

## **APLICAÇÃO DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL NA CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE COMPOSTOS GRAXOS PRESENTES NO BIODIESEL E NO DIESEL DE PETRÓLEO**

María Dolores Robustillo Fuentes, Universidade de São Paulo, [mrobustillof@gmail.com](mailto:mrobustillof@gmail.com) / Duclerc Fernandes Parra, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, [dfparra@ipen.br](mailto:dfparra@ipen.br) / Antonio José de Almeida Meirelles, [tomze@fea.unicamp.br](mailto:tomze@fea.unicamp.br) / Pedro de Alcântara Pessoa Filho, Universidade de São Paulo, [pedropessoa@usp.br](mailto:pedropessoa@usp.br)

### **Resumo:**

Neste trabalho foram caracterizadas misturas binárias de {estearato de etilo (1) + decano (2)}, {estearato de etilo (1) + decilbenzeno (3)} e {estearato de etilo (1) + dodecilciclohexano (3)} por meio de calorimetria exploratória diferencial. Os resultados experimentais confirmaram o polimorfismo de estearato de etila e de dodecilciclohexano. Todos os sistemas apresentam ponto eutético. No entanto, os sistemas formados pelo {estearato de etilo (1) + decano (2)} e {estearato de etilo (1) + decilbenzeno (3)} também apresentam pontos de fusão congruente e peritético. O complexo comportamento de fase dessas misturas pode ter impactos inesperados no desempenho do biodiesel a baixas temperaturas e na estrutura e propriedades dos compostos do biocombustível.

**Palavras-chave:** ésteres etílicos, equilíbrio sólido-líquido, DSC, biodiesel, diesel.

### **1. Introdução:**

O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos obtidos por reação entre gorduras ou óleos e álcool em meio alcalino, que constitui uma alternativa renovável para combustíveis derivados de petróleo. Sua produção tem sido estimulada nos últimos anos devido a razões econômicas e de legislação ambiental. No entanto, o uso de biodiesel puro a baixas temperaturas é limitado pela cristalização dos seus componentes, conduzindo a problemas de escoamento e danos aos motores. Por isso normalmente é misturado com diesel de petróleo [1]. A modelagem termodinâmica apropriada do equilíbrio sólido líquido (SLE) ajudaria na escolha das matérias-primas de modo a produzir um biodiesel com uma composição favorável em ambientes frios, bem como a formulação, o transporte e o armazenamento de misturas diesel e biodiesel. No entanto, a escassez de dados experimentais para verificar a confiabilidade do ajuste e a existência do fenômeno de polimorfismo são fatores que dificultam as previsões do comportamento de fases [2].

### **2. Objetivo:**

Neste trabalho analisaram-se, por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC), misturas binárias de estearato de etila com n-decano, decilbenzeno e dodecilciclohexano (componentes usuais do diesel de petróleo [3]) com o objetivo de determinar suas propriedades de mudança de fase sólido-líquido, assim como conhecer a existência ou não de polimorfismos.

### **3. Metodologia:**

As análises foram realizadas no equipamento comercializado pela Mettler Toledo modelo DSC822e e as massas foram medidas em uma balança Sartorius. O calorímetro exploratório diferencial foi calibrado com índio, naftaleno, ciclo-hexano e n-decano; Os compostos utilizados no presente trabalho: estearato de etila, n-decano, decilbenzeno e dodecilciclohexano, de pureza  $\geq 0.98$ , foram fornecidos pela Sigma Aldrich. Nenhuma purificação adicional foi realizada. O procedimento para a obtenção do perfil de temperatura por meio da calorimetria exploratória diferencial foi o mesmo utilizado em nosso trabalho anterior [2]; brevemente:

(1) Pesaram-se entre 2 e 5 mg da mistura e foram colocados em recipientes de alumínio herméticos. (2) A amostra foi aquecida aproximadamente 15 K acima da temperatura de fusão do componente puro com maior ponto de fusão. (3) A amostra foi esfriada (a uma taxa de resfriamento de  $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) até 25 K abaixo da temperatura do composto puro de menor ponto de fusão e equilibrada a essa temperatura por 10 min. (4) A amostra foi aquecida (a uma taxa de aquecimento de  $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) até fusão completa.

Nitrogênio (99,99% de pureza) foi alimentado com um caudal de  $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . A temperatura de transição foi considerada como aquela correspondente ao mínimo absoluto do fluxo de calor no termograma de aquecimento. Os resultados foram obtidos usando o software comercial fornecido pela Mettler Toledo.

#### 4. Resultados e Discussão:

Os pontos de fusão dos compostos puros determinados neste trabalho por meio de DSC são 307.69 K, 244.54 K, 259.41 e 286.47 K para o estearato de etila (1), n-decano (2), decilbenzeno (3) e dodecilciclohexano (4), respectivamente. Nos termogramas obtidos, em uma mesma temperatura, observa-se para todas as composições um pico nítido localizado à esquerda, o qual corresponde à transição eutética. O sinal deste pico é mais definido ao aumentar a concentração do composto com temperatura de fusão mais baixa em estado puro. O pico mais à direita é atribuído à fusão da mistura (linha *liquidus*), que diminui com a redução da concentração do composto com maior temperatura de fusão, como esperado. Nos diagramas de fases observa-se claramente a temperatura do ponto eutético: aprox. 244 K, 253 K e 284 K para os sistemas contendo decano, decilbenzeno e dodecilciclohexano, respectivamente. A composição do ponto eutético só está bem definida no caso do sistema contendo dodecilciclohexano (0.9 molar de dodecilciclohexano). Nos outros sistemas a composição está muito próxima à composição do composto puro e não é possível determiná-la. A composição eutética aumenta com o aumento da diferença de temperatura de fusão dos compostos puros que formam o sistema binário, como observado anteriormente por Costa et al. [4].

Por outro lado, os sistemas contendo decilbenzeno e decano apresentam também pontos de fusão congruente. Nesses pontos, uma substância sólida se transforma em líquido de idêntica composição química. O sistema contendo decilbenzeno apresenta ademais uma transição peritética (ponto onde uma fase líquida reage com um sólido e se transforma em outra fase sólida diferente). Não foram encontrados na literatura dados experimentais adicionais para comparar os resultados obtidos neste trabalho.

#### 5. Conclusões:

Neste trabalho foram determinados experimentalmente pela primeira vez os dados de equilíbrio sólido-líquido de sistemas binários de estearato de etila e três componentes diferentes do diesel convencional. O sistema contendo dodecilciclohexano apresenta um ponto eutético bem definido, mas no caso dos sistemas binários contendo decilbenzeno e decano, a imiscibilidade em fase sólida pode ser inferida a partir da temperatura da linha de solidificação. Nesses sistemas observa-se também a presença de compostos com ponto de fusão congruente e peritético. Essas transições devem ser consideradas na formulação de misturas biodiesel/diesel porque podem causar efeitos negativos no comportamento de fases do combustível a baixa temperatura.

#### 6. Referências:

- [1] Benziane, M.; Khimeche, K.; Trache, D.; Dahmani, A., J. Therm. Anal. Calorim., n. 1-7, 2013. (doi:10.1007/s10973-013-3147-7).
- [2] Robustillo, M. D.; Barbosa, D. F.; Meirelles, A. J. A.; Pessôa Filho, P. A, Fluid Phase Equilibria, v. 339, p. 58-66, 2013.
- [3] Buczynsky, A. E. US Patent 2010/0287819 A1. 2009.
- [4] Costa, M.C.; Boros, L. A. D.; Batista, M. L. S.; Coutinho, J. A. P.; Krähenbühl, M. A.; Meirelles, A. J. A. Fuel, v. 91, p. 177–181, 2012.

#### 7. Agradecimentos:

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP (processos 2010/18355-1 e 2008/56258-8), CAPES e CNPq. Agradece-se também a ajuda de membros dos laboratórios ExTrAE (UNICAMP), Síntese e Caracterização de Polímeros (CQMA / IPEN) e GenBio (USP), em apoio ao trabalho experimental.

#### 8. Caso o trabalho seja selecionado para apresentação oral:

- Concordo em apresentar  
 Não concordo em apresentar