade sustentável dos combustíveis de biodiesel sob todas as condições de operação em motores a diesel (BAYINDIR *et al*; 2017).

5.6 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C

Os valores de viscosidade cinemática das amostras analisadas estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Viscosidade cinemática a 40°C das amostras de diesel aditivado.

| Amostra | Viscosidade cinemática a 40 °C (mm²/s) |
|----------------|--|
| Q15A50 | 5,1 |
| Q35A50 | 3,1 |
| Q15A150 | 5,4 |
| Q35A150 | 3,0 |
| Q15A50 | 5,1 |
| Q35A50 | 3,1 |
| Q15A150 | 5,3 |
| Q35A150 | 3,1 |
| Q25A100 | 4,2 |
| Q25A100 | 4,2 |
| Q25A100 | 4,3 |
| S1800PURO | 8,0 |

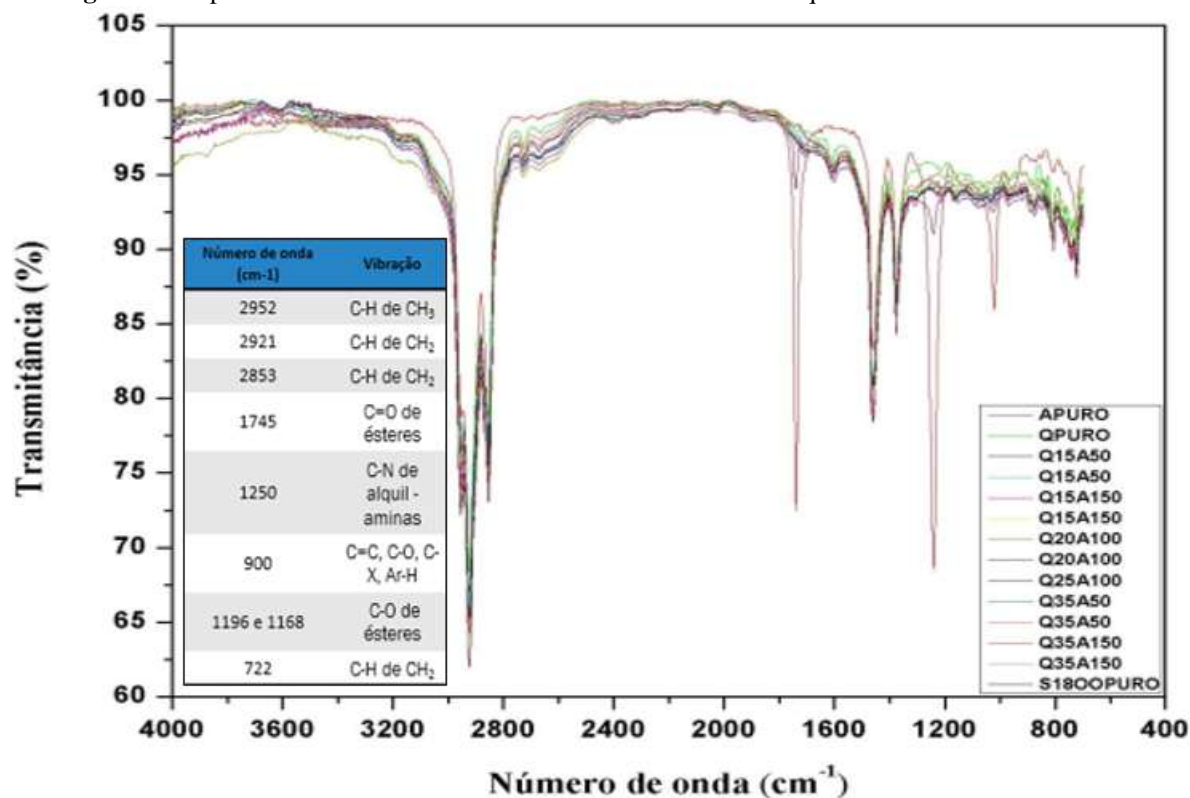
Fonte: Autor, 2017.

Conforme a tabela, a viscosidade das misturas diminuiu com a adição de querosene, uma vez que as moléculas leves que constituem esse derivado ocasionará menor resistência ao escoamento da mistura com diesel. O problema de usar misturas de óleo vegetal de porcentagens puras ou elevadas pode ser resolvido misturando-o com outro combustível, como o querosene. A adição de 10%, 25% e 50% de querosene ao óleo vegetal pode ser considerada como uma boa solução para reduzir a densidade e a viscosidade, melhorando a operabilidade dos combustíveis de óleo vegetal em motores a diesel (BAYINDIR *et al.*, 2017).

5.7 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros obtidos pelas análises de FTIR para as amostras de diesel S1800 aditivadas com querosene e aditivo A, assim como os espectros do querosene, aditivo A e diesel S1800 puros estão apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Espectros de FTIR das misturas de S1800 aditivadas com querosene e aditivo comercial.



De acordo com os espectros de FTIR das amostras citadas, observa-se a presença de algumas bandas de absorção características dos grupos funcionais presentes nos componentes das misturas. Apesar de possuir uma constituição complexa, várias bandas características do diesel foram observadas. O comprimento de onda entre 3000 – 2800 cm⁻¹ representa a banda referente a ligação C–H, indicando a presença de hidrocarbonetos de cadeias alifáticas. Esses compostos podem ser encontrados novamente no intervalo de vibração entre 1500 – 1300 cm⁻¹, pertencentes aos grupos -CH₂ e -CH₃ (DOMINGUEZ, 2009).

Bandas na região de 1300 a 800 cm⁻¹ indicam sobreposição de bandas, e na região de 1000 a 900 cm⁻¹ são referentes à deformação angular simétrica fora do plano de ligação C-H de olefinas presentes na amostra. Já as bandas localizadas entre 1250 – 1100 cm⁻¹ podem ser atribuídas a existência de ligações C-H de cadeias aromáticas (RIBEIRO *et al.*, 2014).

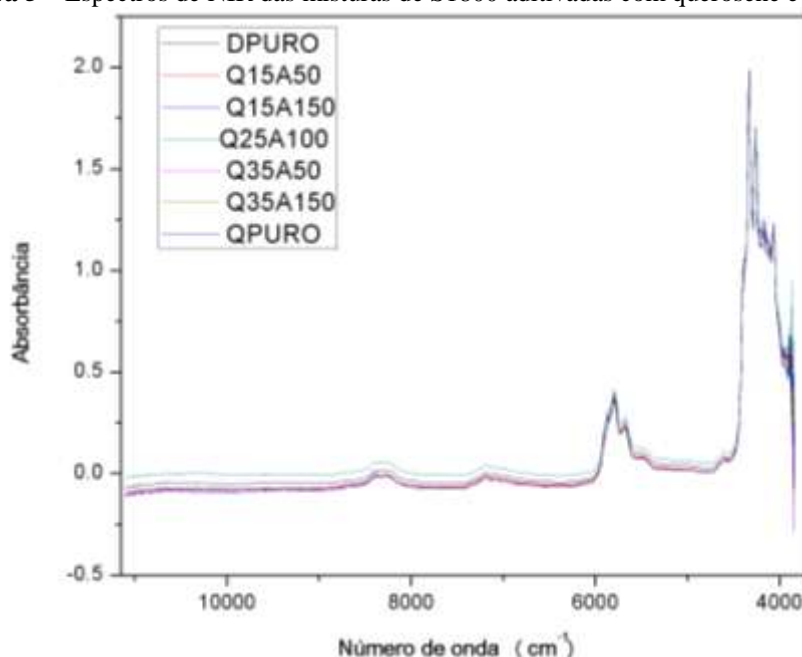
Independentemente das variações nas concentrações dos aditivos das misturas não há mudança significativa nos espectros obtidos, sinalizando que a presença de querosene não afeta de forma relevante a composição química das misturas. Contudo, algumas bandas características do Aditivo A podem ser visualizadas no espectro, como por

exemplo, a intensidade dos picos entre $1800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ que é faixa característica do grupo $\text{C}=\text{O}$ presente em haleto de acila, alquil-cetona e até mesmo aril-cetona e amida terciária. Entre $1300 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ observa-se mais uma intensidade para o pico formado da amostra de aditivo A, que pode ser atribuído ao grupo funcional $\text{C}-\text{N}$, geralmente encontrado em alquil-aminas e aril-alkil-aminas. No final, percebe-se uma banda entre $1000 - 900 \text{ cm}^{-1}$ comum a várias ligações como $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{Ar}-\text{H}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{X}$ e $\text{C}=\text{O}$ (LOPES; FASCIO, 2004).

5.8 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

Os espectros obtidos pelas análises de NIR registrado na faixa de $10000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ para as amostras de diesel marítimo aditivadas com querosene e aditivo A e os espectros querosene e diesel S1800 puros estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Espectros de NIR das misturas de S1800 aditivadas com querosene e aditivo A.



Conforme os espectros de NIR obtidos das amostras, observa-se que as variações dos teores dos aditivos não modificaram a composição das soluções de diesel, tendo em vista que os espectros mantiveram o mesmo padrão. Há presença de algumas bandas de absorção características dos grupos funcionais presentes nos componentes das misturas apesar de possuir uma constituição complexa.

Os espectros analisados apresentaram bandas associadas à região das combinações

4800 - 4000 cm^{-1} , primeiro sobretudo das combinações 6300 - 5180 cm^{-1} e segundo sobretudo 8910 - 8000 cm^{-1} do estiramento de ligações C-H, caracterizando a presença de hidrocarbonetos constituintes dos derivados petrolíferos. Além das bandas observadas em torno 4740 - 4370 cm^{-1} que é atribuída à combinação das bandas de estiramento das ligações C-H e C=O (VASCONCELOS, 2011).

5.9 ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

Foi realizada uma análise de variância do modelo, a fim de atestar sua validade. A Tabela 9 apresenta os valores obtidos.

Tabela 9 – Tabela da anova para o planejamento fatorial 2^2 do Ponto de Névoa.

| Variável | Soma dos Quadrados | GL | Médias Quadradas | Teste F | P |
|--------------------|--------------------|----|------------------|------------|-------------|
| (1)Querosene (%) | 43,71125 | 1 | 43,71125 | 574,4854 | 0,000000056 |
| (2)Aditivo A (ppm) | 0,00125 | 1 | 0,00125 | 0,01642842 | 0,902 |
| (1):(2) | 0,15125 | 1 | 0,15125 | 1,987839 | 0,201 |
| Erro | 0,5326136 | 7 | 0,07608766 | | |
| Total | 44,39636 | 10 | | | |
| R ² | 0,988 | | | | |

Observa-se no teste da tabela 9, da ANOVA, que as influências dos parâmetros Querosene (1) e Aditivo A (2) são distintas para o ponto de névoa. O Querosene possui p-valor abaixo de 0,05 enquadrando a interação dessa variável com a resposta dentro de um intervalo de significância de 95%. O contrário ocorre com a variável Aditivo A e a interação (1) : (2) entre as duas variáveis, que apresentaram um p-valor de baixa significância.

Tabela 10 – Tabela da anova para o planejamento fatorial 2^2 do Ponto de Fluidez.

| Variável | Soma dos Quadrados | GL | Médias Quadradas | Teste F | P |
|--------------------|--------------------|----|------------------|----------|---------------|
| (1)Querosene (%) | 144,5 | 1 | 144,5 | 53,10978 | 0,0001645001 |
| (2)Aditivo A (ppm) | 180,5 | 1 | 180,5 | 66,34129 | 0,00008125656 |
| (1) : (2) | 24,5 | 1 | 24,5 | 9,004773 | 0,01991970 |
| Erro | 19,04545 | 7 | 2,720779 | | |
| Total | 368,5455 | 10 | | | |
| R ² | 0,94832 | | | | |

Para o ponto de fluidez a análise da variância (Tabela 10) mostrou que as duas variáveis além da interação entre ambas são significantes para as resposta da propriedade. Entre os valores de p o que se mostrou mais eficiente foi o referente ao aditivo A, mostrando sua importância como melhorador do ponto de fluidez, seguido do querosene e

da interação entre os dois aditivos.

Tabela 11 – Tabela da anova para o planejamento fatorial 2^2 do Ponto de Entupimento.

| Variável | Soma dos Quadrados | GL | Médias Quadradas | Teste F | P |
|--------------------|--------------------|----|------------------|-------------|-----------------|
| (1)Querosene (%) | 36,125 | 1 | 36,125 | 111,824121 | 0,0000147847202 |
| (2)Aditivo A (ppm) | 1,125 | 1 | 1,125 | 3,48241206 | 0,104269952 |
| 1 by 2 | 0,125 | 1 | 0,125 | 0,386934673 | 0,553627565 |
| Erro | 2,26136364 | 7 | 0,323051948 | | |
| Total | 39,6363636 | 10 | | | |
| R ² | 0,94295 | | | | |

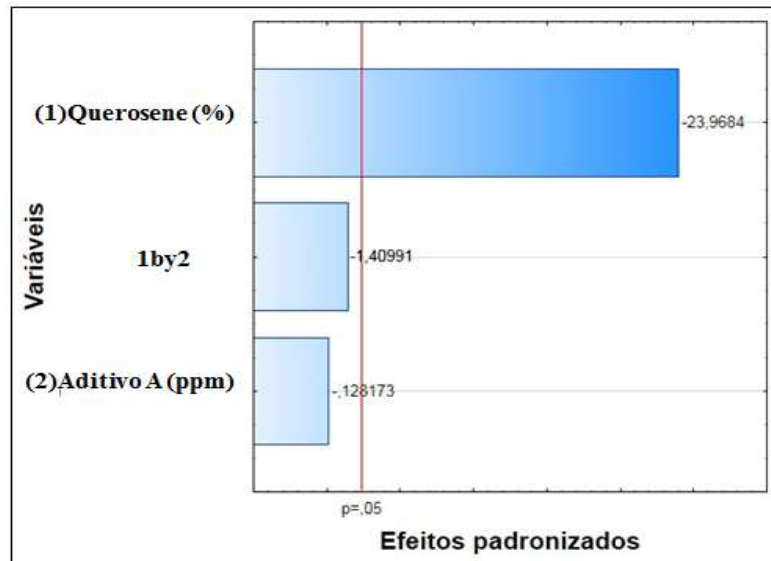
Por meio da Tabela 11 observa-se que, assim como para o ponto de névoa, o querosene foi o fator mais significante para a análise de variância, já que o aditivo citado irá dificultar o aparecimento dos primeiros cristais de cera, resultando em uma maior resistência ao entupimento do filtro-tela em temperatura ambiente. Por outro lado, o aditivo A e a interação entre os aditivos não apresentam uma considerável significância.

5.10 GRÁFICO DE PARETO

Para analisar os fatores que contribuem mais significativamente para os resultados destas propriedades, foram gerados diferentes gráficos de Pareto a partir do software Statistica 10.0. De acordo com os gráficos, foi possível observar o efeito das variáveis estudadas em relação a cada propriedade de fluxo a frio, por meio do p-valor de cada uma das variáveis e suas interações, que é o parâmetro usado como base para avaliar se uma variável apresenta um efeito significativo ou não para determinada propriedade.

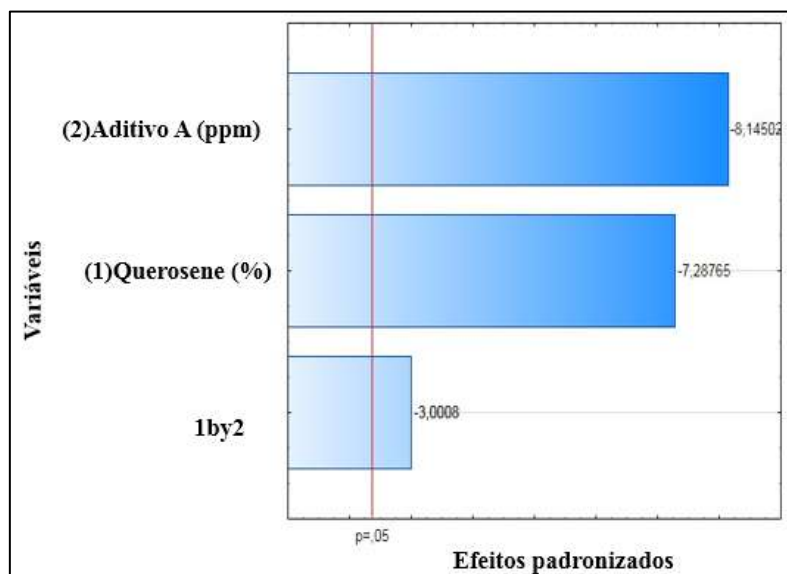
As variáveis que apresentam um p-valor inferior a 0,05 são classificadas como estatisticamente significativas em um intervalo de 95% de confiabilidade, ou seja, são mais influentes para o resultado da propriedade analisada. Os valores ao lado de cada retângulo representam os valores de t da distribuição de Student.

Figura 6 - Gráfico de Pareto a 95% de confiança para o Ponto de Névoa °C.



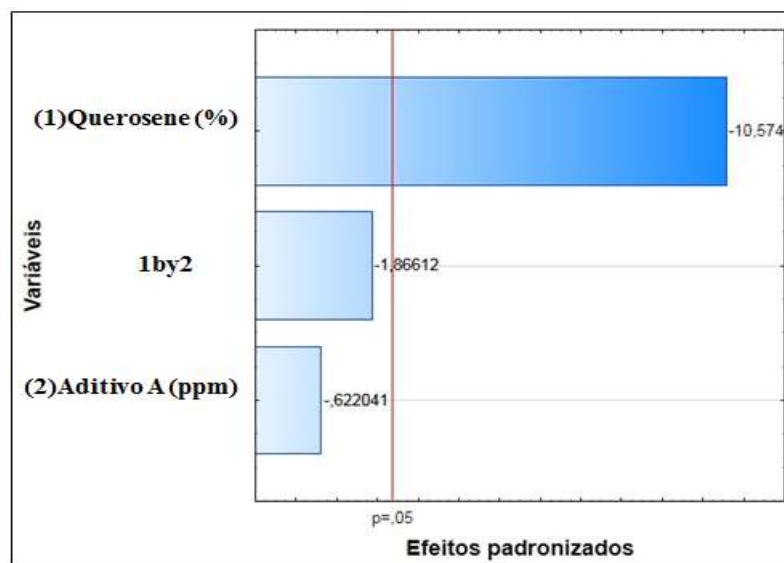
Observando o gráfico de Pareto na Figura 6, percebe-se que a interação (1 : 2) entre as variáveis teores de querosene e aditivo comercial, assim como quantidade de aditivo comercial, não atingem o limite de um p-valor confiável para o ponto de névoa. Contudo, a concentração do querosene foi a única variável com p-valor inferior a 0,05, portanto, foi a única estatisticamente significativa para esta propriedade em um intervalo de confiabilidade de 95%.

Figura 7 - Gráfico de Pareto a 95% de confiança para o Ponto de Fluidez °C.



Já na (Figura 7), o gráfico de Pareto demonstra que a interação (1 : 2) entre as variáveis e as variáveis separadas, teor de querosene e teor de aditivo comercial, atingem o limite para um p-valor com confiabilidade de 95% para o ponto de fluidez. Entretanto, a concentração do aditivo A é a variável com maior influência para a essa propriedade. Esses aditivos comerciais são efetivos na melhoria do escoamento do fluido reduzindo o limite do seu ponto de fluidez, contudo normalmente não afetam o ponto de névoa, pois não alteram o início da formação dos cristais (CHIU *et al.*, 2004).

Figura 8 - Gráfico de Pareto a 95% de confiança para o Ponto de Entupimento °C.

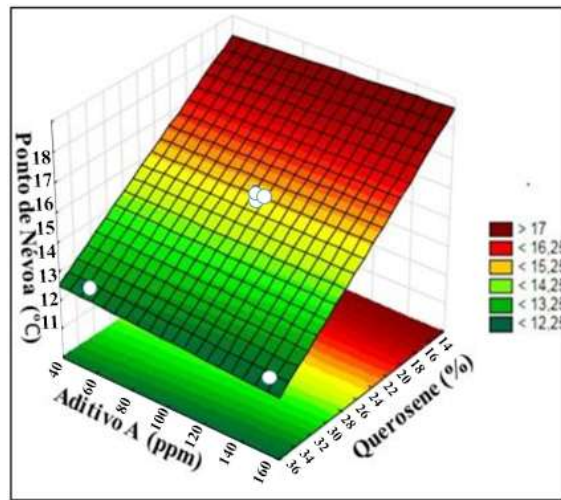


O gráfico de Pareto na Figura 8, está mostrado que, assim como na Figura 6, a variável querosene possui maior influência nos resultados do ponto de entupimento, já que possui um p-valor confiável estatisticamente. Por outro lado, a interação entre as variáveis e a variável aditivo comercial está em contramão a confiabilidade de 95%.

5.11 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

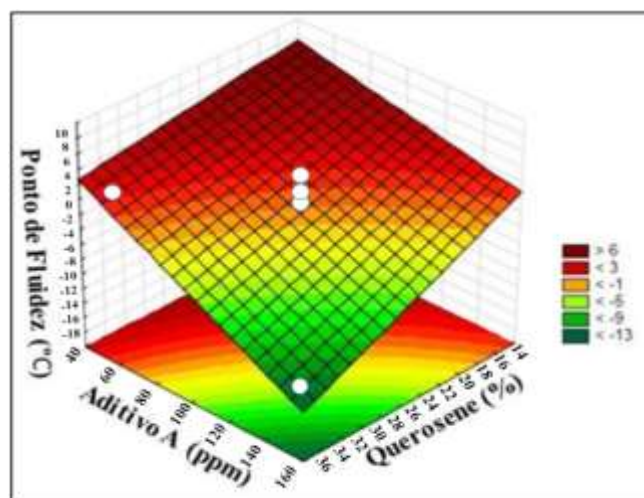
Para melhor visualização dos efeitos dos fatores para a aditivação do diesel marítimo, também foram plotadas as superfícies de resposta para cada uma das propriedades analisadas, com os objetivos de avaliar esses efeitos e identificar o ponto ótimo de resposta.

Figura 9 - Superfície de resposta para o planejamento fatorial 2^2 para o Ponto de Névoa °C.



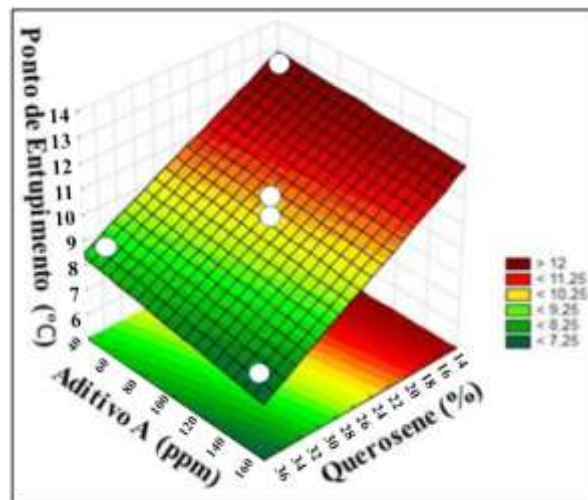
Analisando-se a superfície de resposta correspondente a Figura 9, a variável que apresentou maior influência sobre o ponto de névoa foi o querosene. Já que o aumento do teor desse parâmetro consegue diminuir o ponto de névoa das misturas de diesel aditivadas, sendo assim a região de cor verde escura é considerada ótima na superfície de resposta para essa propriedade. Já quando se observa a variável concentração de aditivo A percebe-se que ela é menos importante, quando comparada com a concentração de querosene, já que sua variação pouco afeta a resposta. Este fato se deve a composição do destilado, que por possuir moléculas menores e conseqüentemente menor ponto de congelamento ao diluí-lo no diesel a solução também diminuirá a temperatura de formação dos primeiros cristais.

Figura 10 - Superfície de resposta para o planejamento fatorial 2^2 para o Ponto de Fluidez °C.



Para o ponto de fluidez (Figura 10), a superfície formada apresentou melhor resposta para maiores teores de querosene e, principalmente, do aditivo A. Geralmente, esses aditivos comerciais impedem o crescimento cristalino e eliminam sua aglomeração, reduzindo o tamanho das partículas e prevenindo a formação de grandes cristais plano-lamelares que entopem linhas e filtros de combustível, afetando mais significativamente o ponto de fluidez do que a ponto de névoa (DUTRA *et al.*, 2013 ; EDITH; JANIUS; YUNUS, 2012).

Figura 11 - Superfície de resposta para o planejamento fatorial 2^2 para o Ponto de Entupimento °C.

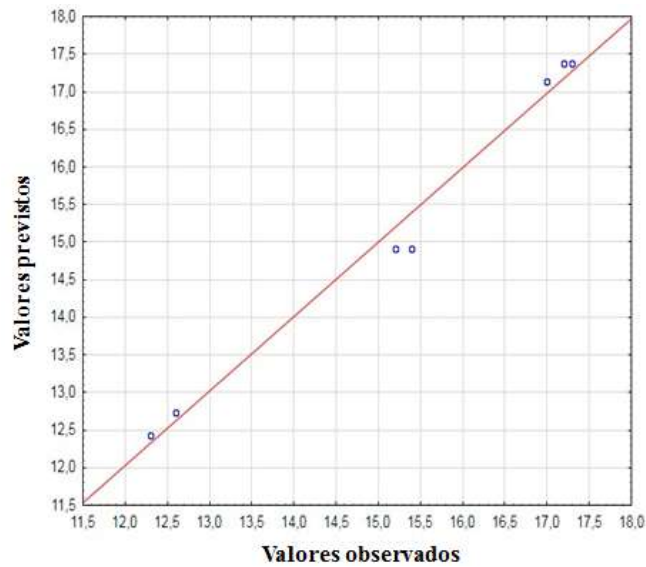


A superfície de resposta da Figura 11 indicou melhores resultados para amostras com maiores teores de querosene, independentemente do aditivo A, visto que o primeiro foi a variável com maior significância estatisticamente, como visto no gráfico de Pareto, o que pode ser explicado pelo fato do aditivo comercial não influenciar na formação dos primeiros cristais parafínicos do combustível.

5.12 VALORES PREVISTOS VS VALORES OBSERVADOS

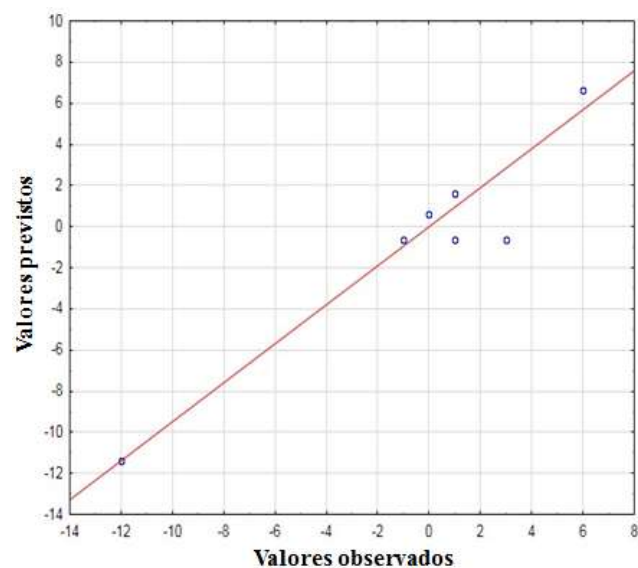
Os gráficos que relacionam os valores observados com os valores previstos mostram que quanto mais próximos os pontos estão da reta, maior é a explicação do sistema pela regressão utilizada. Por consequência, a dispersão dos pontos neste gráfico indica que o modelo tem uma capacidade limitada de explicar a variabilidade do sistema.

Figura 12 – Relação entre os valores observados e previstos para o Ponto de Névoa.



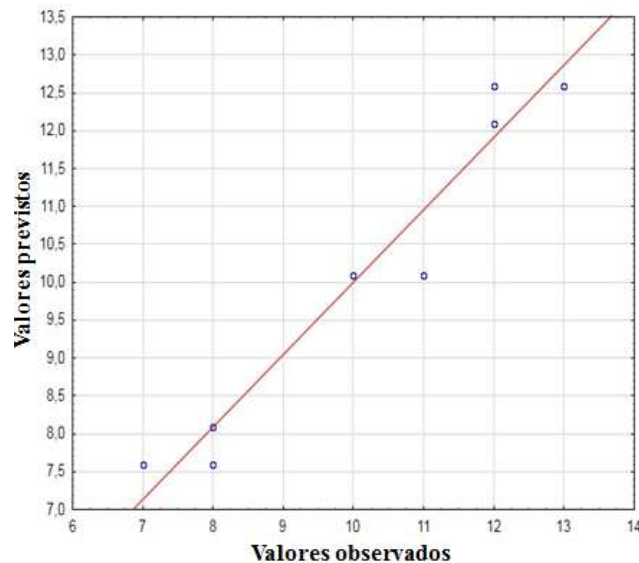
A Figura 12 mostra que a relação entre os valores previstos e os valores observados para o ponto de névoa apresentaram uma relação razoável. Os pontos experimentais se aproximaram bastante da reta diagonal, que representa a faixa dos resultados ótimos, indicando a presença de pequenos erros no modelo. A análise estatística apresentou coeficiente de determinação igual a 0,988 para essa propriedade, indicando que o modelo descreve bem a relação existente entre os aditivos e a resposta, uma vez que 98,8% da variação total em torno da média são explicadas pela regressão, ficando apenas 1,2% com os resíduos que é um valor relativamente baixo para o erro percentual.

Figura 13 – Relação entre os valores observados e previstos para o Ponto de Fluidez.



Nota-se uma boa concordância entre os valores observados e os valores previstos pelo modelo para o ponto de fluidez (Figura 13). Contudo, apresenta uma maior dispersão dos pontos em relação a reta comparado ao ponto de névoa, que pode ser explicado pelo valor do R^2 de 0,948 para o modelo desenvolvido, ou seja, 94,8% da variação média é explicada pela regressão utilizada, o que é satisfatório, todavia representa maior presença de erro.

Figura 14 – Relação entre os valores observados e previstos para o Ponto de Entupimento.

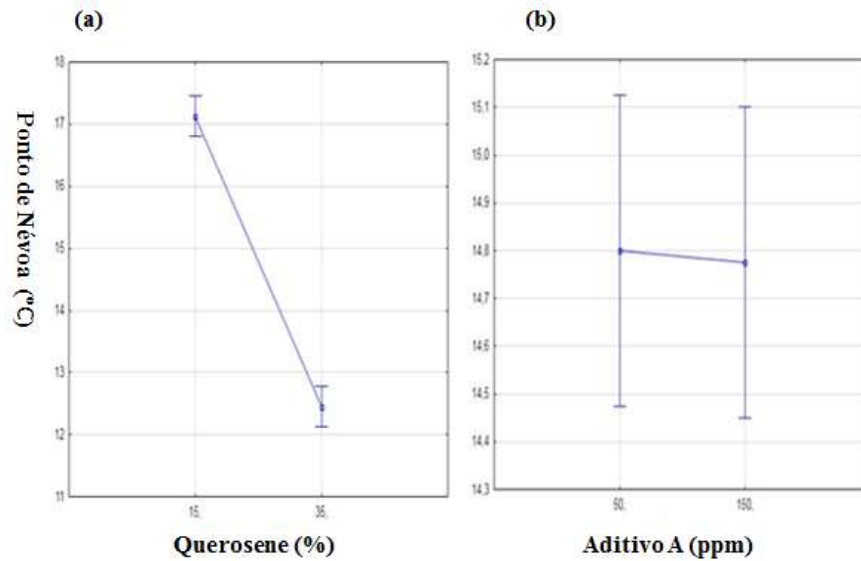


A baixa dispersão dos valores de previsão em torno da curva revela uma boa habilidade de previsão do modelo do ponto de entupimento (Figura 14). Por meio do mesmo gráfico, é possível verificar boa correlação entre os valores previstos pelo modelo e seus valores de referência, evidenciando a baixa presença de erros sistemáticos nos resultados.

5.13 EFEITOS PRINCIPAIS

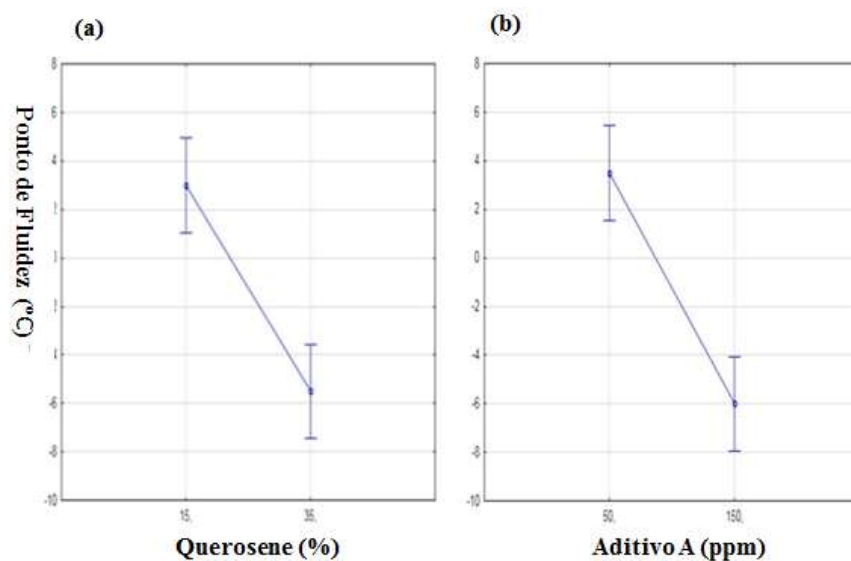
O Gráfico dos efeitos principais é usado quando temos pelo menos dois fatores. De acordo com este gráfico é possível identificar se há interação entre os fatores presentes ou se estes são independentes. Os efeitos principais correspondem à mudança da resposta média quando o nível de um fator é alterado de (-1) para (+1), onde o sinal (\pm) indica a direção do efeito, ou seja, se a resposta aumenta ou decresce com a variação do nível de (-1) para (+1), mantendo os outros fatores constantes. A magnitude indica a intensidade do efeito sobre a resposta.

Figura 15 – Gráficos de efeitos principais, planejamento fatorial 2^2 para o Ponto de Névoa.



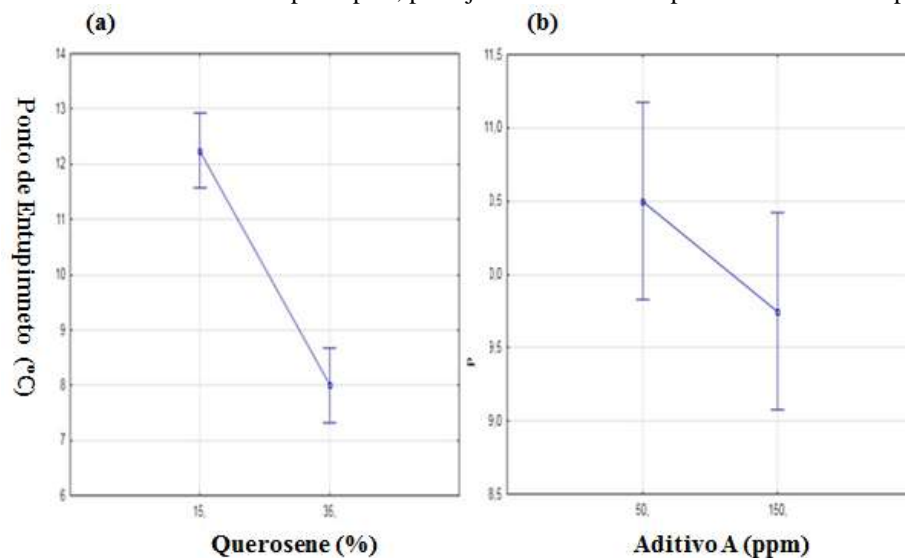
A Figura 15(a) ilustra que o efeito provocado pela mudança de nível do querosene (%) diminui e conseqüentemente melhora a resposta para o ponto de névoa. Em contraste, a Figura 15(b) demonstra que o efeito provocado pela mudança do nível do fator aditivo A (ppm) não afeta a resposta, pois quando a reta é horizontal (paralela ao eixo x), não há nenhum efeito principal presente, visto que a média de resposta é a mesma em todos os níveis de fator (MINITAB, 2017). Portanto, o querosene pode ser considerado como um bom aditivo melhorador do ponto de névoa, já que possui efeito sobre o mesmo.

Figura 16 – Gráficos de efeitos principais, planejamento fatorial 2^2 para o Ponto de Fluidiez.



Para o ponto de névoa (Figura 16) observa-se que a mudança de nível tanto do aditivo A (Figura 16(b)) quanto do querosene (Figura 16(a)) provocam diminuição de temperatura para essa propriedade. Uma vez que a linha não é horizontal, confirmando a existência de um efeito principal presente, pois a média de resposta não é a mesma em todos os níveis de fator. Quanto maior a inclinação da linha, maior é a magnitude do efeito principal (MINITAB, 2017). Concluindo que os fatores são significativos para o processo de melhoria do ponto de fluidez do diesel S1800.

Figura 17 – Gráficos de efeitos principais, planejamento fatorial 2^2 para o Ponto de Entupimento.



Por fim, interpreta-se pela Figura 17(a) que a variável querosene, assim como na Figura 15, possui maior efeito para o retardo do aparecimento dos primeiros cristais de parafinas. O aditivo A (Figura 17(b)) observa-se que a mudança de nível também provoca diminuição de temperatura para essa propriedade, porém em uma menor magnitude. O que reforça a ideia de que o querosene é um aditivo com bom potencial para melhorar as propriedades de fluxo a frio.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos testes das propriedades de fluxo a frio permitiram concluir que:

- As amostras Q35A50 e Q35A150 apresentaram os melhores desempenhos, diminuíram a temperatura do ponto de fluidez cerca de 12°C para a primeira amostra e 25°C para a segunda, enquadrando o diesel dentro das exigências da ANP;
- O querosene iluminante pode ser utilizado como aditivo para o diesel marítimo;
- A massa específica a 20°C do combustível se manteve dentro dos padrões, abaixo de 876,8 Kg/m³;
- Viscosidade cinemática a 40°C foi corrigida para o intervalo entre 2,0-6,0 mm²/s, enquadrando-a dentro dos limites da ANP;
- Os espectros de FTIR e NIR identificaram a presença de bandas características dos combustíveis diesel, querosene e aditivo (A). Não foram detectadas diferenças consideráveis entre as amostras com diferentes porcentagens volumétricas;
- Tabelas da ANOVA, gráficos de Pareto e de efeito das interações principais mostraram que o querosene é o fator mais importante na melhoria de todas as propriedades analisadas dentro de um intervalo de confiança de 95%;
- Superfície de reposta foi proposta a região considerada ótima para os resultados;
- Por fim, os experimentos apresentaram baixa presença de erros, relatada na observação dos resíduos existentes entre os valores observados e os valores previstos para cada uma das propriedades de fluxo a frio.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D2500-11. **Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D86-12. **Standard Test Method for ANP. Combustíveis de aviação**. Informações técnicas, 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1856-combustiveis-de-aviacao>>. Acesso em: 02 maio. 2017.

_____. ASTM D97-11. **Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2011.

_____. ASTM D6371-17. **Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2011.

_____. ASTM D7042-14. **Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012.

_____. **Resolução ANP nº 52 de 29/12/2010**: Regulamenta s especificações dos combustíveis aquaviários comercializados pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional. 2010. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=113565>>. Acesso em 30 jun. 2017.

_____. **Resolução ANP nº 50 de 23/12/2013**: Regulamenta as especificações do óleo diesel de uso rodoviário, contidas no Regulamento Técnico ANP nº 4/2013, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. 2013. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=263587>>. Acesso em 30 jun. 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Óleo Diesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>. Acesso em 15 abr. 2017.

ALSOBAAI, A. M. Thermal cracking of petroleum residue oil using three level factorial design. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, p. 485-491, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953404000868>>. Acesso em: 6 mai. 2017.

BACHA, J.; FREEL, J.; GIBBS, A.; GIBBS, L.; HEMIGHAUS, G.; HOEKMAN, K.; HORN, J.; GIBBS, A.; INGHAM, M.; JOSSENS, L.; KOHLER, D.; LESNINI, D.; MCGEEHAN, J.; NIKANJAM, M.; OLSEN, E.; ORGAN, R.; SCOTT, B.; SZTENDEROWICZ, M.; TIEDEMANN, A.; WALKER, C.; LIND, J.; JONES, J.; SCOTT, D.; MILLS, J. Diesel Fuels Technical Review. Chevron Corporation, San Ramon, CA, 2007.

Disponível

em: <http://www.chevronwithtechron.ca/products/documents/Diesel_Fuel_Tech_Review.pdf>
>. Acesso em: 23 mai. 2017.

BALEN, M. **Aditivos melhoradores das propriedades de fluxo a frio em Biodiesel**. [2012]. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2012. Disponível em: <<http://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/28856/R%20-%20D%20-%20MANUELA%20BALEN.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 4 abr. 2017.

BARROS NETO, B. N.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401-1406, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n6/41.pdf>>. Acesso em: 14 mar. 2017.

BAYINDIR, H.; ZERRAKKI, M.; ARGUNHAN, Z.; YÜCEL, H.L.; AYDIN, H. Combustion, performance and emissions of a diesel power generator fueled with biodiesel-kerosene and biodiesel-kerosene-diesel blends. **Energy**, v. 123, n. 6, p. 1401-1406, 2006. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S036054421730169X/1-s2.0-S036054421730169X-main.pdf?_tid=e59a4bf2-5c38-11e7-89f2-00000aab0f26&acdnat=1498678690_ab85ebfe39a4fcd52a37b6513a974620>. Acesso em: 10 jun. 2017.

BAYINDIR, H.; IŞIK, M. Z.; ARGUNHAN, Z.; YÜCEL, H. L.; AYDIN, H. Combustion, performance and emissions of a diesel power generator fueled with biodiesel-kerosene and biodiesel-kerosene-diesel blends. **Energy**. vol.123, p.241–251, mar. 2017 Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054421730169X>>. Acesso em: 23 mai. 2017.

BHALEN, P. V.; DESHPANDE, N. V.; THOMBRE, S. B. Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. **Renewable Energy**, v. 34, p. 794-800, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148108001651>>. Acesso em: 25 mai. 2017.

BOX, G.E.P.; W. G. HUNTER e J. S. HUNTER (1978) *Statistics for Experimenters*. John Wiley & Sons. New York.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 472-482, 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n3/20176.pdf>>. Acesso em: 2 abr. 2017.

BUENO, A. A. **Caracterização de Petróleo por Espectroscopia no Infravermelho Próximo**. [2004]. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) -. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2004. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249944/1/Bueno%2C%20Aerenton%20Feireira_M.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2017.

- BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. Programa de pós-graduação em engenharia mecânica, Fev. 2016, São Paulo, 30 maio 2003. Universidade Estadual de Campinas. Disponível em: <http://www.fatecpindamonhangaba.edu.br/downloads/projetos/como_fazer_citacoes_e_referencias_2014.pdf>. Acesso: 3 abr. 2017.
- CANTOR, J. F.; FAJARDO, C. A. Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 774-790, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117300874>>. Acesso em: 28 mai. 2017.
- CHIU, C.; SCHUMACHER, L. G.; SUPPES, G. J. Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 25, p. 21-28, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018363911000602>>. Acesso em: 12 mai. 2017.
- CLAUDY, P.; LETOFFEE, J.; BONARDI, B.; VASSILAKIS, D.; DARMIN, B.: Interactions between n-alkanes and cloud point-cold filter plugging point depressants in a diesel fuel. A thermodynamic study. **Fuel**, 72(6), 1993, pp. 821–827. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/001623619390086H/1-s2.0-001623619390086H-main.pdf?_tid=7219bfe2-5c2d-11e7-8cd5-00000aab0f26&acdnat=1498673771_63b961f7c43513c378c63fbc37bb6f32> Acesso em: 02 jun. 2017.
- COSTA, A. E.; LOBO, B. B.; PROENÇA, M. B.; GOUVÊA, C. A. K. Produção de biodiesel a partir de óleo de frituras e etanol, com catálise mista. In: Foro científico estudantil do instituto superior tupy, 3, 2014, Joinville. **Congresso**, Joinville: 2014. Disponível em: <www.sociesc.org.br/download/?tipo=anx&count=1&id=17738>. Acesso em: 19 mai. 2017.
- DANTAS FILHO, H. A. **Desenvolvimento de técnicas quimiométricas de compressão de dados e de redução de ruído instrumental aplicadas a óleo diesel e madeira de eucalipto usando espectroscopia NIR**. 2007. 158 f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- DOMINGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J.A.; PIS, P.P. Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v.77, p.127132, 2006.
- DUNN, R. O. Cold-flow properties of soybean oil fatty acid monoalkyl ester admixtures. **Energy Fuels**, v. 23, p. 4082-4091, 2009.
- EDITH, O.; JANIUS, R.; YUNUS, R. Factors affecting the cold flow behaviour of biodiesel and methods for improvement – a review. **Pertanika J Sci Technol**, vol.20, p.1–14, Jan. 2012. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/268186300_Factors_Affecting_the_Cold_Flow_Behaviour_of_Biodiesel_and_Methods_for_Improvement_-_A_Review> Acesso em: 23 mai. 2017.
- FERNANDES, M. R. **Formulação de novos combustíveis base diesel: avaliação de desempenho e emissões**. [2011]. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) –

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2011. Disponível em: <http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/mono_diss_teses/teses_de_doutorado/manoelreginaldo.pdf>. Acesso em: 4 jun. 2017.

GUARANY, C. A. **Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho**. [2004]. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) -. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP, Brasil, 2004. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/91998/guarany_ca_me_ilha.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 8 abr. 2017.

GUARIEIRO, L. L. N.; RIBEIRO, N. M.; PINTO, A. C. Desenvolvimento de metodologia para quantificação das misturas biodiesel:diesel por infravermelho. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3., 2004, Salvador. **Congresso**, Salvador: 2005. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0250_05.pdf>. Acesso em: 7 mai. 2017.

HARROULD-KALIEB, E. Shipping impacts on climate: a source with solutions. **Oceana**, p. 1-2, Jul. 2008. Disponível em:<http://www.cleanshipping.org/download/Oceana_Shipping_Report1.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2017.

HASAN, A. A. M.; MASHKOUR, M. A.; MOHAMMED, A. A. Experimental study of kerosene additive to waste oil biodiesel for using as alternative diesel fuel. **International Journal of Engineering Research and Modern Education**, v. 1, p. 2455 - 4200, 2006. Disponível em: <<https://zenodo.org/record/221103#.WVVBK9TyUk>>. Acesso em: 21 mar. 2017.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M.; Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Egyr**. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484715300019>>. Acesso em: 03 mai. 2017.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, 8. ed, Thomson, São Paulo-SP, 2006. 999p.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Bookman, Porto Alegre, 2009. 1055p.

IMO (2014), IMO Greenhouse Gas Study, International Maritime Organization International Maritime Organisation. (2009). IMO GHG Study 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. Champaign: AOCS Press, 2005, 278 p.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148108001651>>. Acesso em: 25 mai. 2017.

MAIYOH, G. K.; NJOROGÉ, R. W.; TUEI, V. C. Effects and mechanisms of kerosene use-related toxicity. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 40, p. 57-70, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1382668915001258>>. Acesso em: 15 mar. 2017.

MATTOS, R. A. **Estudo da influência de aditivos naturais nos pontos de entupimento a frio, de turbidez e de fulgor de biodiesel e de misturas diesel-biodiesel**. [2012]. 318 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2012. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/248843/1/Mattos,%20Rodrigo%20Alves%20de%20D.pdf>>. Acesso em: 1 jun. 2017.

MENDHAM, J. et al. *Análise química quantitativa*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC

MINITAB. **Suport Minitab 18**. Informações técnicas, 2017. Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/how-to/main-effects-plot/before-you-start/overview/>>. Acesso em: 4 jun. 2017.

MUÑIZ, G. I. B.; MAGALHÃES, W. L. E.; CARNEIRO, M. E.; Lívia Cássia VIANA, L. C. Fundamentos e estado da arte da espectroscopia no infravermelho próximo no setor de base florestal. **Ciência Florestal**, v. 22, n. 4, p. 865-875, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cflo/v22n4/1980-5098-cflo-22-04-00865.pdf>>. Acesso em: 7 abr. 2017.

OLIVEIRA, J. L. *Caracterização Físico-Química de Misturas de Combustíveis*. 2003. 107 f. Dissertação de Mestrado. PGMEC. Universidade Federal Fluminense – Niterói, 2003

OTTO, M. *Chemometrics*. New York: WEINHEIM, 1999, p. 197.

PASQUINI, C. *Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications*. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 14, No. 2, 198-219, 2003

PERÉZ, A.; CASAS, A.; FERNANDEZ, C. M.; RAMOS, M. J.; RODRIGUEZ, L.; Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7375-7381, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410007492>>. Acesso em: 14 jun. 2017.

PETROBRAS. **Querosene de Aviação**. Informações técnicas, 2014. Disponível em: <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/QAV-Infoma%C3%A7%C3%B5es-T%C3%A9cnicas-v.1.3-29.pdf>>. Acesso em: 24 mar. 2017.

GABRIEL, R.; LIMA, A. K. S.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; PEITER, A. S. Avaliação do ponto de névoa e do ponto de fluidez do biodiesel de ouricuri e das suas misturas com diesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Congresso**, Florianópolis: 2014. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br/s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0102-27029-163559.pdf>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

RIBEIRO, P. F.; CARVALHO, J. R.; DUQUE, C. A.; LIMA, M. A. A.; COURY, D. V.; A novel DFT-based method for spectral analysis under time-varying frequency conditions. **Electric Power Systems Research**, v. 108, p. 74-81, mar. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378779613002885>>. Acesso em: 4 jun. 2017.

ROHMAN, A.; MAN, Y. B. C.; Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. **Food Res. Int.**, p. 241-251, 2017. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S096399690900369X/1-s2.0-S096399690900369X-main.pdf?_tid=f1292a18-5c35-11e7-876a-00000aacb35f&acdnat=1498677420_96320de1ef0b66010b9cb0ba488ca367>. Acesso em: 8 jun. 2017.

SCHAFER, F., VANBASSHUYSEN, R., “**Reduced Emissions and Fuel Consumption in the Automobile Engine**”. Society of Automotive Engineers, pagina 191. 1995. SEMINÁRIO DE AVALIAÇÃO DO MERCADO DE COMBUSTÍVEIS 2017, 10., 2016, Florianópolis. ANP, Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/Palestras/apresentacao_do_seminario_2017-v_final_16-02-17.pdf>. Acesso em: 14 mar. 2017.

SILVA, G. V. **Caracterização experimental do efeito combinado de aditivos no desempenho de misturas biodiesel-óleo diesel**. 2013. 213f. Tese (Doutorado em Ciências Mecânicas) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, 2013. Disponível em: <repositorio.unb.br/bitstream/10482/14058/1/2013_GleciaVirgolinoSilva.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2017.

SILVA, J. A.; DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, F. L. H.; MADRUGA, M. S.; SANTANA, D. P. Aplicação da metodologia de planejamento fatorial e análise de superfícies de resposta para otimização da fermentação alcoólica. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1073-1077, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n5/a24v31n5.pdf>>. Acesso em: 5 mai. 2017.

SILVA, J. P.; MUNIZ, A. S.; DOMINGUES, S. H.; SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; OLIVEIRA, M. A. F. Síntese de copolímeros metacrílicos para a redução do ponto de fluidez de biodiesel de soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Congresso**, Foz do Iguaçu: 2009. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/266284736_SINTESE_DE_COPOLIMEROS_ME_TACRILICOS_PARA_A_REDUCAO_DO_PONTO_DE_FLUIDEZ_DE_BIODIESEL_DE_SOJA?enrichId=rgreq-1ae0ce2300883647caaece1c378c050a-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzI2NjI4NDczNjtBUzozMTY3NzcwNjQ1MzQwMTdAMTQ1MjUzNjk0NTQ2NA%3D%3D&el=1_x_2&esc=publicationCoverPdf>. Acesso em: 17 jun. 2017.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora. 6a ed, 1998.

SOLDÁ, P.L. A importância da avaliação da emissão de dioxinas na atmosfera causada por veículos automotores movidos a gasolina e a diesel. 2007. 117f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, Escola De Engenharia Mauá, SP, Brasil, 2007. Disponível em: <<http://maua.br/files/dissertacoes/3.pdf>> Acesso em: 03 de maio de 2017.

SOUSA, L. C.; GOMIDE, J. L.; SANTOS, R. B. Importância da amostragem no uso da espectroscopia nir para caracterização de madeiras. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, 2003. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/icep03/15_Sousa_Gomide_Santos.pdf>. Acesso em: 29 mai. 2017.

SOUZA, M.; POPPI, R. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova Educação**, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012. Disponível em: <http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/Vol35No1_223_38-ED11139.pdf>. Acesso em: 30 maio 2017.

STRATIEV, D. Evaluation of approaches for improving diesel cold flow properties, **OIL GAS European Magazine**, vol.38, p.94-102, Jun. 2012. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/274954586_Evaluation_of_approaches_for_improving_diesel_cold_flow_properties_OIL_GAS_European_Magazine_June_2012_vol38_p94-102> Acesso em: 29 mai. 2017.

STUART, B. GEORGE, B. MCINTYRE, P. **Modern infrared spectroscopy**. New. York: John Wiley & Sons, 1998. p. 180.

TAY, K. L.; YANG, W.; MOHAN, B.; ZHOU, D.; YU, W.; ZHAO, F. Development of a reduced kerosene–diesel reaction mechanism with embedded soot chemistry for diesel engines. **Fuel**, v. 181, p. 926-934, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116303453>>. Acesso em: 11 mar. 2017.

TEÓFILO F.; FERREIRA, M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p.338-350, 2006. MONTGOMERY, D.C., **Design and Analysis of Experiment**, 3. ed, John Wiley and Sons, 1991. p. 50-100.

TOZETTO, A.; DEMIATE, I. P.; NAGATA, N. Análise exploratória de adoçantes de mesa via espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise por componentes principais (ACP). **Ciência e tecnologia alimentar**, v. 27, n. 4, p. 723-728, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cta/v27n4/08.pdf>>. Acesso em: 9 abr. 2017

VASCONCELOS, F. V. **Uso da região espectral se sobretons para determinação do teor de biodiesel e classificação de misturas diesel/biodiesel adulteradas com óleo vegetal**. [2011]. 46 f. Dissertação (Mestrado em Química) -. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil, 2011.

VERMA, P.; SHARMA, M.P.; DWIVEDI, G. Evaluation and enhancement of cold flow properties of palm oil and its biodiesel. **Energy Reports**. v. 2, p. 8–13, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484715300019>>. Acesso em: 03 mai.

2017.

VILANOVA C. Diesel de qualidade. 1 jul. 2015. Disponível em:
<<http://omecanico.com.br/diesel-de-qualidade/>>. Acesso em: 22 mai. 2017.

VILANOVA Carolina. Diesel de qualidade. 1 jul. 2015. Disponível em:
<<http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/ult95u76039.shtml>>. Acesso em: 18 mai. 2017.

VILLARREYES, J. A.; SOLDI, C.; AMORIM, A. M.; PIZZOLATTI, M. G.; MENDONÇA JR, A. P.; D´OCA, M. G. M. Diesel/biodiesel proportion for by-compression ignition engines. **Fuel**, v. 86, p. 1977-1982, 2006. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236107000385>>. Acesso em: 3 mar. 2017.

YANG, W.; TAY, K.; MOHAN, B.; AN, H.; ZHOU, D.; YU, W. Development of a robust and compact kerosene–diesel reaction mechanism for diesel engines. **Enconman**. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/01968904>>. Acesso em: 02 mai. 2017.

YOO, B. Economic assessment of liquefied natural gas (LNG) as a marine fuel for CO₂ carriers compared to marine gas oil (MGO). **Energy**, v. 121, p. 772-780, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544217300610>>. Acesso em: 14 mar. 2017.

YORI, J. C.; D'AMATO, M. A.; GRAU, J. M.; PIECK, C. L.; VERA, C. R.; Depression of the Cloud Point of Biodiesel by Reaction over Solid Acids. **Energy Fuels**, v. 20, p. 2721–2726, 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef060245i>>. Acesso em: 7 mai. 2017.

YUAN, W.; LIN, Y.; WU, T.; CHEN, C. Reducing emissions of carbonyl compounds and regulated harmful matters from a heavy-duty diesel engine fueled with paraffinic/biodiesel blends at one low load steady-state condition. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2642 - 2547, 2009. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009001241>>. Acesso em: 14 mai. 2017.