

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

BIODIESEL ETÍLICO DERIVADO DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS:
OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, COMPARAÇÃO COM OUTRAS FONTES E
APLICAÇÃO COMO MATÉRIA-PRIMA NA SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS
EPOXIDADOS

RAFAEL GUZATTO

TESE DE DOUTORADO

PORTO ALEGRE

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RAFAEL GUZATTO

**BIODIESEL ETÍLICO DERIVADO DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS:
OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, COMPARAÇÃO COM OUTRAS FONTES E
APLICAÇÃO COMO MATÉRIA-PRIMA NA SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS
EPOXIDADOS**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Dimitrios Samios
Orientador

Porto Alegre, Outubro de 2014.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre julho de 2010 e julho de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Dimitrios Samios. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Edesio Luiz Simionatto

Prof. Dr. Marcus Seferin

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Prof. Dr. Dimitrios Samios
Orientador

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dimitrios Samios meus maiores e mais sinceros agradecimentos pela oportunidade de realizar este trabalho, ensinamentos, discussões, confiança e amizade.

Aos meus pais e irmã pelo apoio incondicional.

À Gabi pelo carinho, companheirismo e compreensão.

Aos membros da banca do exame de qualificação, Prof. Dr. Dennis Russowsky, Prof^ª Dr^ª Harumi Otaguro e Prof^ª Dr^ª Maria do Carmo Ruaro Peralba pelas discussões e sugestões e, em especial, a Prof^ª Dr^ª Clarisse Maria Sartori Piatnicki por presidir a banca.

Aos colegas do LINDIM e CECOM pela convivência e amizade, em especial a Débora, Diego e Louidi pela colaboração essencial durante a realização deste estudo.

À Joyce Cristina Espíndola e Letícia pelas análises de RMN.

Ao Júlio Vaghetti, Amanda, Dennis, Priscila e LAMAT pelas análises de DSC e TGA.

Aos funcionários do LABCOM pelas análises referentes às especificações da ANP.

A Petrobras Distribuidora S.A. – Terminal de Canoas pelas amostras de diesel.

A Adriana Porto Rocha e REFAP S.A. pelas análises de lubricidade.

A Aline Nicolau pelo auxílio na realização dos ensaios de impedância eletroquímica.

Aos demais amigos, pelos momentos de descontração e confraternização.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e seus funcionários.

Ao CNPq e CAPES pela bolsa de estudos.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1. Produção científica gerada a partir dos resultados descritos na tese

1.1. Artigos publicados em revistas indexadas no ISI (Information Sciences Institute)

1.1.1. Rafael Guzatto, Diego Defferrari, Quelen Bülow Reiznautt, Ígor Renz Cadore, Dimitrios Samios. Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. *Fuel*, Volume 92, Issue 1, February 2012, Pages 197–203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.010>

1.1.2. Débora R. Lehen, Rafael Guzatto, Diego Defferrari, Louidi L. Albornoz, Dimitrios Samios. Solvent-free biodiesel epoxidation. *Environmental Chemistry Letters*, Volume 12, Issue 2, June 2014, Pages 335-340. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-013-0448-9>

1.2. Trabalhos apresentados em congressos

1.2.1. Diego Defferrari, Rafael Guzatto, Quelen Bülow Reiznautt, Dimitrios Samios. Produção de biodiesel etílico através de modificações da metodologia TDSP. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Maio de 2010; Águas de Lindóia/SP.

1.2.2. Rafael Guzatto, Louidi Lauer Albornoz, Dimitrios Samios. Estabilidade à oxidação e volatilização degradativa de biodiesel etílico. In: 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel; Abril de 2012; Salvador/BA.

1.2.3. Débora Rosa Lehen, Rafael Guzatto, Diego Defferrari, Dimitrios Samios. Epoxidação de biodiesel metílico e etílico na ausência de solvente. In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Maio de 2012; Águas de Lindóia/SP.

1.2.4. Rafael Guzatto, Louidi Lauer Albornoz, Dimitrios Samios. Oxidative stability and degradative volatilization of ethyl esters biodiesel from different sources. In: 22nd International Conference on Chemical Thermodynamics and 67th Calorimetry Conference; Agosto de 2012; Armação dos Búzios/RJ.

1.2.5. Rafael Guzatto, Débora Rosa Lehen, Louidi Lauer Albornoz, Diego Defferrari, Dimitrios Samios. Solvent-free biodiesel epoxidation. In: 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry; Agosto de 2012; Foz do Iguaçu/PR.

1.2.6. Rafael Guzatto, Louidi Lauer Albornoz, Dimitrios Samios. Utilização de ésteres hidrogenados derivados do óleo de soja para melhoria da estabilidade à oxidação do biodiesel

com monitoramento do fluxo a baixas temperaturas In: 6º Simpósio Nacional de Biocombustíveis; Abril de 2013; Canoas/RS.

2. Demais publicações no período

2.1. Artigos publicados em revistas indexadas no ISI (Information Sciences Institute)

2.1.1. Ricardo K. Donato, Leandro Luza, Renato F. da Silva, Celso C. Moro, Rafael Guzatto, Dimitrios Samios, Libor Matějka, Bojan Dimzoski, Sandro C. Amico, Henri S. Schrekker. The role of oleate-functionalized layered double hydroxide in the melt compounding of polypropylene nanocomposites. *Materials Science and Engineering: C*, Volume 32, Issue 8, December 2012, Pages 2396-2403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2012.07.013>

2.1.2. Marcela Sander, Aline Nicolau, Rafael Guzatto, Dimitrios Samios. Plasticiser effect of oleic acid polyester on polyethylene and polypropylene. *Polymer Testing*, Volume 31, Issue 8, December 2012, Pages 1077-1082. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.08.006>

2.1.3. Juciana Clarice Cazarolli, Rafael Guzatto, Dimitrios Samios, Maria do Carmo Ruaro Peralba, Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti, Fátima Menezes. Susceptibility of linseed, soybean, and olive biodiesel to growth of the deteriorogenic fungus *Pseudallescheria boydii*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Available online 12 December 2013, In Press, Corrected Proof. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.09.025>

2.1.4. Miriam B. da Roza, Aline Nicolau, Rafael Guzatto, Luiz M. Angeloni, Dimitrios Samios. Polyesters produced by the reaction of epoxidized biodiesel with phthalic anhydride using biodiesel as a green solvent. *Materials Science and Engineering C*, Submetido 2014.

2.2. Trabalhos apresentados em congressos

2.2.1. Rafael Guzatto, Dimitrios Samios. Otimização da reação de transesterificação através da avaliação da conversão obtida por espectroscopia de ¹H-RMN. In: 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel; Outubro de 2010; Belo Horizonte/MG.

2.2.2. Rafael Guzatto. Projeto de planta piloto para produção de biodiesel via processo em duas etapas. In: Conselho em Revista – Revista do CREA-RS, p. 33-33; Dezembro de 2010; Porto Alegre/RS.

- 2.2.3. Rafael Guzatto, Tiago Luís de Martini, Dimitrios Samios. Projeto de planta piloto para produção de biodiesel via processo de transesterificação em duas etapas (TDSP). In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Maio de 2011; Florianópolis/SC.
- 2.2.4. Rafael Guzatto, Louidi Lauer Albornoz, Harold Ospina Patino, Pedro Alberto Selbach, Dimitrios Samios. Degomagem de óleo de farelo de arroz para produção de biodiesel. In: 5º Simpósio Nacional de Biocombustíveis; Março de 2012; Canoas/RS.
- 2.2.5. Miriam Becker da Roza, Aline Nicolau, Rafael Guzatto, Dimitrios Samios. Caracterização térmica e mecânica de polímeros produzidos a partir de biodiesel do óleo de soja utilizando biodiesel como solvente. In: 5º Simpósio Nacional de Biocombustíveis; Março de 2012; Canoas/RS.
- 2.2.6. Juciana Clarice Cazarolli, Patrícia Giovanella, Rafael Guzatto, Dimitrios Samios, Maria do Carmo Ruaro Peralba, Eduardo H. S. Cavalcanti, Fátima Menezes Bento. Seleção de fase aquosa para crescimento fúngico em biodiesel de soja. In: 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel; Abril de 2012; Salvador/BA.
- 2.2.7. Rochele Albuquerque da Silva, Rafael Guzatto, Dimitrios Samios. Sistema de instrumentação para otimização da produção de biodiesel (TDSP) em planta piloto. In: 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel; Abril de 2012; Salvador/BA.
- 2.2.8. Rafael Guzatto, Dimitrios Samios. Planta piloto para produção de biodiesel via metodologia TDSP. In: 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente; Abril de 2012; Bento Gonçalves/RS.
- 2.2.9. Danielle Costa de Moraes, Rafael Guzatto, Rochele Albuquerque da Silva,. Study for obtaining high-purity fatty esters from biodiesel feedstock. In: 22nd International Conference on Chemical Thermodynamics and 67th Calorimetry Conference; Agosto de 2012; Armação dos Búzios/RJ.
- 2.2.10. Dimitrios Samios, Irene Maria Fonseca Strauch, Fabio Souto de Azevedo, Martha Fogliato Santos Lima Richter, Rafael Guzatto. Dynamics and thermodynamics of deformed semicrystalline polymers: An experimental and theoretical approach. In: 22nd International Conference on Chemical Thermodynamics and 67th Calorimetry Conference; Agosto de 2012; Armação dos Búzios/RJ.

2.2.11. Juciana Clarice Cazarolli, Caroline Meyer, Rafael Guzatto, Dimitrios Samios, Maria do Carmo Ruaro Peralba, Fátima Menezes Bento. Crescimento do fungo *Paecilomyces Variosus* em biodiesel produzido a partir de oliva, soja e linhaça. In: XIII Encontro Nacional de Microbiologia Ambiental; Outubro de 2012; Santos/SP.

2.2.12. Rochele Albuquerque da Silva, Rafael Guzatto, Dimitrios Samios. Análise da conversão de óleo de fritura em biodiesel, utilizando a reação de transesterificação com catálise básica. In: 7º Congresso Internacional de Bioenergia; Outubro de 2012; São Paulo/SP.

2.2.13. Rochele Albuquerque da Silva, Rafael Guzatto, Dimitrios Samios. Otimização de parâmetros químicos para instrumentação de planta piloto de produção de biodiesel. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; Novembro de 2012; Joinville/SC.

2.2.14. Aline Celuppi Wegner, Kauana Silveira Mello, Rafael Guzatto, Dimitrios Samios, Maria do Carmo Ruaro Peralba. Obtenção de biodiesel pelo método *Transesterification Double Step Process* (TDSP) usando mistura de metanol/etanol. In: 53º Congresso Brasileiro de Química; Outubro de 2013; Rio de Janeiro/RJ.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. ESTADO DA ARTE.....	3
2.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.2. BIODIESEL	4
2.2.1. Aspectos Históricos.....	6
2.2.2. Processos de Transesterificação	7
2.2.3. Especificação do Biodiesel como Combustível	11
2.2.4. Estabilidade à Oxidação e Fluxo a Baixas Temperaturas	16
2.3. EPOXIDAÇÃO.....	21
2.3.1. Processos de Epoxidação	23
2.3.2. Lubricidade e Propriedades Dielétricas.....	25
2.4. JUSTIFICATIVAS.....	29
2.5. OBJETIVOS.....	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	32
3.2. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	33
3.2.1. Síntese do Biodiesel Etílico.....	33
3.2.2. Epoxidação do Biodiesel sem Solventes Orgânicos	34
3.2.3. Caracterização dos Materiais Produzidos	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. SÍNTESE DO BIODIESEL ETÍLICO	37
4.2. PROPRIEDADES DO BIODIESEL.....	47
4.2.1. Estabilidade à Oxidação e Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	49
4.2.2. Avaliação de Blendas de Biodiesel com Diesel	54
4.2.3. Propriedades Térmicas do Biodiesel	61
4.3. EPOXIDAÇÃO.....	65
4.3.1. Lubricidade e Propriedades Dielétricas.....	72
5. CONCLUSÕES.....	76
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
7. ANEXOS.....	84
7.1. DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA.....	85
7.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	88
7.3. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Mecanismo da catálise básica.	8
Figura 2.2: Mecanismo da catálise ácida.	9
Figura 2.3: Efeito sinérgico provocado pela hidrogenação sobre a estabilidade à oxidação e fluidez a baixas temperaturas.	20
Figura 2.4: Mecanismos de formação do ácido per fórmico.	24
Figura 2.5: Mecanismo de epoxidação de olefinas.	24
Figura 2.6: Mecanismo da reação de hidroxilação.	25
Figura 2.7: Representação da impedância complexa via circuitos reativo (a) e bloqueador (b) simplificados, com as respectivas impedâncias real (Z_r) e imaginária (Z_j).	27
Figura 2.8: Gráficos típicos de impedância complexa. Linhas tracejadas: sistema bloqueador. Linhas contínuas: sistema reativo. Diagrama de Nyquist (a), diagrama de Bode segundo magnitude da impedância (b) e ângulo de fase (c) e diagrama de Bode corrigido pela resistência do eletrólito segundo magnitude da impedância (d) e ângulo de fase (e).	28
Figura 4.1: Espectro de ^1H -RMN do óleo residual de frituras.	38
Figura 4.2: Espectro de ^1H -RMN do óleo residual parcialmente convertido em biodiesel.	39
Figura 4.3: Espectro de ^1H -RMN do óleo residual com a maior conversão em biodiesel.	40
Figura 4.4: Espectro de ^{13}C -RMN do biodiesel etílico do óleo residual de frituras.	45
Figura 4.5: Espectro de Infravermelho do óleo residual de frituras e do biodiesel etílico.	46
Figura 4.6: Estabilidade à oxidação das blendas de biodiesel de óleo de soja comercial (SoCo), óleo de soja sem aditivos (SoSA) e óleo residual de frituras (SoFr) com biodiesel de gordura vegetal hidrogenada (GVH).	50
Figura 4.7: Ponto de entupimento de filtro a frio das blendas de biodiesel de óleo de soja comercial (SoCo), óleo de soja sem aditivos (SoSA) e óleo residual de frituras (SoFr) com biodiesel de gordura vegetal hidrogenada (GVH).	51
Figura 4.8: Principais ésteres que compõem as amostras estudadas.	53
Figura 4.9: Efeito do teor de biodiesel etílico de óleo residual sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado.	59
Figura 4.10: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel etílico obtido a partir de óleo residual de frituras.	61
Figura 4.11: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão e cristalização dos ésteres que compõem o biodiesel etílico obtido a partir de óleo residual de frituras.	63
Figura 4.12: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel etílico parcialmente epoxidado.	66
Figura 4.13: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel etílico epoxidado.	67
Figura 4.14: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel etílico epoxidado, com presença de hidroxilação.	68
Figura 4.15: Espectro de Infravermelho do biodiesel etílico e dos produtos obtidos através da reação de epoxidação.	71
Figura 4.16: Diagrama de Nyquist (parte superior) e Bode (parte inferior) corrigidos pela resistência do eletrólito, utilizados para determinação da resistividade das amostras.	73
Figura 7.1: Efeito do teor de biodiesel etílico de gordura vegetal hidrogenada sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado.	85
Figura 7.2: Efeito do teor de biodiesel etílico de óleo de soja comercial sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado.	85
Figura 7.3: Efeito do teor de biodiesel etílico de óleo soja sem aditivos sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado.	86

Figura 7.4: Efeito do teor de biodiesel metílico de óleo residual sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado.....	86
Figura 7.5: Efeito do teor de biodiesel metílico de gordura vegetal hidrogenada sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado.	87
Figura 7.6: Efeito do teor de biodiesel metílico de óleo de soja comercial sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado. ...	87
Figura 7.7: Efeito do teor de biodiesel metílico de óleo soja sem aditivos sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado. ...	88
Figura 7.8: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel etílico obtido a partir de óleo de farelo de arroz.	88
Figura 7.9: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel etílico obtido a partir de banha.....	89
Figura 7.10: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel etílico obtido a partir de gordura vegetal hidrogenada.....	89
Figura 7.11: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel etílico obtido a partir de óleo de linhaça.	90
Figura 7.12: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel etílico obtido a partir de óleo de oliva.....	90
Figura 7.13: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel etílico obtido a partir de óleo de soja.	91
Figura 7.14: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel metílico obtido a partir de óleo residual de frituras.....	91
Figura 7.15: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel metílico obtido a partir de óleo de linhaça.	92
Figura 7.16: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel metílico obtido a partir de óleo de soja.	92
Figura 7.17: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão e cristalização dos ésteres que compõem o biodiesel etílico obtido a partir de óleo de farelo de arroz.	93
Figura 7.18: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão e cristalização dos ésteres que compõem o biodiesel etílico obtido a partir de banha.....	93
Figura 7.19: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão e cristalização dos ésteres que compõem o biodiesel etílico obtido a partir de gordura vegetal hidrogenada.	94
Figura 7.20: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão e cristalização dos ésteres que compõem o biodiesel etílico obtido a partir de óleo de linhaça.	94
Figura 7.21: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão dos ésteres que compõem o biodiesel etílico obtido a partir de óleo de oliva.	95
Figura 7.22: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão dos ésteres que compõem o biodiesel etílico obtido a partir de óleo de soja.	95
Figura 7.23: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão dos ésteres que compõem o biodiesel metílico obtido a partir de óleo residual de frituras.	96
Figura 7.24: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão e cristalização dos ésteres que compõem o biodiesel metílico obtido a partir de óleo de linhaça.	96
Figura 7.25: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão dos ésteres que compõem o biodiesel metílico obtido a partir de óleo de soja.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Especificações do biodiesel de acordo com as normas norte-americanas, europeias e brasileiras.....	13
Tabela 2.2: Limites máximos de PEFf para o biodiesel para os estados brasileiros conforme os meses do ano.....	20
Tabela 2.3: Limites máximos de PEFf para os países europeus conforme o período do ano.	21
Tabela 4.1: Valores de conversão obtidos pela variação dos parâmetros reacionais.	42
Tabela 4.2: Resultados das análises físico-químicas do biodiesel etílico derivado do óleo residual de frituras.	48
Tabela 4.3: Composição em ácidos graxos e número médio de duplas ligações por cadeia para cada tipo de biodiesel obtido a partir das amostras e calculado por ¹ H RMN.	52
Tabela 4.4: Limites máximos de PEFf para o diesel e suas blends com biodiesel para os estados brasileiros conforme os meses do ano.	55
Tabela 4.5: Estabilidade à oxidação e ponto de entupimento de filtro a frio das blends de diesel e biodiesel metílico.	56
Tabela 4.6: Estabilidade à oxidação e ponto de entupimento de filtro a frio das blends de diesel e biodiesel etílico.	57
Tabela 4.7: Especificação ANP para destilação atmosférica de óleo diesel de uso rodoviário.	59
Tabela 4.8: Temperaturas de início e máximo de degradação determinadas a partir dos termogramas (TGA/DTG).....	62
Tabela 4.9: Entalpias de fusão ($\Delta H+$) e cristalização ($\Delta H-$) e suas respectivas temperaturas.	64
Tabela 4.10: Pontos de fusão ($^{\circ}\text{C}$) dos ácidos graxos, ésteres metílicos e etílicos.	65
Tabela 4.11: Características dos produtos da reação de epoxidação do biodiesel de óleo residual de frituras de acordo com os parâmetros reacionais empregados.	69
Tabela 4.12: Diâmetro médio de desgaste (WSD) para diferentes composições dos produtos da reação de epoxidação.....	72
Tabela 4.13: Resistividade (ρ) para diferentes composições dos produtos da reação de epoxidação.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS

$^1\text{H-RMN}$	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
AAM	<i>Alliance of Automobile Manufacturers</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACEA	<i>European Automobile Manufacturers Association – Association des Constructeurs Européens d'Automobiles</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APE/BAPE	<i>Allylic/Bis-Allylic Position Equivalents</i>
Ar	Óleo de Farelo de Arroz
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Ba	Banha
BD	Biodiesel
CECOM	Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos
C_{EE}	Conversão em Ésteres Etílicos
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial – <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTG	<i>Differential thermogravimetry</i>
EEE	Ésteres Etílicos Epoxidados
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EMA	<i>Truck and Engine Manufacturers Association</i>
EN ISO	<i>European Standards / International Organization for Standardization</i>
Et	Biodiesel Etílico
GC	Cromatografia a Gás – <i>Gas Chromatography</i>
GVH	Gordura Vegetal Hidrogenada
HFRR	Sonda de Movimento Alternado sob Alta Frequência – <i>High Frequency Reciprocating Rig</i>
HPLC	Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência – <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IV	Espectroscopia na Região do Infravermelho
JAMA	<i>Japan Automobile Manufacturers Association</i>
Li	Óleo de Linhaça
LINDIM	Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular
Me	Biodiesel Metílico
ND_f	Número Médio de Duplas Ligações Final
ND_i	Número Médio de Duplas Ligações Inicial

OGRs	Óleos e Gorduras Residuais
OI	Óleo de Oliva
OIT	Tempo de Indução Oxidativa – <i>Oxidative Induction Time</i>
OSI	<i>Oil Stability Index</i>
PEFF	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
PV	Índice de Peróxidos – <i>Peroxide Value</i>
P-DSC	<i>Pressurized Differential Scanning Calorimetry</i>
RANP	Resolução ANP
RSSOT	<i>Rapid Small Scale Oxidation Test</i>
So	Óleo de Soja
SoCo	Óleo de Soja Comercial
SoFr	Óleo Residual de Frituras
SoSA	Óleo de Soja Sem Aditivos
TGA	Análise Termogravimétrica – <i>Thermogravimetric Analysis</i>
TDSP	<i>Transesterification Double Step Process</i>
WCO	<i>Waste Cooking Oil</i>
WSD	Diâmetro Médio da Escara de Desgaste – <i>Wear Scar Diameter</i>

RESUMO

O presente trabalho trata da produção de biodiesel etílico a partir de óleos e gorduras residuais (OGRs) através de alterações na metodologia TDSP (*Transesterification Double Step Process*), determinando as condições otimizadas de transesterificação em termos de tempo, temperatura e razão molar álcool:óleo:catalisador para ambas etapas de reação. O biodiesel etílico teve suas propriedades físico-químicas avaliadas segundo parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), com foco nas propriedades de fluxo a frio e estabilidade à oxidação. Ambas propriedades também foram avaliadas em misturas entre diferentes tipos de biodiesel e em blendas com diesel petroquímico. Adicionalmente à caracterização de propriedades, o biodiesel foi utilizado como matéria-prima em reações de epoxidação realizadas em sistemas sem solvente. Fez-se uso da Espectroscopia na Região do Infravermelho e de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio para caracterizar química e estruturalmente o material de partida (OGRs), o biodiesel etílico e os ésteres etílicos epoxidados. A análise dos produtos por espectroscopia indicou alta conversão e rendimento na obtenção de ésteres etílicos a partir de OGRs. O processo TDSP etílico apresentou fácil e clara separação de fases e biodiesel de alta pureza. As análises físico-químicas segundo as especificações da ANP comprovaram a eficácia da reação e do processo de purificação pós-síntese. A avaliação das propriedades de estabilidade à oxidação e de fluxo a baixas temperaturas indicou que a utilização de ésteres parcialmente hidrogenados pode contribuir para a melhoria da resistência do biodiesel frente a processos e ambientes oxidativos sem que ocorram grandes prejuízos à fluidez a baixas temperaturas. A avaliação das blendas de diesel petroquímico com biodiesel evidencia a necessidade de desenvolvimento de metodologia capaz de determinar com eficácia, acuracidade e confiabilidade a estabilidade à oxidação das misturas de combustíveis aplicáveis em motores ciclo Diesel. Os estudos de epoxidação do biodiesel etílico indicam a possibilidade de aplicação do método proposto em substituição ao atualmente utilizado, pois os ésteres etílicos epoxidados atendem às condições de conversão e seletividade necessárias. O processo proposto elimina a utilização de solventes orgânicos, proporcionando uma economia de tempo de reação e etapas de purificação posteriores, além de ser menos agressivo ao meio ambiente.

ABSTRACT

In this work, ethylic biodiesel was produced through changes in TDSP methodology (Transesterification Double Step Process), settling the optimal transesterification conditions – time, temperature and alcohol:oil:catalyst molar ratio – for both reaction steps, aiming the obtaining of biodiesel from waste cooking oil (WCO) and ethanol. The ethylic biodiesel had its physicochemical properties evaluated according to standards established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), with a primary focus on cold flow properties and oxidation stability. These properties were also evaluated in mixtures with different types of biodiesel and blends with petrochemical diesel. Biodiesel was also used as feedstock in epoxidation reactions carried out in a solvent-free media. Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopy were used in order to characterize chemically and structurally the starting material (WCO), the ethylic biodiesel and the epoxidized ethyl esters. The spectroscopic analysis of the products indicated high conversion and yields of ethyl esters from WCO. The ethylic TDSP process presented easy and clear phase separation and high purity biodiesel. The physicochemical analyses according to the ANP specifications testified the effectiveness of the reaction as well as the post-synthesis purification process. The evaluation of oxidative stability and cold flow properties indicated that the use of partially hydrogenated esters may contribute to improve biodiesel resistance against oxidative processes and environments, without major losses occurring to the flow properties at low temperatures. Evaluation of blends of petrochemical diesel with biodiesel evidences the need for development of a methodology able to determine with effectiveness, accuracy and reliability the oxidation stability of all types of fuels applied in Diesel engines. The study of epoxidation of ethylic biodiesel indicates the possibility of applying the proposed method to replace the currently used, because the epoxidized ethyl esters meet the conditions of conversion and selectivity necessary. The proposed methodology eliminates the use of organic solvents, providing a time saving for the reaction and subsequent purification steps, being also less aggressive to the environment.

1. INTRODUÇÃO

O emprego de recursos renováveis em substituição aos derivados petroquímicos comumente utilizados na geração de energia (gás natural, gasolina, querosene, diesel) e na produção de uma variada gama de materiais de terceira geração (plásticos, lubrificantes, solventes) vem destacando-se nas últimas décadas¹⁻⁵. A presença cada vez mais acentuada destes produtos no mercado atual é explicada pelo fato de seus custos de produção tornarem-se cada vez menos díspares em comparação ao dos derivados petrolíferos, resultado das recentes altas nos preços do petróleo, alavancadas pelas especulações referentes à diminuição de suas reservas^{1,6}, juntamente com o apelo popular pelo desenvolvimento e utilização de materiais menos agressivos ao meio ambiente^{7,8}. Dentre a extensa diversidade de recursos renováveis derivados de biomassa que vêm sendo utilizados como matérias-primas na síntese dos mais diversos compostos e na ampliação da matriz energética, gorduras e óleos vegetais correspondem a uma parcela considerável deste mercado em constante ascensão⁹⁻¹².

O biodiesel (BD) é definido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como sendo o combustível composto por alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, derivado de matérias graxas (óleos e gorduras) de origem vegetal ou animal, produzido a partir da reação de transesterificação e/ou esterificação na presença de álcoois¹³ (comumente, metanol ou etanol). Recentemente, tem atraído considerável atenção devido à grande semelhança de propriedades em comparação com o diesel petroquímico (petrodiesel), somada ao fato de o biodiesel ser proveniente de fontes renováveis, apresentar reduzidos teores de emissões, maior biodegradabilidade e menor toxicidade¹⁴⁻¹⁸. O petrodiesel é composto majoritariamente por hidrocarbonetos parafínicos (75%) e aromáticos (25%), contendo em média 12 carbonos por cadeia, número que varia essencialmente entre 10 e 16, enquanto que o biodiesel é composto por ésteres alquílicos saturados e insaturados (composição variando conforme o triglicerídeo que o origina), com número de carbonos variando entre 17 e 20. Além dos hidrocarbonetos, o petrodiesel apresenta pequenas frações de compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, enquanto que o biodiesel é isento de compostos sulfurados¹²⁻¹⁹.

Inúmeros processos têm sido desenvolvidos para obtenção do biodiesel²⁰⁻²⁴, visando a minimização dos custos de produção e maximização da qualidade e pureza do produto sintetizado, acelerando o processo de inserção deste material no mercado. A maior parte de suas características é similar às do diesel convencional, o que permite sua utilização sem que

haja necessidade de grandes modificações nos motores, configurando-o como um excelente complemento ao petrodiesel^{12,14,25}.

Embora a maior parte da atenção mundial com relação a utilização do biodiesel resida em sua aplicabilidade como combustível, este material pode ser utilizado como matéria-prima na síntese de diversos compostos como: polímeros, emulsificantes, álcoois graxos e lubrificantes²⁶⁻³⁰. Esta variada gama de aplicações do biodiesel, que transpõe sua utilização como combustível, incentiva o desenvolvimento de novas tecnologias de transesterificação de óleos e gorduras, capazes de agregar um maior valor comercial a estes produtos, o que aumenta ainda mais sua atração do ponto de vista econômico que, juntamente com as inúmeras vantagens do ponto de vista ambiental, resulta num grande potencial de utilização do biodiesel em substituição a diversos derivados do petróleo^{1,12,31-35}.

Considerando este contexto global, o Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM) e o Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos (CECOM), sob coordenação do Prof. Dr. Dimitrios Samios, tem como um de seus principais objetivos a seleção de matérias-primas de origem natural e renovável para a produção de novos materiais, realizando a síntese destes e promovendo o estudo de suas características químicas e físico-químicas. Dentre os diversos processos estudados pelo grupo volta-se a atenção ao método desenvolvido para produção de biodiesel com altas conversões e elevados rendimentos em ésteres metílicos, consistindo em um procedimento relativamente simples, a metodologia TDSP (*Transesterification Double Step Process*)³⁶. A preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos utilizando a metodologia TDSP vem sendo aplicada com sucesso em diferentes óleos vegetais e gorduras animais, sendo que os produtos obtidos foram avaliados tanto como combustíveis^{36,37}, bem como na produção de monoacilgliceróis³⁸ e de diferentes tipos de oligo e poliésteres em reações de ésteres metílicos (biodiesel) epoxidados com anidridos cíclicos³⁹⁻⁴¹, os quais tiveram diversas propriedades avaliadas⁴²⁻⁴⁴, inclusive como plastificantes em polietileno e polipropileno⁴⁵.

2. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo é apresentada a revisão da literatura abordando óleos residuais, a importância de um destino adequado a este material, sua utilização como matéria-prima na síntese de biodiesel, a avaliação das propriedades do biodiesel para sua aplicação como combustível e na síntese de outros materiais. Após a apresentação do estado da arte, seguem as justificativas para a realização deste estudo, apresentando-se a importância econômica e ambiental, e os objetivos deste trabalho.

2.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A busca por processos cada vez mais rentáveis e ambientalmente menos agressivos leva a humanidade e as corporações por ela instauradas e geridas a buscarem novas alternativas às tecnologias existentes. No início da era industrial, a preocupação residia somente em aumentar a eficiência energética do processo, o que permitiria uma maior escala de produção. Com o passar das décadas e o crescimento industrial e populacional desenfreado, a disposição dos resíduos domésticos e industriais passou a entrar em voga, principalmente pela constatação do elevado aumento dos níveis de poluição do ar e mananciais hídricos das grandes aglomerações. Naquela época, as primeiras medidas tomadas para reduzir o impacto destes resíduos consistiram na busca por formas menos agressivas de disposição dos mesmos. Na sequência histórica, a busca pela redução da geração de resíduos, o tratamento adequado dos mesmos e a substituição de matérias-primas por outras menos nocivas promoveu o desenvolvimento da preocupação ambiental ao serem estudadas inovações nos processos produtivos^{46,47}.

Um novo contexto tem surgido nos últimos anos, a reutilização destes resíduos na própria fonte geradora ou como matéria-prima em processos alternativos. Isso reduz a quantidade de resíduos a serem tratados, agrega valor comercial ao resíduo, que passará a ter aplicabilidade, e ao processo como um todo, já que um antigo rejeito passa a ser encarado como matéria-prima, aumentando a rentabilidade. Sendo este rejeito visto como matéria-prima, não mais será descartado inadequadamente no meio ambiente, pois esta nova aplicação resultará em um destino mais nobre para este material^{48,49}.

Dentre inúmeros materiais atualmente dispostos como resíduos e possuidores de considerável potencial poluente, os óleos residuais de frituras, das mais diversas fontes geradoras (residências, restaurantes, refeitórios, etc.), apresentam elevado potencial de

utilização como matéria-prima na formulação de diversos materiais, dentre os quais podem ser citados sabões, detergentes, fertilizantes, rações animais, tintas a óleo e biodiesel^{50,51}.

A utilização de óleos e gorduras residuais (OGRs) na produção de biodiesel é uma alternativa bastante promissora na busca pela redução de custos, já que os elevados preços dos óleos vegetais em comparação ao petróleo e derivados é o maior empecilho à disseminação da utilização do biodiesel como substituto do petrodiesel⁴²⁻⁴⁵. Diversos estudos têm sido realizados buscando o desenvolvimento de processos de obtenção de biodiesel a partir de OGRs^{20,22,37,50-59}, com resultados bastante promissores quanto a aplicação desta classe de óleos como matéria-prima em reações de esterificação e transesterificação. A avaliação do biodiesel obtido quase sempre leva em conta sua utilização como combustível, sendo que para este propósito, existem fortes evidências quanto à possibilidade de utilização imediata deste tipo de biocombustível concomitantemente aos derivados de óleos e gorduras virgens de origem animal e vegetal^{51,54-59}.

2.2. BIODIESEL

O biodiesel é definido pela ANP como o combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte integrante da Resolução ANP nº 14 de 11 de maio de 2012¹³. Na reação química comumente aplicada para sua obtenção, a transesterificação, o triglicerídeo é reagido na presença de um catalisador (básico, ácido, enzimático) em álcool (usualmente, metanol ou etanol), resultando em glicerol (1,2,3-propanotriol, glicerina) e ésteres alquílicos (biodiesel) correspondentes ao álcool utilizado^{12,14,25}. A esterificação, que pode ocorrer concomitantemente à transesterificação quando em condições favoráveis (principalmente de catalisador), resulta na formação de ésteres alquílicos a partir dos ácidos graxos livres presentes na matéria-prima graxa^{20,23-25}.

Triglicerídeos e ácidos graxos crus, de origem vegetal e animal, bem como óleos e gorduras residuais (OGRs), podem ser utilizados como matéria-prima para produção de biodiesel^{51,60}. A definição da matéria-prima adequada comumente leva em consideração aspectos econômicos e geográficos, sendo que as características do produto final dependem da sua origem, qualidade e composição em ácidos graxos⁶¹. Questões ambientais e sociais vêm ganhando cada vez mais força, não somente na produção do biodiesel, como na indústria em geral, o que tende a favorecer a utilização de OGRs na produção de biodiesel.

A miscibilidade do biodiesel no petrodiesel alavancou sua utilização como complemento ao combustível de origem fóssil devido à possibilidade de utilização de blends destes nos motores atualmente existentes⁶². O combustível resultante desta mistura é nomeado pelo prefixo B, seguido da porcentagem de biodiesel na mistura (*e.g.*: B20 corresponde a uma blenda com 20% de biodiesel). Esta miscibilidade reside no fato de que grande parte das características do biodiesel é similar às do diesel convencional. Sua viscosidade é próxima e, apesar de seu poder calorífico ser menor, apresenta número de cetano mais elevado^{12,25}. Outras vantagens da utilização do biodiesel^{12,31,32,63}: é proveniente de fontes renováveis, ao contrário dos derivados de petróleo (derivados de matéria fóssil); ampliação da matriz energética, reduzindo a dependência com relação ao petróleo, além de preservá-lo; possibilidade de produção em grandes indústrias e em pequenas unidades, facilitando sua distribuição e produção direta em locais isolados; ponto de fulgor mais elevado, resultando em maior segurança de manuseio, transporte e armazenamento; funciona perfeitamente em motores convencionais, necessitando apenas de pequenas adaptações e ajustes; em motores adaptados e regulados adequadamente, gera menores teores de emissão de óxidos de carbono e enxofre, hidrocarbonetos e material particulado; excelente lubrificidade, aumentando a vida útil do motor, sendo importante na restauração do poder lubrificante perdido pelo diesel com a redução de teores de enxofre; pode ser utilizado sozinho ou em mistura, sendo miscível ao diesel convencional em qualquer fração.

Apesar das diversas vantagens, a ampliação da produção e uso do biodiesel ainda enfrenta alguns problemas, como^{12,31,32,63}: preço elevado com relação ao petrodiesel, necessitando de ações governamentais, como subsídios e redução de impostos; baixa estabilidade à oxidação quando exposto ao ar e luz, comumente contornada pela adição de antioxidantes; requer atenção quanto as propriedades de fluxo a baixas temperaturas; elevação de emissões de óxidos de nitrogênio, minimizada com a regulagem adequada do motor⁶³⁻⁶⁶. Para uma efetiva consolidação do biodiesel na matriz energética brasileira deve-se buscar soluções técnicas que permitam a elevação do percentual da mistura atualmente aplicada (B5). Este limite está estagnado há anos devido a diversos problemas enfrentados na sua utilização, principalmente no que se refere à distribuição e armazenamento do biodiesel. Grande parte destes problemas está ligada à corrosão dos tanques de armazenamento, que acabam por comprometer a qualidade do combustível. Esta corrosão resulta da maior formação de borras e resíduos durante estocagem, problemas estes ligados a características inerentes ao biodiesel, como reduzida estabilidade a oxidação e alta higroscopicidade. A busca por alternativas para

contornar os problemas listados anteriormente consiste em um desafio essencial para a concretização da inserção do biodiesel na matriz energética.

2.2.1. Aspectos Históricos

A utilização de óleos vegetais e seus derivados como combustíveis é um conceito tão antigo quanto o próprio motor diesel⁶⁷. Rudolf Diesel, inventor do motor de combustão que leva seu nome, afirmou que a utilização de óleos vegetais, apesar de parecer insignificante em seu tempo, poderia se tornar tão importante quanto o petróleo e a hulha como combustíveis no futuro^{67,68}. Atualmente, óleos vegetais e derivados não apresentam a mesma importância dos derivados fósseis na utilização como combustíveis, no entanto, é notória sua crescente importância na diversificação da matriz energética, confirmando a previsão de Diesel.

Apesar das perspectivas iniciais relacionadas à possibilidade de aplicação de derivados de origem vegetal e animal, a abundância de reservas de petróleo e os baixos custos de sua extração e processamento estagnaram os estudos referentes à utilização de triglicerídeos como combustíveis. Estes estudos somente seriam retomados durante a II Guerra Mundial, devido às dificuldades encontradas no transporte de mercadorias e combustíveis. Países como Brasil, Índia e China investiram consideravelmente em estudos relacionados a este tema⁶⁸. Com o final da guerra, o acesso mundial ao petróleo e seus derivados reestabeleceu-se, freando mais uma vez o desenvolvimento de metodologias para aplicação de derivados de óleos e gorduras como combustíveis, fato este acrescido pela descoberta de inúmeros e substanciosos poços de petróleo em todo mundo, especialmente no Golfo Pérsico.

Uma nova crise do petróleo no final dos anos 70 reacendeu as discussões em torno da utilização de triglicerídeos como combustíveis. Nesta época, diversos estudos relatavam as dificuldades encontradas quando do uso direto de óleos como combustíveis. Devido à sua alta viscosidade cinemática (aproximadamente 10 vezes maior que a do diesel), os óleos apresentavam uma atomização ineficaz na câmara de combustão, resultando em depósitos e outros problemas operacionais⁶⁸. A maior parte destes problemas era atribuída à presença do glicerol, que, segundo argumentos, deveria ser removido por não apresentar valor como combustível quando da aplicação em motores ciclo Diesel⁶⁹. Quatro possibilidades técnicas foram investigadas na tentativa de solucionar esta questão⁷⁰: transesterificação, pirólise, diluição e microemulsificação. Devido a diversos fatores, principalmente relacionados a questões operacionais e de custo, a transesterificação com álcoois tornou-se o processo mais

utilizado para redução da viscosidade dos óleos, visando sua utilização como combustível, levando a separação do mesmo em ésteres (posteriormente denominado biodiesel) e glicerol.

Uma patente belga publicada em 1937 descreve o processo de síntese do que pode ser considerado o primeiro biodiesel⁷¹. Nela é descrita a obtenção de ésteres etílicos do óleo de palma através da transesterificação ácida deste, com o intuito de utilização com combustível. Um trabalho relacionado descreve testes realizados em um ônibus abastecido com estes ésteres etílicos, concluindo que o desempenho do mesmo é satisfatório⁷². O artigo faz referência à redução de viscosidade alcançada com a obtenção de ésteres, ressalta a miscibilidade destes com outros combustíveis e ainda faz um estudo do número de cetano. A primeira aparição do termo biodiesel em artigos científicos refere-se a uma publicação chinesa de 1988⁷³, voltando a aparecer em 1991⁷⁴ para, desde então, tornar-se cada vez mais comum no nosso dia-a-dia.

2.2.2. Processos de Transesterificação

A reação de transesterificação de óleos e gorduras para obtenção de alquil ésteres constitui-se atualmente no método mais comum para redução da viscosidade dos triglicerídeos a um patamar próximo ao do diesel petroquímico. O álcool normalmente utilizado na reação é o metanol, resultando em reduzidos tempos de reação e maior estabilidade dos ésteres formados, embora outros álcoois de cadeia curta também sejam empregados com o mesmo intuito. Os catalisadores alcalinos levam a altas conversões em curtos tempos de reação, enquanto que os catalisadores ácidos, apesar de apresentarem uma reação mais lenta, levam a conversão completa dos triglicerídeos em ésteres⁷²⁻⁷⁴, pois neste caso a reação de esterificação dos ácidos graxos livres ocorre concomitantemente à transesterificação.

O crescimento na produção mundial de biodiesel incentiva o desenvolvimento de procedimentos mais rápidos, eficazes e com melhor relação custo-benefício que os previamente empregados^{14,20-24}. Estes novos procedimentos devem considerar a significância ambiental do biodiesel, o qual é obtido a partir de fonte renováveis e biodegradáveis, mantendo o intuito de promoção de “tecnologias verdes” para toda a cadeia produtiva e de distribuição do biodiesel, dando suporte ao desenvolvimento sustentável deste produto^{6,12,25,32}. A procura por estes métodos tem levado ao estudo da utilização de diversos óleos e gorduras como matéria-prima, diferentes tipos de álcoois, bem como uma extensa gama de catalisadores, aplicáveis em sistemas homogêneos ou heterogêneos: ácidos, bases, lipases,

argilas, resinas de troca iônica, sais e óxidos^{21,24,75}. No entanto, este desenvolvimento ainda encontra-se somente na esfera acadêmica, pois as catálises homogêneas, básica e ácida, constituem-se nos processos mais aplicados industrialmente, por atingirem altas conversões e apresentarem baixos custos. Por outro lado, os processos heterogêneos, apesar de facilitarem a separação dos produtos e sua purificação, continuam apresentando custos sensivelmente maiores que os processos homogêneos.

A catálise básica consiste na metodologia mais utilizada industrialmente para a síntese de biodiesel. Os catalisadores comumente empregados industrialmente são os alcóxidos de metais alcalinos, como os metóxidos de sódio e de potássio, considerados a evolução dos hidróxidos de sódio e potássio. A vantagem principal da utilização de alcóxidos frente aos hidróxidos está na ausência de água resultante da formação de alcóxidos a partir da mistura entre hidróxido e álcool. Os alcóxidos utilizados industrialmente são obtidos a partir da deprotonação do álcool via tratamento do mesmo com o metal alcalino diretamente, tendo como subproduto da reação gás hidrogênio ao invés de água. Alcóxidos e hidróxidos, juntamente com carbonatos, são os catalisadores básicos comumente empregados devido à eficácia, disponibilidade e baixo custo.

Como pode ser visualizado na Figura 2.1, na catálise básica via hidróxido primeiramente ocorre a formação do alcóxido, através da dissolução do catalisador no álcool. Na catálise alcalina a transesterificação ocorre de maneira mais rápida em comparação a ácida, além de apresentar menores problemas de corrosão de equipamentos.

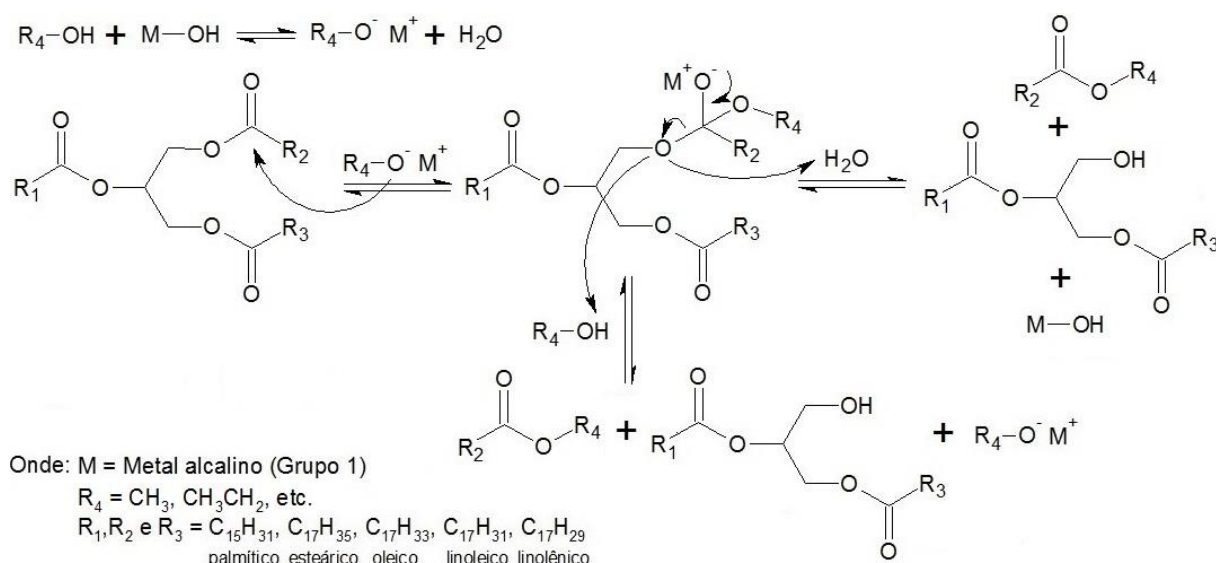


Figura 2.1: Mecanismo da catálise básica.

A razão molar álcool:óleo usualmente utilizada varia entre 1:1 e 6:1. Razões molares próximas da proporção 6:1 são as mais comuns por promoverem uma maior conversão, sendo

que com o aumento de escala dos sistemas reacionais essa proporção tende a ser reduzida, conforme ocorre industrialmente onde a proporção molar varia, normalmente, entre 3:1 e 4:1. A quantidade mássica de catalisador normalmente varia entre 0,5 e 1,0%^{14,23,76}. A temperatura reacional mais utilizada é de 60 °C, mas devido a aplicação de diferentes catalisadores, cada base apresenta seu próprio grau de conversão e, por esta razão, a temperatura pode variar de 25 a 120 °C. A principal limitação deste processo é a possibilidade de formação de sabão como subproduto devido à presença de ácidos graxos livres, os quais aumentam a viscosidade do meio e elevam os custos de separação dos produtos. Recomenda-se um tratamento antecipado de esterificação com álcool e ácido quando o teor de ácidos graxos livres na matéria-prima for superior a 2% em massa²³.

A utilização de catalisadores heterogêneos fornece reciclabilidade aos sistemas catalíticos, mas o desempenho destes normalmente é inferior às bases comumente empregadas. Neste sentido, óxidos metálicos vêm sendo testados como catalisadores básicos sólidos para a transesterificação de óleos vegetais⁷⁷⁻⁷⁹.

A catálise ácida, cujo mecanismo é apresentado na Figura 2.2, vem sendo estudada com o intuito de minimizar os custos de produção, devido às exigências quanto à pureza das matérias-primas para as reações catalisadas por bases. Este tipo de reação proporciona elevadas conversões em ésteres, mas a reação é muito lenta ou necessita de temperaturas consideravelmente altas.

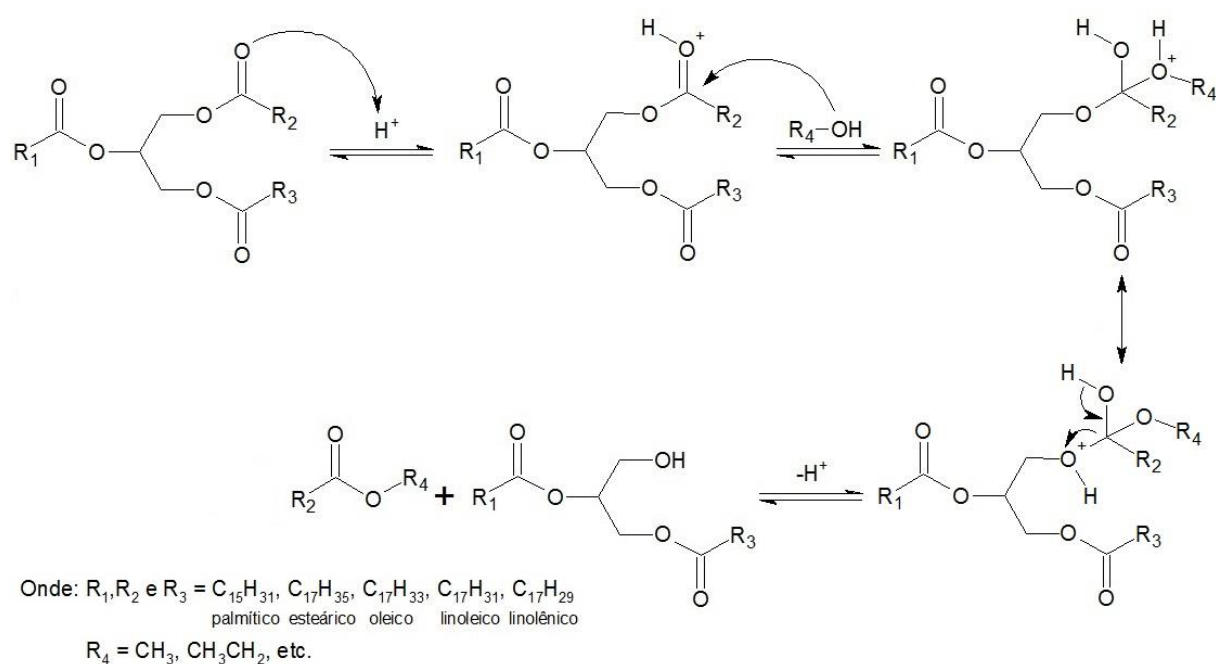


Figura 2.2: Mecanismo da catálise ácida.

Os catalisadores comumente utilizados são ácido sulfúrico, fosfórico e clorídrico, além de trifluoreto de boro e ácidos orgânicos sulfonados^{21,22,24,75,79}. O tipo de óleo, assim como o tipo de álcool, são os mesmos utilizados na reação básica, com a vantagem de que os óleos não necessitam de reduzido teor de ácidos graxos livres. A desvantagem da catálise homogênea ácida é o uso de catalisadores agressivos e a necessidade de utilização de elevados volumes de álcool para a obtenção de grandes conversões.

As proporções de catalisador normalmente são as mesmas aplicadas na catálise básica, mas há estudos de utilização de maiores quantidades objetivando menores tempos de reação^{22,54}. A catálise ácida é uma forma importante para a produção de biodiesel, sendo adequada quando a amostra de óleo possuir uma quantidade relativamente elevada de ácidos graxos livres⁸⁰, promovendo a esterificação destes ácidos graxos e a transesterificação dos óleos e gorduras.

A utilização de catalisadores ácidos heterogêneos como aluminossilicatos, zeólitas e óxidos metálicos, permite simplificar os processos de separação e purificação dos produtos, bem como a redução dos problemas de corrosão relacionados à utilização de catalisadores homogêneos⁸¹⁻⁸⁴.

Considerando que a catálise básica leva a altas conversões em curtos tempos de reação, mas para isso necessita de produtos de elevada pureza e a catálise ácida contorna a questão da pureza, mas requer tempos de reação excessivamente elevados quando em comparação com a alcalina, foi desenvolvida a metodologia TDSP^{36,37} – *Transesterification Double Step Process*. Buscando contornar estes empecilhos, a metodologia TDSP conjuga ambos processos, sendo constituída por uma primeira etapa básica, seguida de uma etapa ácida de reação. Com isso, possíveis sabões formados na catálise alcalina são esterificados quando ocorre adição do ácido e os elevados tempos registrados para a catálise ácida não são necessários, pois a maior parte das moléculas dos triglicerídeos já se encontram parcialmente convertidas em ésteres devido ao ataque realizado na primeira etapa da reação. A presença reduzida de triglicerídeos, com predominância dos intermediários mono e diglicerídeo, reduz o impedimento espacial – de suma importância para a catálise ácida, conforme pode ser visualizado na Figura 2.2 – o que explica os menores tempos de reação observados durante a catálise ácida da TDSP frente à catálise ácida clássica.

O metanol é o álcool comumente empregado nos processos de transesterificação de óleos e gorduras por promover os melhores resultados. Comparando-o com outros álcoois, requer tempos de reação inferiores, menor quantidade de catalisador e reduzida razão molar álcool:óleo^{20,23,24,85-87}. Estas vantagens resultam em redução no consumo de calor, vapor,

energia, água e eletricidade, além da necessidade de equipamentos de menores dimensões para produção das mesmas quantidades de biodiesel, o que faz com que o metanol seja o álcool aplicado industrialmente na síntese de biodiesel. No entanto, novas aplicações para o biodiesel seguem em crescimento. Juntamente à sua utilização como combustível, o biodiesel tem sido empregado na síntese de resinas, álcoois, polímeros, plastificantes, emulsificantes e lubrificantes^{26-29,39-45,88-93}. Considerando-se esta gama de aplicações, novos processos de produção de biodiesel devem ser avaliados como alternativas à sua produção com metanol.

Atualmente, o metanol é obtido principalmente a partir do gás de síntese, resultante da queima de materiais de origem fóssil, como carvão e gás natural. Devido à sua alta toxicidade, o metanol pode causar câncer e cegueira para os casos onde ocorra superexposição. Vestígios de metanol não são desejados em alimentos e outros produtos para consumo humano²³. Contrastando com este cenário, o etanol surge como uma importante alternativa por ser produzido majoritariamente a partir de biomassa e ser facilmente metabolizado pelos seres humanos, além de, para o caso do biodiesel, resultar na obtenção de ésteres de ácidos graxos relativamente estáveis quando em comparação com outros álcoois alternativos ao metanol. Além disso, a produção de biodiesel com etanol requer tempos de reação mais curtos e menores quantidades de álcool e catalisador quando comparado com outras alternativas de maior massa molecular, como propanol e butanol^{14,23,24}. O primeiro biodiesel produzido que se tem registro foi obtido a partir de óleo de palma e etanol, conforme descrito em uma patente de Chavanne⁷¹. Desde aquela época, diferentes procedimentos vêm sendo desenvolvidos para a obtenção de biodiesel de ésteres etílicos de ácidos graxos. Considerando-se a evolução e surgimento de novas aplicações para o biodiesel além de sua utilização como combustível, os ésteres etílicos apresentam-se como mais apropriados que os ésteres metílicos de ácidos graxos.

2.2.3. Especificação do Biodiesel como Combustível

O alto custo dos óleos vegetais frente às matérias primas de fonte fóssil consiste em um dos principais empecilhos à difusão da utilização do biodiesel, pois esse custo acaba refletindo no preço final do biodiesel. Considerando-se questões ambientais e de segurança energética, medidas governamentais em todo mundo têm sido aplicadas para incentivar a produção e uso do biodiesel, com o intuito de contornar as desvantagens econômicas do biodiesel frente ao diesel derivado do petróleo. Em diversos países europeus, o biodiesel não carrega a mesma quantidade de taxas aplicadas aos combustíveis derivados do petróleo⁹⁴, o

que o torna competitivo para adição em blendas e até para ser utilizado puro, como acontece na Alemanha. Esta mesma obrigatoriedade de adição em blendas de diesel e biodiesel ocorre no Brasil.

A discussão sobre os aspectos éticos e humanitários da competição entre o uso de óleos vegetais para fins alimentares e para produção de combustíveis vem crescendo consideravelmente com o aumento da produção do biodiesel. Inicialmente, a utilização de óleos de origem renovável apresentava-se como alternativa ao excedente de óleo produzido em alguns países⁹⁵, já que o maior interesse comercial na produção de oleaginosas encontra-se no farelo e não no óleo. No entanto, com a ascensão da utilização de derivados destes óleos como combustíveis, determinados grupos da população e organizações humanitárias passaram a contrapor-se à utilização deste material de valor nutritivo e utilizado como alimento na síntese de combustíveis^{12,31,32}. Neste contexto, a busca por fontes alternativas de triglicérides apresenta-se como de suma importância para suprir a demanda cada vez maior de combustíveis gerados a partir de fontes renováveis. A extração de óleo de algas⁹⁶⁻⁹⁸ e a utilização de óleos e gorduras residuais (OGRs)^{54,55,99} apresentam-se como as principais alternativas. A utilização de OGRs como matéria-prima resultaria em menores custos de produção, pois seu custo de aquisição pode ser considerado praticamente nulo por corresponder somente à coleta do material. Soma-se a isso o fato de ser proporcionada uma solução economicamente viável a um resíduo que requer dispendioso tratamento para ser descartado e possuidor de um considerável potencial poluidor.

A aplicabilidade do biodiesel em motores de ciclo Diesel, onde a ignição ocorre por compressão da mistura ar/combustível, deve-se ao fato de suas cadeias serem semelhantes às do derivado petroquímico, longas e sem ramificações, ao contrário do que observa-se no caso da gasolina, composta por cadeias relativamente curtas e ramificadas. Portanto, o biodiesel não apresentaria rendimento satisfatório se aplicado em motores de ignição por faísca (ciclo Otto), onde o etanol vem sendo utilizado com relativo sucesso como alternativa à gasolina. As características que determinam a aplicação satisfatória de determinado tipo de combustível em cada um dos motores acima listados são medidas em duas escalas, a octanagem, para motores de ciclo Otto, e o número de cetano, para motores de ciclo Diesel. Compostos que apresentem altos valores de octanagem tendem a possuir baixo número de cetano e vice-versa. Por apresentar uma estrutura semelhante a dos alcanos que compõem o petrodiesel (cadeias longas e lineares), o biodiesel apresenta número de cetano similar a este¹⁰⁰. O número de cetano aumenta com o aumento do comprimento da cadeia¹⁰¹, mas a presença de ligações duplas reduz este valor, sendo que caso haja presença de insaturações, é desejável que estas se

encontrem próximas aos finais da cadeia, o que evitaria a quebra da cadeia do éster em sua metade, gerando dois compostos de cadeias curtas, os quais resultariam em uma redução considerável do número de cetano¹⁰². A presença de resíduos de glicerol, livre ou ligado a outros compostos (mono, di e triglicerídeos), também resulta em considerável redução do número de cetano¹⁰², além de causar a formação de depósitos na câmara de combustão^{68,69}.

A Tabela 2.1 apresenta as análises realizadas para caracterização físico-química do biodiesel, com suas respectivas normas ASTM (Estados Unidos), EN ISO (União Europeia) e ABNT (Brasil). A concordância do biodiesel com os limites estipulados faz-se necessária para que o mesmo apresente aplicabilidade comercial e possa ser utilizado como combustível.

Tabela 2.1: Especificações do biodiesel de acordo com as normas norte-americanas, europeias e brasileiras.

Propriedade	Unidade	ASTM D 6751		EN 14214		ABNT NBR (ANP 14/2012)	
		Método	Limite	Método	Limite	Método	Limite
Aspecto	-	Visual	LII	Visual	LII	Visual	LII
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	-	-	EN ISO 3675	860-900	NBR 14065	850-900
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	ASTM D 445	1,9-6,0	EN ISO 3104	3,5-5,0	NBR 10441	3,0-6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	ASTM D 6304	500	EN ISO 12937	500	-	-
Ponto de fulgor, mín.	°C	ASTM D 93	130	EN ISO 3679	101	NBR 14598	100
Enxofre total, máx.	mg/kg	ASTM D 5453	15	EN ISO 20884	10	NBR 15867	10
Sódio, máx.	mg/kg	-	-	EN 14108	5,0 (Na+K)	NBR 15556	5,0 (Na+K)
Potássio, máx.	mg/kg	-	-	EN 14109	5,0 (Na+K)	NBR 15556	5,0 (Na+K)
Cálcio, máx.	mg/kg	-	-	EN 14538	5,0 (Ca+Mg)	NBR 15556	5,0 (Ca+Mg)
Magnésio, máx.	mg/kg	-	-	EN 14538	5,0 (Ca+Mg)	NBR 15556	5,0 (Ca+Mg)
Número de cetano, mín.	-	ASTM D 613	47	EN ISO 5165	51	-	-
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	ASTM D 6371	Anotar	EN ISO 116	Definido por país	NBR 14747	Definido por região
Ponto de névoa	°C	ASTM D 2500	Anotar	-	-	NBR 11346	Anotar
Ponto de fluidez	°C	ASTM D 5949	Anotar	ISO 3016	Anotar	NBR 11349	Anotar
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	ASTM D 664	0,50	EN 14104	0,50	NBR 14448	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	ASTM D 6584	0,020	EN 14105	0,020	NBR 15771	0,020
Glicerol total, máx.	% massa	ASTM D 6584	0,240	EN 14105	0,250	NBR 15908	0,250
Metanol e/ou etanol, máx.	% massa	-	-	EN 14110	0,20	NBR 15343	0,20
Índice de iodo, máx.	g/100g	-	-	EN 14111	120	-	-
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	ASTM D 7462	3	EN 14112	8	-	-

LII – Límpido e isento de impurezas.

Anotar – Não há limites estabelecidos, mas os parâmetros devem ser monitorados.

A análise de aspecto do biodiesel é realizada pelo método visual, avaliando-se turbidez, coloração e presença de impurezas sólidas no combustível. A massa específica determina a quantidade de combustível a ser injetada na câmara de compressão. Se seu valor não estiver dentro da faixa de ajuste da bomba dosadora, a razão ar/combustível pode ser rica em combustível, resultando em queima incompleta (gerando depósitos e aumentando a emissão de poluentes), ou pobre em combustível, causando perda de potência do motor

(aumentando o consumo de combustível). O teste é realizado através da imersão de um densímetro em proveta contendo amostra do fluido. A viscosidade cinemática determina a resistência ao escoamento Newtoniano imposta pelo fluido. A viscosidade afeta a atomização do combustível e suas características lubrificantes, sendo um dos primeiros parâmetros a serem ajustados na busca por combustíveis alternativos^{68,69}. Viscosidade reduzida acarreta em desgaste precoce nos elementos do sistema de injeção que requerem lubrificação e queda na capacidade de pressurização do combustível pelo sistema de injeção, comprometendo a combustão. Viscosidade acima dos valores especificados resulta em sobrecarga do sistema de injeção, danos nos bicos injetores e pulverização incorreta do combustível na câmara de combustão. O teste é realizado fazendo-se escoar, devido a ação da gravidade, uma quantidade controlada de amostra através do capilar de um viscosímetro. Quanto maior for o tempo necessário ao escoamento, mais viscoso é o produto.

O teor de água deve ser controlado, pois sua presença facilita o aparecimento de sedimentos que danificam o sistema de filtragem e injeção, provocando desgaste prematuro e resultando, também, em combustão imperfeita. A presença de água facilita o surgimento de sedimentos, como ferrugem e borras, e também permite o aparecimento de bactérias, que vivem no meio aquoso, e se alimentam do combustível, acelerando sua degradação. A água surge em função de depósitos mal vedados, condensação interna, presença de água oriunda de lavagens de tanques, dentre outros. Sua eliminação dos depósitos pode ser feita com certa facilidade, desde que haja uma sistemática rigorosa de instalação de depósitos com inclinação correta, boa vedação e drenagem periódica. Para baixos teores de umidade, utiliza-se o método de titulação de Karl Fischer, onde o reagente adicionado é rapidamente consumido em meio aquoso, podendo o ponto final ser detectado potenciometrica ou visualmente. Para teores mais elevados de água, centrifuga-se a amostra em mistura com solvente orgânico. No final, lê-se a camada de água e sedimentos presentes na parte inferior do tubo e a seguir calcula-se a percentagem de água e sedimentos em relação à amostra tomada.

O ponto de fulgor corresponde a menor temperatura na qual o produto gera quantidade de vapores que se inflamam quando se dá a aplicação de uma chama em condições controladas. O ponto de fulgor não tem interferência direta no funcionamento dos motores, no entanto, relaciona-se com a inflamabilidade do combustível e indica quais tipos de cuidados devem ser tomados durante seu manuseio, transporte e armazenamento. Ésteres de alta pureza apresentam elevados pontos de fulgor, o que garante a ausência de álcool residual e aumenta a segurança na sua utilização, transporte e armazenamento^{12,25}, tanto que a ANP especifica que quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C fica dispensada a

análise de teor álcool¹³. O teste consiste em aplicar uma chama padrão em uma amostra em vaso fechado, submetido a aquecimento controlado, até que os vapores gerados se inflamem.

O teor de enxofre é determinado para estimar a quantidade de óxidos de enxofre (SO_x) que possam ser emitidos durante a combustão. Não constitui um problema significativo na especificação do biodiesel, já que seus valores são muito menores que os encontrados no petrodiesel³². A presença de metais (sódio, potássio, cálcio e magnésio) pode ocorrer em duas formas, como sólidos abrasivos ou como sabões metálicos solubilizados. Sólidos abrasivos aceleram o desgaste do sistema de injeção, bomba de combustível, pistão e anel, além de gerarem depósitos na câmara de combustão. Sabões têm pouco efeito referente ao desgaste, mas contribuem para o entupimento dos filtros e formação de depósitos no motor. Altos níveis destes compostos também podem ser coletados em dispositivos de remoção de partículas no escapamento, pois geralmente não são removidos durante a regeneração passiva ou ativa, criando uma maior pressão de retorno e reduzindo o tempo de serviço.

O número de cetano está relacionado a inflamabilidade do combustível durante as condições de arranque a frio. Combustíveis com baixos valores de número de cetano apresentam atraso no tempo de ignição – tempo entre a injeção do combustível e o início da combustão – resultando em combustão brusca da mistura ar/combustível, que pode provocar ruídos. Para valores elevados de número de cetano, tem-se uma rápida ignição do combustível, o que reduz os teores de emissões e aumenta a eficiência do motor.

As propriedades de fluxo a baixas temperaturas (ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de névoa e ponto de fluidez) determinam a faixa de temperatura em que o combustível pode ser utilizado sem congelar ou gerar depósitos devido à solidificação, consistindo em um dos principais problemas associados à utilização do biodiesel em regiões de clima frio. O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a turvar, e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido deixa de escoar livremente. Tanto o ponto de fluidez quanto o ponto de névoa do biodiesel variam segundo as matérias-primas (triglicerídeo e álcool) que lhe deram origem. São fatores determinantes para a viabilidade técnica e comercial do biodiesel, porque correspondem à temperatura onde ocorre a cristalização do óleo, o que influencia negativamente o funcionamento do motor e do filtro de combustível, principalmente se acionado a baixas temperaturas. Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível é armazenado e utilizado.

A análise do índice de acidez visa prevenir corrosão e oxidação de tanques de armazenamento e componentes do motor devido a presença de ácidos graxos livres e resíduos

de catalisadores ou outros compostos utilizados durante a síntese e purificação do biodiesel. As análises de glicerol livre e total medem a pureza do biodiesel, com o objetivo de prevenir a formação de depósitos no motor devido a queima incompleta de compostos indesejados (glicerol, mono, di e triglicerídeos). Resíduos de álcoois (metanol ou etanol) podem acelerar processos corrosivos da câmara de combustão, pois a mesma não é projetada para realizar a queima desta classe de materiais, os quais apresentam características bastante díspares quando comparados ao petrodiesel e biodiesel.

O índice de iodo foi o parâmetro inicialmente adotado por órgãos reguladores na tentativa de determinar e controlar a estabilidade do biodiesel. O método acabou demonstrando-se incompleto por relacionar-se somente com o número de insaturações presentes nas moléculas, sem considerar outras condições relevantes para a oxidação e degradação do combustível¹⁰³. Na tentativa de contornar estas adversidades, diversas metodologias vêm sendo propostas na tentativa de melhor avaliar a estabilidade do biodiesel frente à oxidação. A mais utilizada mundialmente no momento, constante inclusive na norma brasileira da ANP¹³, consiste na avaliação da estabilidade à oxidação através da aplicação de alta temperatura (110 °C) e fluxo de ar sobre o biodiesel, com os produtos de degradação sendo arrastados e direcionados a uma célula com água destilada em que a condutividade é monitorada continuamente. A elevação da condutividade determina o período de indução do processo de degradação do combustível. Este teste é conhecido como Rancimat[®] ou OSI (*Oil Stability Index*)¹⁰⁴. Aditivos antioxidantes destinados a proteger as duplas ligações e retardar a degradação tendem a melhorar significativamente a estabilidade oxidativa do biodiesel^{105,106}.

2.2.4. Estabilidade à Oxidação e Fluxo a Baixas Temperaturas

A estabilidade do biodiesel frente a ambientes e processos oxidativos consiste em um dos principais problemas relacionados à disseminação de sua aplicação, travando, inclusive, a possibilidade de o Brasil exportar este material para outros países¹⁰⁷. Esse fato deve-se, em suma, a duas características intrínsecas aos ésteres que compõem o biodiesel: presença de oxigênios e duplas ligações na molécula dos ésteres que o compõe¹⁰³.

A adição de compostos antioxidantes sintéticos consiste na principal maneira encontrada para elevar a estabilidade do biodiesel frente à oxidação. No entanto, a modificação dos tipos e teores de ácidos graxos que compõem o biodiesel vem atraindo atenção como processo alternativo para contornar este viés^{103,107}. Técnicas de destilação fracionada e cristalização apresentaram ótimos resultados na separação entre ésteres saturados

e insaturados¹⁰³. Formulações com elevados teores de ésteres saturados e reduzidos teores ou ausência de ésteres poli-insaturados aumentaram drasticamente a estabilidade à oxidação. No entanto, o biodiesel com este tipo de composição apresenta problemas quanto às propriedades de fluxo a frio, já que os ésteres saturados tendem a solidificar em temperaturas mais elevadas que os insaturados. Isso gera problemas para a utilização do biodiesel em regiões de clima frio¹⁰³. A hidrogenação parcial destes ésteres surge como uma técnica promissora para contornar ambos os casos, pois quando controlada, tende a transformar os compostos poli-insaturados em monoinsaturados e saturados, mantendo um teor de insaturações considerável, necessário para garantir as propriedades de fluxo a baixas temperaturas sem a adição de anticongelantes.

Inicialmente, os órgãos reguladores da qualidade do biodiesel estipularam o índice de iodo como metodologia para avaliar a estabilidade do biodiesel. Este parâmetro leva em conta somente o número de duplas ligações, enquanto que estudos recentes apontam a necessidade de avaliar outras características que melhor descrevam a estabilidade dos diferentes tipos de biodiesel. A posição das duplas ligações na cadeia do alquil éster pode ser determinante na determinação da suscetibilidade de ataque da mesma, bem como sua estereoquímica (*cis/trans*), além de condições externas a molécula dos ésteres, como a presença de impurezas que possam acelerar processos degradativos¹⁰³. Estes aspectos não são avaliados pela determinação de índice de iodo.

Buscando contornar esta adversidade, diversas metodologias vêm sendo propostas na tentativa de melhor avaliar a estabilidade do biodiesel frente à oxidação. A principal delas, atualmente constante na norma brasileira da ANP, consiste na avaliação da estabilidade oxidativa através do teste conhecido como Rancimat ou OSI (*Oil Stability Index*)¹⁰⁴, o qual consiste na aplicação de alta temperatura (110 °C) e fluxo de ar sobre o biodiesel. No entanto, tanto os limites estipulados e quanto a própria metodologia de determinação da estabilidade à oxidação passaram a ser contestados. Modificações no teste de Rancimat ou a substituição deste por outras formas de análise vêm sendo discutidos por órgãos reguladores, produtores e fabricantes de veículos de diversos países¹⁰⁸. O objetivo principal consiste em estipular um conjunto de parâmetros mundialmente uniformizados para avaliação das propriedades de combustíveis para motores ciclo Otto (gasolina e substitutos) e ciclo Diesel. Determinar a estabilidade do combustível consiste num parâmetro importante, pois os processos oxidativos geram compostos (ácidos, aldeídos, polímeros, agregados) que podem causar corrosão e formar depósitos no motor, na câmara de combustão e nos sistemas de armazenamento e distribuição¹⁰⁶.

Diversas metodologias alternativas vêm sendo propostas pela comunidade científica com o intuito de determinar com maior acuracidade a propensão à degradação do biodiesel. O método APE/BAPE (*Allylic/Bis-Allylic Position Equivalents*) determina o índice de posições reativas à oxidação, apresentando boa relação entre estrutura e teor de ácidos graxos comumente presentes em óleos vegetais com as propriedades observadas¹⁰⁹. O método de determinação do tempo de indução oxidativa (OIT – *Oxidative Induction Time*) faz uso da técnica de P-DSC (*Pressurized Differential Scanning Calorimetry*), a qual mede a quantidade de energia liberada durante a ocorrência de reações de oxidação¹¹⁰, sendo uma metodologia adaptada da norma ASTM D6186-08 desenvolvida para determinar a estabilidade à oxidação de óleos lubrificantes. O índice de peróxidos (PV – *Peroxide Value*) quantifica o teor de peróxidos presente na amostra, sendo estes intermediários da reação de auto-oxidação de óleos e ésteres. A liberação de peróxidos devido a processos de oxidação pode também ser detectada através de outras metodologias como a análise termogravimétrica (TGA – *Thermogravimetric Analysis*) ou espectroscopia de absorção no UV/Visível¹¹⁰.

A própria metodologia Rancimat[®] já apresenta sua versão modificada (EN 15751), na busca por maior abrangência na determinação da estabilidade à oxidação do biodiesel, incluindo a avaliação de suas blendas com diesel petroquímico. Neste contexto, salientam-se os esforços apresentados na *Worldwide Fuel Charter*¹⁰⁸, documento desenvolvido pelas associações que representam os maiores fabricantes de veículos automotores do planeta. Esta cartilha visa promover uma maior compreensão da qualidade necessária aos combustíveis para melhorar o aproveitamento das modernas tecnologias dos veículos e harmonizar mundialmente a qualidade do combustível de acordo com as necessidades dos veículos. O documento é desenvolvido e publicado pelo *Worldwide Fuel Charter Committee*, formada por representantes da *European Automobile Manufacturers Association* (ACEA – *Association des Constructeurs Européens d'Automobiles*), *Alliance of Automobile Manufacturers* (AAM), *Truck and Engine Manufacturers Association* (EMA) e *Japan Automobile Manufacturers Association* (JAMA), fornecendo recomendações para a especificação de combustíveis para uma variedade de tipos de gasolina e diesel a serem utilizados em motores concebidos para diferentes níveis de controle de emissões. A cartilha apresenta ainda conceitos e explicações referentes aos diversos aspectos relacionados com a qualidade do combustível e seus efeitos sobre as emissões veiculares.

Em documento publicado em Setembro de 2013¹⁰⁸, um novo limite mínimo de estabilidade à oxidação de 35 h foi sugerido a partir de metodologia Rancimat modificada (EN 15751). A proposição deste novo limite surgiu de esforços conjuntos entre autoridades

japonesas e europeias objetivando introduzir um teste capaz de harmonizar a determinação da estabilidade à oxidação de combustíveis¹⁰⁸. O objetivo da investigação é encurtar a duração do teste e melhorar a repetibilidade dos resultados, através da estipulação da correlação entre diferentes métodos, levando à revisão dos critérios determinantes para a oxidação e métodos de ensaio para combustíveis em blends com biodiesel. Considerando-se estes objetivos, dois métodos também constantes na cartilha apresentam-se como possíveis substitutos ao Rancimat, principalmente no que diz respeito à redução do tempo de análise, necessitando ainda de comprovação de repetibilidade e correlação com outros métodos para consolidação como alternativa. O primeiro deles é conhecido como PetroOxy e é baseado na norma ASTM D 7545, conhecida como RSSOT (*Rapid Small Scale Oxidation Test*) e aplicada para determinação da estabilidade à oxidação de combustíveis destilados médios, como diesel e óleos para aquecimento. Neste teste, a amostra de combustível é rapidamente aquecida e mantida a 140 °C em um vaso pressurizado (700 kPa) na presença de oxigênio. A queda da pressão é registrada até atingir 10% abaixo do valor inicial, sendo este determinado como o período de indução¹¹¹. A possibilidade de utilização e sua correlação com o método Rancimat vêm sendo avaliada conjuntamente por entidades europeias e japonesas. Para amostras de B5, os tempos de análise via método RSSOT normalmente ficam em torno de 2 h¹¹². Segundo a *Worldwide Fuel Charter*, o limite mínimo proposto de período de indução para o ensaio PetroOxy é de 65 min¹⁰⁸, 32 vezes inferior à nova especificação proposta para a metodologia Rancimat modificada. Outro método alternativo constante na cartilha é baseado na metodologia japonesa conhecida como delta TAN (JAMA Δ -acid method), que quantifica a diferença no índice de acidez antes e após o envelhecimento (realizado segundo a norma ASTM D 2274 a 115 °C), estipulando um limite máximo de 0,12 mg KOH/g. O novo limite mínimo proposto de 35 h para a metodologia Rancimat modificada provém da análise de correlação dos resultados destes três métodos: Rancimat, PetroOxy e delta TAN.

Portanto, para atender os prováveis novos limites de estabilidade à oxidação, os métodos de modificação dos tipos e teores de ésteres que compõem o biodiesel apresentados no início desta seção tendem a ser aplicados com frequência cada vez maior. Com isso, conforme frisado anteriormente, deve-se manter atenção especial às propriedades de fluxo a baixas temperaturas, pois, normalmente, com a elevação da estabilidade intrínseca dos ésteres temos uma elevação na temperatura em que ocorre a solidificação dos mesmos, conforme apresentado no esquema da Figura 2.3. A hidrogenação parcial controlada dos ésteres pode apresentar resultados promissores no controle da estabilidade à oxidação, sem que ocorram

perdas significativas nas propriedades de fluxo a baixas temperaturas, tudo isso evitando-se a adição de aditivos antioxidantes e anticongelantes.

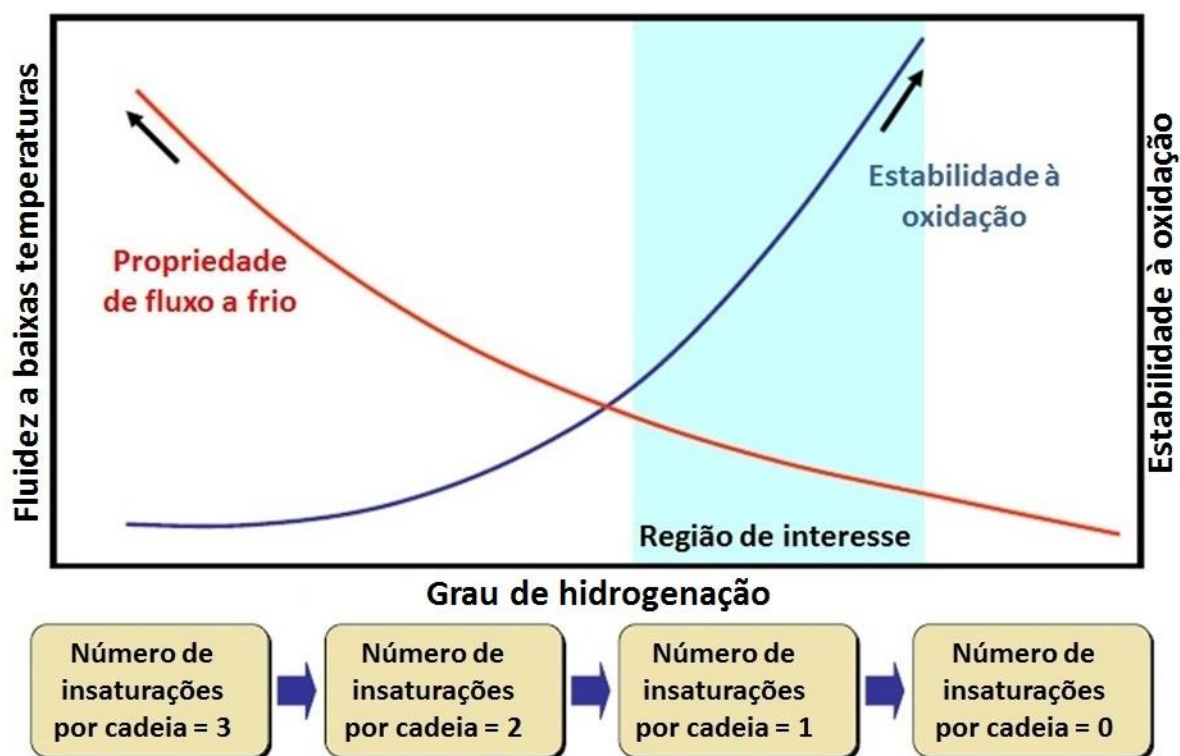


Figura 2.3: Efeito sinérgico provocado pela hidrogenação sobre a estabilidade à oxidação e fluidez a baixas temperaturas.

Neste contexto, o monitoramento das propriedades de fluxo a baixas temperaturas torna-se de suma importância. A Tabela 2.2 apresenta os limites máximos de ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) estipulados pela ANP para o biodiesel para diferentes unidades da federação em todos os períodos do ano e a Tabela 2.3 apresenta os mesmos limites aplicados pelos países da União Europeia.

Tabela 2.2: Limites máximos de PEFF para o biodiesel para os estados brasileiros conforme os meses do ano.

Unidade da federação	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, máx. (°C)				
	Nov/Dez/Jan/Fev/Mar	Abr	Mai/Jun/Jul/Ago/Set	Out	
DF, GO, MT, ES, RJ	14	14	10	14	
SP, MG, ES	14	12	8	12	
PR, SC, RS	14	10	5	10	

Para os demais estados brasileiros, o limite máximo de PEFF é de 19 °C.

Tabela 2.3: Limites máximos de PEFf para os países europeus conforme o período do ano.

País	Norma	Estação	Período	PEFF máx. (°C)
Alemanha	DIN EN 14214	Primavera	01/03 a 14/04	-10
		Verão	15/04 a 30/09	0
		Outono	01/10 a 15/11	-10
		Inverno	16/11 a 28/02	-20
Áustria	ÖNORM EN 14214	Primavera	01/03 a 31/03	-15
		Verão	01/04 a 30/09	+5
		Inverno	01/10 a 28/02	-20
Espanha	UNE EN 14214	Verão	01/04 a 30/09	0
		Inverno	01/10 a 31/03	-10
Estônia	EVS EN 14214	Primavera	01/03 a 30/04	-15
		Verão	01/05 a 30/09	-5
		Outono	01/10 a 30/11	-15
		Inverno	01/12 a 29/02	-26
França	NF EN 14214	Verão	01/04 a 31/10	0
		Inverno	01/11 a 31/03	-15
Grécia	ELOT EN 14214	Verão	01/04 a 30/09	+5
		Inverno	01/10 a 31/03	-5
Holanda	NEN EN 14214	Primavera	01/03 a 30/04	-5
		Verão	01/05 a 30/09	0
		Outono	01/10 a 30/11	-5
		Inverno	01/12 a 29/02	-15
Irlanda	IS EN 14214	Verão	16/03 a 21/10	-5
		Inverno	22/10 a 15/03	-15
Itália	UNI EN 14214	Verão	16/03 a 14/11	0
		Inverno	15/11 a 15/03	-10
Portugal	NP EN 14214	Primavera	01/03 a 31/03	-5
		Verão	01/04 a 14/10	0
		Outono	15/10 a 30/11	-5
		Inverno	01/12 a 29/02	-10
Reino Unido	BS EN 14214	Verão	16/03 a 15/11	-5
		Inverno	16/11 a 15/03	-15

Pode-se observar a importância da localização geográfica para a estipulação dos limites, tanto para os estados brasileiros quanto para os países europeus. Quanto mais severas as condições climáticas no inverno, mais rígidos são os limites máximos de ponto de entupimento de filtro a frio para os combustíveis em cada região.

2.3. EPOXIDAÇÃO

Além de sua aplicação imediata como combustível, o biodiesel pode servir como matéria-prima para síntese de uma série de diferentes compostos. Em reações de polimerização e oligomerização, vem sendo testado como solvente^{28,29,88}, devido ao seu elevado ponto de fulgor que, juntamente com sua boa condutividade térmica, permite a

realização de reações em altas temperaturas. Alguns óleos específicos são empregados como monômeros na síntese de compostos como resinas, poliuretanas, polióis, epóxidos e polímeros^{9,10,30,113}. Seguindo este caminho, os ésteres obtidos a partir deles também têm suas propriedades avaliadas, tanto na utilização como polímero isoladamente³⁹⁻⁴⁴, quanto como aditivo, agindo como plastificante^{45,89}, ampliando a janela de processamento do material ao qual é adicionado. A aplicação de ésteres metílicos na síntese de monoacilglicerídeos, emulsificantes amplamente utilizados na indústria alimentícia¹¹⁴, também tem atraído interesse^{38,115,116}, aplicando-os, inclusive, como monômeros na síntese de poliésteres¹¹⁷.

Resultados bastante satisfatórios são reportados quando da utilização de biodiesel na remoção de petróleo em locais contaminados por vazamentos e derramamentos^{118,119}. Suas boas propriedades atuando como solvente são comprovadas quando da sua utilização em produtos de limpeza, seja diretamente^{90,120}, seja na síntese de álcoois graxos²⁶, materiais amplamente empregados como surfactantes em materiais de limpeza. A alta lubricidade do biodiesel impulsiona sua utilização como agente lubrificante em combustíveis^{27,91-93}. Ésteres de cadeias ramificadas são utilizados como lubrificantes, tendo a vantagem de serem biodegradáveis, o que os torna atrativos do ponto de vista ambiental⁵⁷. A propriedade lubrificante dos alquil ésteres é melhorada quando estes são nitrados⁹¹⁻⁹³, com a vantagem da obtenção de compostos mais estáveis, menos voláteis e com maior capacidade de melhora do índice de cetano que o nitrato de 2-etil-hexila (*2-ethylhexyl nitrate*), aditivo bastante empregado atualmente para esta finalidade.

Esta extensa gama de aplicações para o biodiesel, além de sua utilização como combustível, resulta num maior potencial de inserção deste material no mercado atual, aumentando sua competitividade através da redução dos custos de produção e de sua utilização em inúmeros processos^{32,89-93,115-120}. A busca por matérias-primas alternativas para obtenção de biodiesel e o seu emprego na síntese de outras classes de materiais resulta em um produto final de alto valor agregado, consolidando a cadeia de produção de biodiesel para os mais diversos propósitos^{12,25-29,35,50,51,54-59}.

Dentre essa gama de materiais, neste trabalho será estudada a aplicação do biodiesel etílico como matéria-prima na síntese de ésteres epoxidados. Epóxidos são grupamentos bastante úteis em síntese orgânica por participarem de diversas reações devido à alta reatividade do anel oxirânico^{121,122}. Devido à polaridade e tensionamento do anel de três membros, os epóxidos são suscetíveis a reagir com uma grande diversidade de classes de compostos: nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases, redutores e alguns agentes oxidantes^{123,124}. Epóxidos obtidos através da oleoquímica são utilizados industrialmente como plastificantes,

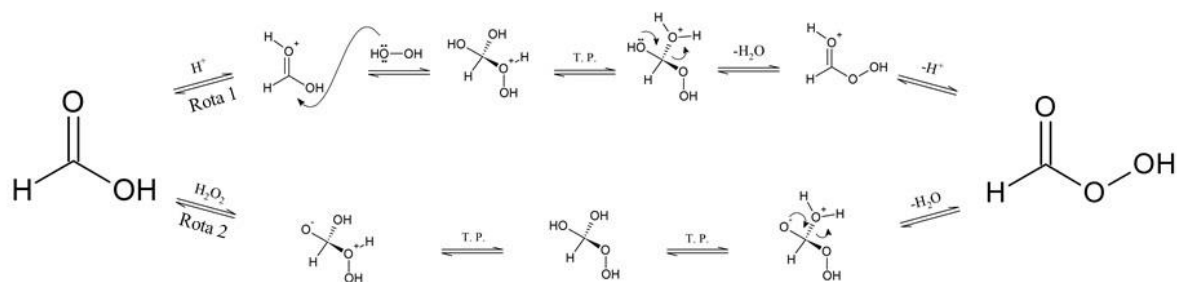
estabilizantes de PVC, agentes de cura, diluentes reativos para tintas e produtos intermediários para produção de poliuretanos, poliésteres e resinas epoxídicas^{39-45,125-130}. Óleos vegetais epoxidados e seus derivados são também utilizados como agentes de ligação cruzada em revestimentos ecologicamente amigáveis, como na substituição do 1,3,5-triglicidil isocianurato (*1,3,5-triglycidyl isocyanurate*), supostamente, uma substância mutagênica¹³¹.

2.3.1. Processos de Epoxidação

Os reagentes epoxidantes são as substâncias químicas responsáveis pela formação dos epóxidos através da inserção do oxigênio em substituição a ligação dupla carbono-carbono. O peróxido de hidrogênio é o reagente epoxidante mais utilizado, porém, necessita ser ativado para reagir com olefinas devido a sua baixa eletrofilicidade^{122,123,132}. Usualmente, Esta ativação ocorre através da conjugação do grupo hidroperóxido com compostos de ligações múltiplas ou pela ação de um catalisador metálico, formando o perácido^{122,123,132-134}.

Os perácidos são reagentes orgânicos capazes de transformar olefinas em epóxidos. Perácidos alifáticos, como os ácidos perfórmico, peracético, trifluorperacético, monopermaleico e persuccínico, são normalmente obtidos em solução através da reação do ácido ou anidrido correspondente com peróxido de hidrogênio^{123,132-134}. Epóxidos são sintetizados industrialmente através da Reação de Prilezhaev (Prileschajew)¹³⁵, na qual se utiliza meio ácido para a ativação do carbono carboxílico do ácido acético, seguido pela adição de peróxido de hidrogênio para a formação do ácido peracético. Este perácido atacará as duplas ligações, formando o epóxido. Recentemente, diversos processos vêm sendo desenvolvidos para aplicação de catálise enzimática na epoxidação de alcenos¹³⁶⁻¹³⁸ e, principalmente, derivados de ácidos graxos¹³⁹⁻¹⁴⁴, onde o próprio ácido graxo transforma-se em perácido, a espécie ativa da reação de epoxidação.

Duas rotas principais são aplicadas para formação de perácidos, sendo os respectivos mecanismos apresentados na Figura 2.4 para a formação do ácido perfórmico. A Rota 1 ocorre em meio ácido, usualmente ácido sulfúrico, para a ativação do carbono carboxílico e subsequente adição do peróxido de hidrogênio, seguida pela perda de uma molécula de água. A Rota 2 consiste na adição de peróxido de hidrogênio ao carbono carboxílico para a formação de um estado tetraédrico de transição, seguido pela perda de uma molécula de água¹⁴⁵. Seguindo-se o mecanismo proposto para a formação do ácido perfórmico, o carbono carboxílico do ácido fórmico atua como sítio eletrofílico enquanto que os oxigênios do peróxido de hidrogênio atuam como sítios nucleofílicos.



T. P. - troca protônica

Figura 2.4: Mecanismos de formação do ácido perfórmico.

A formação dos anéis epoxídicos ocorre de acordo com o mecanismo apresentado na Figura 2.5, onde a reação entre o ácido perfórmico e os elétrons- π da dupla ligação é apresentada. Diversos mecanismos são propostos para explicar a reação de epoxidação, sendo que o exibido abaixo é o mais aceito nos dias de hoje¹²³.

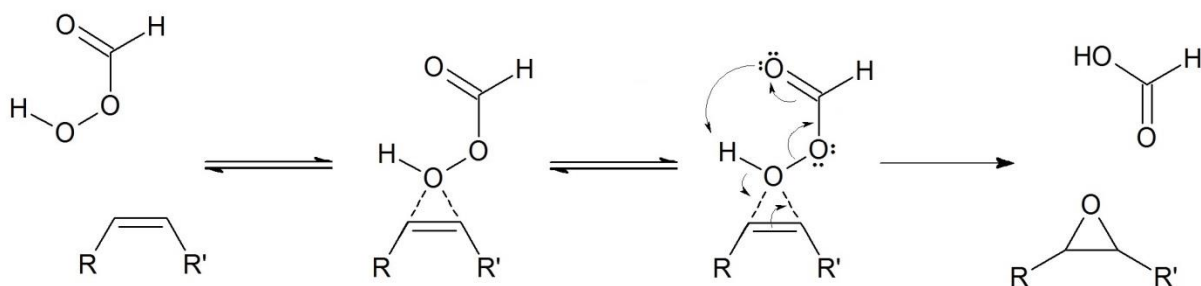


Figura 2.5: Mecanismo de epoxidação de olefinas.

A epoxidação de olefinas utilizando perácidos normalmente é realizada em solventes apróticos de baixa polaridade como tolueno^{39-42,121,134}, benzeno¹²⁴, clorofórmio¹³³, diclorometano¹³³. Os solventes conferem seletividade à reação, protegendo o anel oxirânico e evitando que ocorra a reação de hidroxilação^{146,147}, apresentada na Figura 2.6. Por outro lado, a utilização de solventes reduz a taxa de reação, que pode levar até 20 h^{121,122,124,147}, dependendo do teor médio de duplas ligações presentes nas cadeias a serem epoxidadas. A epoxidação de óleo de soja e seus derivados normalmente leva em torno de 7-8 h^{128,132-134,144}. Muitos dos solventes utilizados neste tipo de reação são danosos ao meio ambiente, sendo que podem acelerar a redução da camada de ozônio por participarem de reações que formam poluentes troposféricos. Além disso, compostos desta classe podem causar câncer, infertilidade e defeitos genéticos para casos onde ocorre exposição contínua. Uma das maneiras de evitar estes efeitos é utilizar técnicas de síntese que não empregam solventes perigosos nas etapas de reação e purificação dos produtos. No caso específico da reação de

epoxidação, a supressão do solvente permite a ocorrência da reação de hidroxilação, que deve ser minimizada a partir da otimização das condições do meio reacional. Juntamente com as questões ambientais e de saúde, a eliminação do solvente reduz a geração de resíduo e elimina etapas de purificação dos produtos, como a evaporação, reduzindo os gastos energéticos e o custo do processo como um todo.

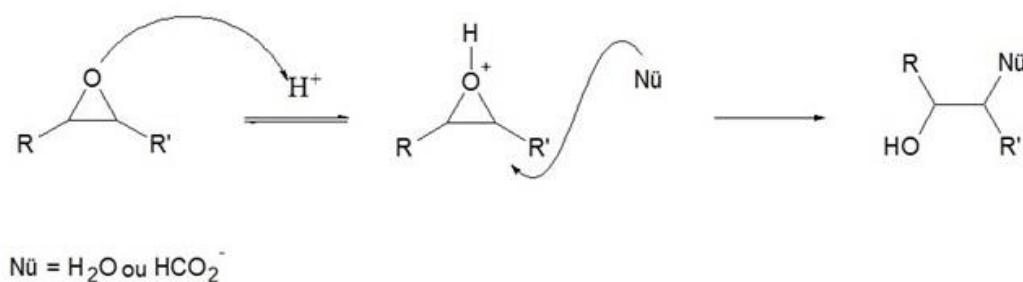


Figura 2.6: Mecanismo da reação de hidroxilação.

2.3.2. Lubricidade e Propriedades Dielétricas

A determinação da lubricidade do diesel petroquímico e de suas blends com biodiesel faz parte da lista de especificações da ANP para comercialização e utilização do óleo diesel no Brasil¹⁴⁸. Órgãos nacionais e internacionais reguladores das propriedades de combustíveis vêm buscando atualizar diversas especificações, principalmente em parâmetros que tangem questões ambientais^{148,149}. Neste contexto, a emissão de gases devido à queima de derivados de petróleo entrou em discussão, com o teor de enxofre sendo um dos principais alvos de novas especificações, devido às emissões de óxidos de enxofre (SO_x) gerados na sua queima. Os óxidos de enxofre são tóxicos aos seres humanos, animais e meio ambiente, sendo também um dos principais causadores da chuva ácida^{150,151}.

Com o intuito de reduzir o teor de enxofre nos derivados do petróleo, diversos tratamentos vêm sendo implantados, resultando em alterações nas propriedades físicas e químicas dos combustíveis petroquímicos, dentre elas, a lubricidade^{152,153}. Conforme apresentado anteriormente (Seção 2.2), o biodiesel possui, intrinsecamente, excelente lubricidade, tornando importante sua adição ao diesel petroquímico para restauração das propriedades lubrificantes^{152,153}. Os próprios ésteres alquílicos derivados dos ácidos graxos apresentam boas propriedades lubrificantes^{27,101,102}, sendo que processos de modificação química podem ser empregados com o intuito de melhorar ainda mais esta característica⁹¹⁻⁹³.

Dentre os diversos ensaios utilizados para avaliação de propriedades lubrificantes, aquele aplicado para medir a lubricidade de diesel petroquímico e suas blends é baseado na norma ASTM D 6079, constante, inclusive, na legislação brasileira para especificação de

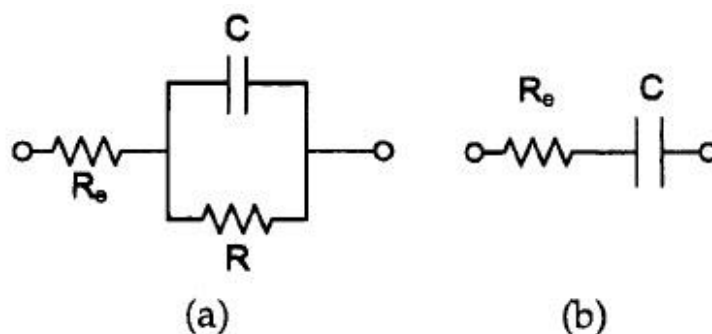
diesel e suas blendas¹⁴⁸. O ensaio se dá a partir da medição do Diâmetro Médio da Escara de Desgaste (WSD – *Wear Scar Diameter*) resultante da oscilação de um corpo de prova esférico sobre uma superfície plana, ambos imersos no fluido o qual se deseja determinar a lubrificidade, sendo a esfera deslocada em uma frequência pré-definida e sujeita a uma carga constante. Este método é conhecido como Sonda de Movimento Alternado sob Alta Frequência (HFRR – *High Frequency Reciprocating Rig*)^{152,153}.

Diversos fatores influenciam a capacidade lubrificante do material e alguns dos principais são suas propriedades dielétricas como resistividade e condutividade, às quais podem ser quantificadas via Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), uma forma rápida e não destrutiva de estudar os mecanismos de polarização dos materiais¹⁵²⁻¹⁵⁴.

Os dados obtidos via EIE são apresentados em diferentes formatos para enfatizar classes específicas de comportamentos¹⁵⁵: o formato de impedância enfatiza os valores de baixa frequência, que normalmente são de importância relevante para sistemas eletroquímicos influenciados pela transferência de massa e reação cinética; o formato de admitância, que enfatiza o comportamento capacitivo em altas frequências, é muitas vezes empregado para sistemas de estado sólido; o formato de capacitância complexa é usado para sistemas dielétricos em que a capacidade é muitas vezes o recurso de maior interesse.

Os modelos de representação de dielétricos são baseados em combinações entre resistências e capacitores (circuitos RC), sendo a disposição dos mesmos em paralelo para sistema reativo – correspondente ao sistema a ser medido (Figura 2.7 (a)) – e em série para sistema bloqueador (Figura 2.7 (b)) – correspondente ao eletrodo de medição^{154,155}.

Gráficos de Nyquist (impedância complexa planar), como o apresentado na Figura 2.8 (a), são muito populares pois a forma do lugar geométrico dos pontos produz estimativas sobre possíveis mecanismos ou fenômenos que regem o sistema. Se o local dos pontos traça um semicírculo perfeito, por exemplo, a resposta de impedância corresponde a um processo controlado por uma única energia de ativação. Semicírculo comprimido indica a necessidade de modelo mais detalhado e vários picos fornecem indicação clara de que mais do que uma constante de tempo é necessária para descrever o processo. As desvantagens significativas são o obscurecimento dos valores de baixa impedância e da dependência de frequência e que a aparente concordância entre o modelo e os dados experimentais em formato de impedância plana podem esconder grandes diferenças de frequência em valores de baixa impedância¹⁵⁵.



<i>Tipo de circuito</i>	<i>Reativo (paralelo)</i>	<i>Bloqueador (série)</i>
Z_r	$R_e + \frac{R}{1+(\omega RC)^2}$	R_e
Z_j	$-\frac{\omega CR^2}{1+(\omega RC)^2}$	$-\frac{1}{\omega C}$
<i>Constante de tempo</i>	RC	—

Figura 2.7: Representação da impedância complexa via circuitos reativo (a) e bloqueador (b) simplificados, com as respectivas impedâncias real (Z_r) e imaginária (Z_j).

Fonte: M.E. Orazem, B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., 2008¹⁵⁵.

A funcionalidade, no que diz respeito à frequência, é vista com mais clareza na representação Bode, apresentada na Figura 2.8 (b) e (c). A frequência é geralmente apresentada em escala logarítmica para revelar o comportamento importante visto em baixas frequências. No entanto, diagramas de Bode para sistemas eletroquímicos, também apresentam inconvenientes. A influência da resistência do eletrólito confunde a utilização de gráficos de ângulo de fase (Figura 2.8 (c)). Além disso, a corrente e o potencial aparentam estar em fase em altas frequências, quando, na verdade, estão exatamente fora de fase. Este resultado é visto porque, em altas frequências, a impedância da superfície tende para zero e a resistência ôhmica domina a resposta de impedância. Portanto, a resistência do eletrólito obscurece o comportamento da superfície do eletrodo nos gráficos de ângulo de fase. Se uma estimativa precisa para resistência do eletrólito está disponível, uma representação de Bode modificada é possível (Figuras 2.8 (d) e (e)). A corrente e o potencial para o eletrodo de bloqueio são corretamente apresentados como fora de fase em todas as frequências. Para a configuração reativa, estarão em fase em baixas frequências e fora de fase em frequências altas, e o ângulo de fase terá um valor de -45° na frequência angular característica¹⁵⁵.

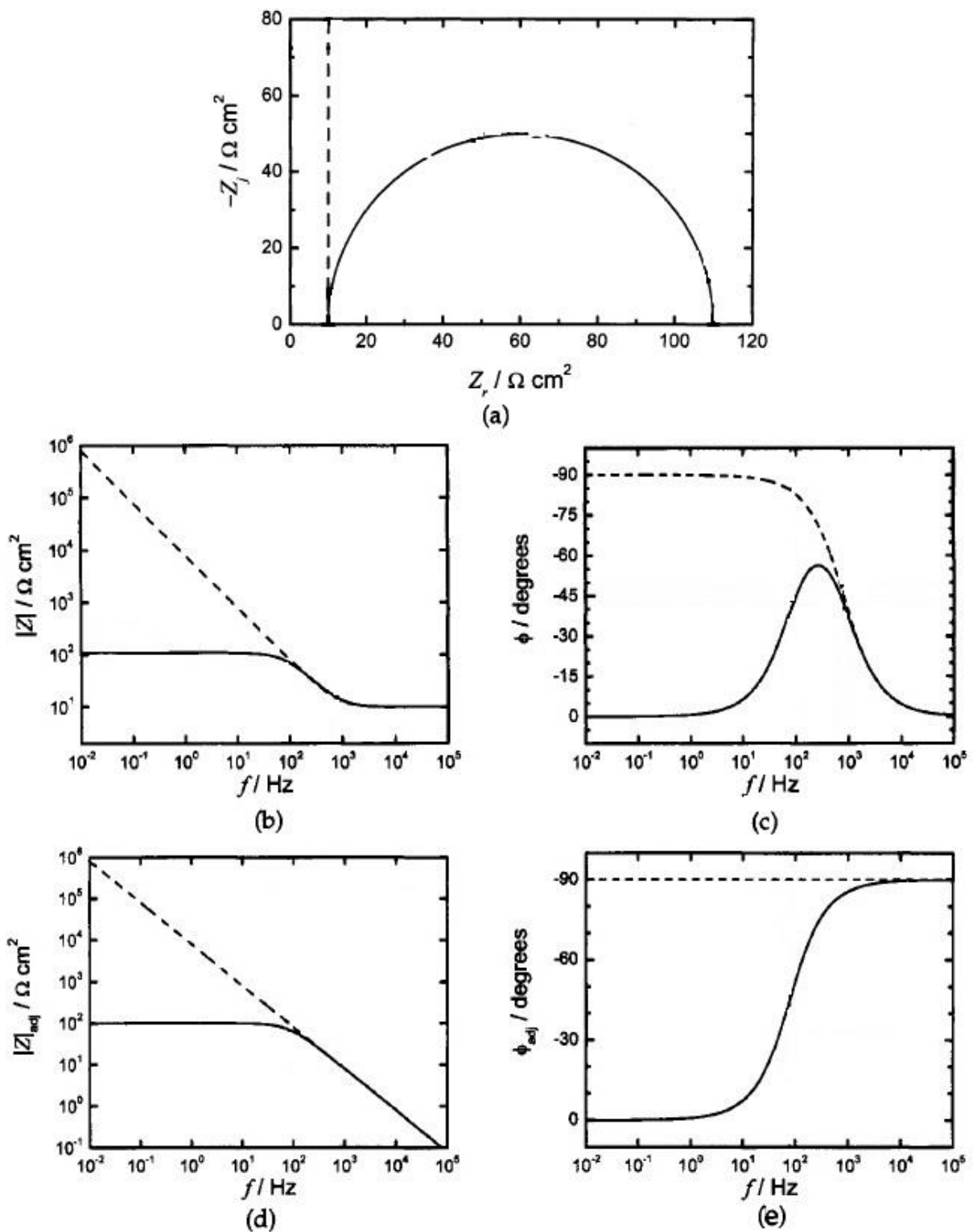


Figura 2.8: Gráficos típicos de impedância complexa. Linhas tracejadas: sistema bloqueador. Linhas contínuas: sistema reativo. Diagrama de Nyquist (a), diagrama de Bode segundo magnitude da impedância (b) e ângulo de fase (c) e diagrama de Bode corrigido pela resistência do eletrólito segundo magnitude da impedância (d) e ângulo de fase (e).

Fonte: M.E. Orazem, B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., 2008¹⁵⁵.

Devido ao fato das medições usuais de lubricidade demandarem tempos excessivos e serem consideravelmente dispendiosas, a possibilidade de correlacioná-las com propriedades dielétricas atrai considerável interesse^{152,156,157}. Para tal, necessita-se separar os diversos efeitos responsáveis pelo mecanismo de polarização^{152,158}. A técnica de EIE foi aplicada com sucesso na determinação da relação entre composição e propriedades elétricas de óleos lubrificantes^{156,157} e entre lubricidade e resistividade elétrica de blendas de diesel com adição de diferentes teores de biodiesel¹⁵².

2.4. JUSTIFICATIVAS

A motivação para realizar este estudo com o óleo residual de frituras deve-se ao fato de o mesmo vir tornando-se um poluente cada vez mais presente na sociedade de consumo atual^{50,51}, por ser erroneamente descartado, seja em pequena (residências) ou grande escala (restaurantes e refeitórios). Utilizar este material na produção de biodiesel tem considerável impacto econômico e ambiental devido a remoção deste poluente do meio ambiente e sua transformação em um produto de ampla aplicação e com considerável valor agregado^{50,51,54-56}. Além disso, a inserção desta classe de óleos na cadeia produtiva do biodiesel visa reduzir seus custos de produção, pois os gastos com a fonte de triglicerídeos correspondem à principal parcela do investimento com matérias-primas no processo de obtenção do biodiesel (70-95%)^{50,51,54,55}. A aplicação do biodiesel de óleos e gorduras residuais na síntese de outros compostos resulta em uma extensa variedade de aplicações e uma maior valorização deste material, já que estabilizantes, lubrificantes, emulsificantes, compatibilizantes de fase entre outras categorias de materiais, apresentam um valor de mercado superior aos combustíveis, consolidando assim, a sua inserção no mercado.

A decisão pela utilização de etanol como agente transesterificante em lugar do metanol, utilizado nos estudos anteriores^{36,37,52} e na maior parte de processos desenvolvidos mundialmente^{14,20-25,57-59,159}, reside no fato de o Brasil apresentar uma cadeia consolidada e bastante desenvolvida com relação a este álcool, o que o torna competitivo com relação ao metanol¹⁶⁰. Além disso, o etanol é totalmente proveniente de biomassa, em oposição a metanol que, apesar de poder ser sintetizado a partir de recursos renováveis, é obtido em sua maioria a partir de materiais fósseis^{4,8,161}. Para corroborar com a inserção do biodiesel etílico no mercado de combustíveis e de matérias-primas ainda há a necessidade de um maior número de estudos com relação a sua eficácia e aplicabilidade^{86,162-164}.

A avaliação dos ésteres sintetizados como matéria-prima em reação de epoxidação justifica-se pela diversidade de potenciais aplicações para este material^{39-45,121-144}. Além disso, o desenvolvimento de um procedimento de epoxidação na ausência de solventes, sem catalisadores metálicos e ativadores enquadra-se no escopo econômico e ambiental proposto no trabalho durante a síntese do biodiesel etílico de óleo residual de frituras. Reações livres de solventes tendem a reduzir a geração de resíduos e eliminar etapas subsequentes de purificação dos produtos, como a evaporação do solvente, reduzindo o tempo total de produção, os gastos energéticos e o custo global do processo.

2.5. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal a produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais (OGRs), utilizando-se etanol como agente transesterificante, em substituição ao metanol. A partir do conhecimento previamente adquirido do comportamento do sistema conforme as mais diversas condições de reação^{37,52}, procurou-se a obtenção de ésteres etílicos a partir do óleo residual de frituras⁵³, sua caracterização química e físico-química, avaliação de suas propriedades como combustível e em comparação com outras fontes de biodiesel, além de sua utilização na síntese de epóxidos – insumos estes, empregados na síntese de oligo e poliésteres.

Para que possa ser fechado todo o ciclo do trabalho, consistido pela avaliação das propriedades do biodiesel etílico de OGRs, comparação com o biodiesel sintetizado a partir de outras fontes oleaginosas e/ou outro agente transesterificante (álcool, no caso, metanol) e como matéria prima na síntese de epóxidos, os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Definir as condições ótimas de transesterificação a serem realizadas na síntese do biodiesel etílico de OGRs a partir das conversões obtidas e do rendimento do processo para diferentes condições de reação em laboratório através da metodologia TDSP, utilizando-se óleo residual de frituras e etanol como reagentes principais;
2. Caracterizar química e estruturalmente o material de partida (óleo residual) e os produtos obtidos nas diferentes sínteses através de Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H-RMN);
3. Avaliar as propriedades químicas e físico-químicas do biodiesel obtido para aplicação como combustível, segundo parâmetros impostos pela Agência Nacional do Petróleo,

Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)¹³, com foco principal na avaliação das propriedades de fluxo a frio e estabilidade à oxidação;

4. Avaliar as propriedades de estabilidade à oxidação e fluxo a baixas temperaturas das misturas de biodiesel obtido a partir de diferentes matérias-primas e em blendas com diesel petroquímico de diferentes teores de enxofre (S10 e S500);
5. Avaliar as propriedades térmicas do biodiesel sintetizado através das técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA);
6. Utilizar o biodiesel etílico na síntese de ésteres epoxidados, em reações sem a utilização de solventes orgânicos;
7. Caracterizar química e estruturalmente os ésteres etílicos epoxidados através de IV e ¹H-RMN;
8. Avaliar as características de lubricidade dos ésteres epoxidados fazendo uso do teste de Sonda de Movimento Alternado sob Alta Frequência (HFRR – *High Frequency Reciprocating Rig*), correlacionando com propriedades dielétricas obtidas a partir da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção do biodiesel empregou-se a metodologia TDSP, amplamente utilizada no grupo de pesquisa na síntese de biodiesel a partir de diversas matérias-primas oleaginosas e metanol^{36-45,52}. Neste trabalho, propõe-se o emprego de etanol como agente transesterificante em substituição ao metanol, sendo que testes preliminares foram realizados para definir as modificações necessárias para utilização deste álcool. A metodologia TDSP consiste em uma sequência de duas reações. Primeiramente é realizada uma catálise básica, utilizando-se hidróxido de potássio como catalisador. Em seguida, promove-se a catálise ácida, através da adição de ácido sulfúrico. Os produtos obtidos, biodiesel e glicerol, são separados e purificados. Para viabilizar a aplicação de etanol como agente transesterificante, as principais variáveis de processo a serem estudadas, e que serão abordadas na metodologia experimental e discussão de resultados, são: temperatura e tempo de reação e razão molar entre triglicerídeo, álcool e catalisador. O biodiesel etílico produzido e o óleo residual de frituras utilizado como matéria-prima foram caracterizados estrutural e quimicamente através de técnicas espectroscópicas. Além da caracterização citada, o biodiesel foi submetido a uma série de ensaios constantes na Resolução ANP 14/2012¹³ para que fosse verificada a possibilidade de sua aplicação como combustível. Por fim, o biodiesel também foi empregado em reações de epoxidação, realizadas em ambientes sem solventes orgânicos. Os ésteres epoxidados também foram caracterizados estrutural e quimicamente através das técnicas de IV e ¹H-RMN, além da determinação de sua lubrificidade via HFRR e propriedades dielétricas por EIE.

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

O óleo residual de frituras utilizado como matéria-prima neste trabalho é proveniente do restaurante universitário da UFRGS (RU3 – Campus do Vale), tendo como único precursor o óleo de soja. Sua composição média em ácidos graxos (e desvio padrão de cinco amostras/medições), calculada através de espectroscopia de ¹H-RMN¹⁶⁵ é de: 20±5% de palmítico (C_{16:0}) e esteárico (C_{18:0}); 35±4% de oleico (C_{18:1}); 39±3% de linoleico (C_{18:2}) e 6±2% de linolênico (C_{18:3}). Normalmente, os óleos e gorduras residuais a serem utilizados em processos de transesterificação para produção de biodiesel necessitam de um tratamento prévio que inclui etapas como filtração, neutralização, lavagem e secagem. Neste estudo, utilizou-se apenas uma etapa prévia de filtração para alcançar rendimentos satisfatórios e

resultados de qualidade quanto ao biodiesel produzido. Isso deve-se a aplicação da metodologia TDSP na produção do biodiesel, a qual minimiza a formação de sabões devido a presença de ácidos graxos livres – comuns no caso de utilização de OGRs, devido ao processo de cocção dos alimentos. O álcool empregado nos estudos principais foi o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 95% PA-ACS) e nos estudos comparativos utilizou-se também o metanol (CH_3OH , 99% PA-ACS). Os catalisadores nas reações de transesterificação foram hidróxido de potássio (KOH, 85%) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-98% PA).

Para as reações de epoxidação os reagentes utilizados foram: biodiesel etílico e metílico como fonte olefínica (ligações duplas), ácido fórmico (HCOOH , 85% PA) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30% v/v). Durante o processo de purificação dos epóxidos utilizou-se bissulfito de sódio (NaHSO_3 , PA, min. 58,5% de SO_2) e carbonato de sódio (Na_2CO_3 , 99%) na forma de soluções aquosas (10% m/v) e sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , 99% PA) para remoção de água dos produtos. Clorofórmio deuterado (CDCl_3 , 99,8%) foi utilizado como solvente nos estudos subsequentes de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H -RMN).

3.2. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O procedimento experimental divide-se basicamente em duas partes: a primeira referente às modificações da metodologia TDSP para aplicação na síntese ésteres etílicos e análise de suas propriedades físico-químicas e a segunda sobre a utilização do biodiesel como matéria-prima em reações de epoxidação.

3.2.1. Síntese do Biodiesel Etílico

Foram realizados inúmeros testes, partindo-se da metodologia TDSP desenvolvida³⁶ e otimizada³⁷ para a produção de ésteres metílicos. Os parâmetros experimentais razão molar de reagentes (etanol:óleo:catalisador), temperatura e tempo em ambas etapas da reação, foram variados para a obtenção das condições otimizadas de conversão e rendimento de óleo residual de frituras em biodiesel etílico. Os parâmetros reacionais serão apresentados e discutidos no próximo capítulo, embora o procedimento otimizado seja descrito a seguir.

O procedimento de obtenção e purificação do biodiesel consiste numa sequência de operações que duram cerca de 4 h. Primeiramente prepara-se uma solução de hidróxido de potássio (2,0 g) em etanol (120 mL), sob agitação e aquecimento (40 °C), o que promove a

formação da espécie reativa etóxido de potássio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \text{K}^+$), atuando como sistema catalítico auto renovável da etapa básica da reação de transesterificação. Esta mistura é adicionada ao óleo (100 mL), previamente aquecido na faixa de 60-65 °C, e o sistema permanece sob agitação e refluxo durante 30 min. A razão molar álcool:óleo:catalisador é de 20:1:0,35. Após decorrido este tempo correspondente a catálise básica, 3,8 mL de ácido sulfúrico (PA, 18,77 mol/L) são adicionados gota a gota a mistura reacional, seguidos pela adição de 60 mL de etanol, e aumento da temperatura para 80 °C, mantendo agitação constante durante 2,5 h, correspondendo a catálise ácida do processo. Em seguida, os produtos são removidos do sistema de refluxo, filtrados para remoção do resíduo sólido (majoritariamente K_2SO_4 , proveniente da neutralização dos catalisadores) e concentrados em evaporador rotativo, utilizado para remover o excesso de álcool empregado na reação de transesterificação, promovendo uma rápida e clara separação dos produtos em duas fases. O álcool recuperado é estocado a fim de ser reutilizado em futuras sínteses. Os ésteres etílicos estão localizados na fase superior, que também contém traços de óleo não reagido (triglicerídeos), diglicerídeos e monoglicerídeos. A fase inferior é composta pelo glicerol e resíduos de etanol. A fase correspondente ao biodiesel foi lavada com água e seca através de aquecimento da mistura a 95-100 °C. O biodiesel é então resfriado, filtrado e armazenado.

3.2.2. Epoxidação do Biodiesel sem Solventes Orgânicos

Além da avaliação das propriedades físico-químicas do biodiesel sintetizado, ele foi utilizado na síntese de ésteres etílicos epoxidados (EEE). O processo padrão de epoxidação aplicado pelo grupo de pesquisa e por diversos outros faz uso de solventes orgânicos apróticos de baixa polaridade (tolueno^{39-42,121,134}, benzeno¹²⁴, clorofórmio¹³³, diclorometano¹³³). Neste trabalho optou-se por adaptar o procedimento para uma reação sem a utilização de solventes. Portanto, similarmente ao método aplicado anteriormente para a otimização da metodologia TDSP na produção de ésteres etílicos, parâmetros como temperatura e tempo de reação, além de proporção molar de reagentes foram variados até que fossem atingidas as condições ótimas de obtenção de EEE em reações sem solvente. Portanto, o processo otimizado é apresentado a seguir e os resultados específicos serão discutidos no próximo capítulo (Seção 4.3).

O biodiesel etílico (100 mL) sintetizado pela metodologia TDSP é adicionado a um balão de reação de fundo redondo e bitubulado, juntamente com o ácido fórmico (30 mL). Sob agitação, adiciona-se gota a gota o peróxido de hidrogênio (245 mL). Essa adição deve ser lenta, pois a combinação entre peróxido de hidrogênio e ácido fórmico forma o ácido

perfórmico, espécie ativa da reação e altamente reativa. Após a completa adição do peróxido de hidrogênio (aproximadamente 30 min) a temperatura é elevada a 65 °C e mantida por 2 h. A mistura obtida é tratada com solução de bissulfito de sódio (10% m/v) até cessar o borbulhamento gerado pela sua adição, indicando que não há mais perácido e peróxido de hidrogênio residual, cessando-se assim a reação. Em seguida, a mistura é transferida para um funil de separação, no qual a fase aquosa é separada da fase orgânica. A fase aquosa é descartada e a fase orgânica é tratada com uma solução de carbonato de sódio (10% m/v) e lavada com água. Após o pH ser ajustado em torno de 7 e a água de lavagem estar límpida, os produtos são transferidos para um erlenmeyer no qual é adicionado sulfato de sódio anidro para retirar resquícios de água que possam estar presentes. O produto é então filtrado e submetido às análises de ^1H -RMN e Infravermelho (IV).

As proporções molares dos reagentes bem como tempo e temperatura de reação foram variados a fim de obter melhor seletividade em ésteres etílicos epoxidados e maior conversão das duplas ligações. O tempo de reação é variado devido a sua relação estreita com a seletividade. A proporção de ácido fórmico é variada, pois quanto maior sua quantidade, mais rápido será o processo.

3.2.3. Caracterização dos Materiais Produzidos

O óleo residual de frituras, o biodiesel sintetizado a partir dele e os ésteres etílicos epoxidados foram caracterizados utilizando-se a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (Varian – INOVA 300 MHz; Bruker Avance 400 MHz), em soluções de clorofórmio deuterado (99,8% D), utilizada na elucidação da estrutura química dos compostos. A espectroscopia de ^1H -RMN foi empregada para obtenção dos graus de conversão dos testes realizados para o desenvolvimento e otimização da metodologia TDSP para síntese de ésteres etílicos, sendo também aplicado na determinação do rendimento do processo. Nas reações de epoxidação, também utilizou-se a espectroscopia de ^1H -RMN na determinação da conversão das duplas ligações e na seletividade em epóxidos obtida. O óleo utilizado como matéria-prima, o biodiesel etílico e os materiais resultantes das reações de epoxidação também foram avaliados pela espectroscopia de Infravermelho (Perkim Elmer Spectrum 400, 32 varreduras, 650 a 4000 cm^{-1}).

O biodiesel etílico também foi submetido aos testes estipulados pela Resolução ANP 14/2012¹³, consistidos em diversas análises químicas e físico-químicas para determinar a pureza e aplicabilidade do material como combustível. A importância de cada um dos testes

para a aplicação dos ésteres etílicos como combustíveis, bem como os limites estipulados pela legislação são apresentados na Seção 2.2.3.

Além dos parâmetros estipulados pela legislação, análises térmicas a partir das técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) foram realizadas para amostras de biodiesel sintetizado a partir de diversas fontes oleaginosas e diferentes álcoois (metanol e etanol). As análises de TGA foram realizadas em equipamento TGA Q5000IR da TA Instruments, vazão de 25 mL/min de nitrogênio ultra-puro, taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 30 a 500 °C, em panelinhas do tipo Platinum HT. As análises de DSC foram realizadas no aparelho DSC Q20 da TA Instruments vazão de 50 mL/min de nitrogênio ultra-puro, taxa de aquecimento de 10 °C/min, de -80 a 100 °C, em panelinhas do tipo Aluminium Standard.

Para os ésteres etílicos epoxidados, além da caracterização dos materiais produzidos via IV e ¹H-RMN para determinação da conversão e seletividade da reação, avaliou-se a lubricidade dos ésteres epoxidados fazendo uso do teste de Sonda de Movimento Alternado sob Alta Frequência (HFRR) e determinaram-se as propriedades dielétricas (resistividade e condutividade) via Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

A lubricidade foi avaliada segundo as condições constantes na norma ASTM D 6079 – *Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig* (HFRR) – em equipamento da PCS Instruments (modelo HFR2) a 60 °C, com 2 mL de amostra, comprimento de curso de 1 mm e frequência de 50 Hz durante 75 min. O Diâmetro Médio da Escara de Desgaste (*Wear Scar Diameter* – WSD), resultante do esforço mecânico realizado pela esfera sobre o disco de teste, foi medido via microscopia ótica. Quanto maior o diâmetro de desgaste, menor a capacidade de lubrificação do fluido localizado entre esfera e disco.

As medidas de EIE foram realizadas em célula de condutividade (Digimed DMC-001 XTX-DS, constante de célula de 0,009 cm⁻¹) conectada a um potenciostato (Autolab PGSTAT 30) acoplado a um módulo analisador de resposta de frequência (FRA2 – *Frequency Response Analyzer*), controlado via computador, com software adequado para aquisição e tratamento dos dados (Autolab 4.9). Aplicou-se um potencial de onda senoidal de 0 e 1 V, ambos com amplitude de 10 mV (0±0,010 V e 1±0,010 V), varrendo-se a faixa de frequências entre 10⁻² e 10⁶ Hz, a 25 °C. As medições de cada amostra em cada potencial foram repetidas por cinco vezes para verificar variações no sistema e a repetibilidade do teste.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente serão apresentados e discutidos os dados referentes ao desenvolvimento do processo de transesterificação via metodologia TDSP para obtenção de ésteres etílicos. Em seguida, será realizada a discussão dos dados referentes à caracterização do biodiesel etílico segundo os diversos testes aos quais o material foi submetido, com a comparação com outros tipos de biodiesel oriundos de outras fontes de triglicérides e também com biodiesel obtido a partir do processo TDSP para síntese de ésteres metílicos. Ao final da avaliação das propriedades, será apresentada uma abordagem específica sobre as propriedades de fluxo a baixas temperaturas e a estabilidade à oxidação do biodiesel obtido a partir de diferentes matérias-primas e em blendas com diesel petroquímico de diferentes teores de enxofre (S10 e S500). Posteriormente à discussão dos resultados referentes ao biodiesel, serão apresentados os dados sobre a síntese dos epóxidos. Os testes referentes ao desenvolvimento do processo de epoxidação sem solvente serão discutidos juntamente aos estudos espectroscópicos de $^1\text{H-RMN}$ e IV. Por fim, serão discutidas as características de lubricidade (HFRR) dos ésteres epoxidados, correlacionando-as com as propriedades dielétricas obtidas via EIE.

4.1. SÍNTESE DO BODIESEL ETÍLICO

Diversas reações foram realizadas até a determinação do procedimento otimizado para a obtenção dos ésteres etílicos a partir do óleo residual de frituras. O grau de conversão dos OGRs em ésteres etílicos foi obtido através da análise de espectros obtidos via $^1\text{H-RMN}$, técnica que surge como um procedimento rápido e simples, como alternativa às análises cromatográficas, Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) e Cromatografia a Gás (GC – *Gas Chromatography*), as quais requerem trabalhosa purificação e preparação prévia da amostra. Na análise por $^1\text{H-RMN}$, as informações de todos os componentes da mistura situam-se em um único espectro, sem a necessidade de utilização de reagentes derivatizantes ou o risco de destruição da amostra^{165,166}. A metodologia foi selecionada por se tratar de um procedimento de análise mais adequado devido à possibilidade de obtenção de resultados sem necessidade de purificação dos ésteres, o que afetaria a quantificação do rendimento dos produtos. Na Figura 4.1 é apresentado o espectro de $^1\text{H-RMN}$ do óleo residual de frituras utilizado como material de partida. Na sequência, são apresentados os espectros de uma amostra de óleo parcialmente

convertido em biodiesel (Fig. 4.2) e de outra amostra correspondente à conversão total do óleo em ésteres etílicos (Fig. 4.3). Os deslocamentos químicos correspondentes a cada hidrogênio das moléculas são apresentados juntamente às estruturas químicas do óleo e do biodiesel.

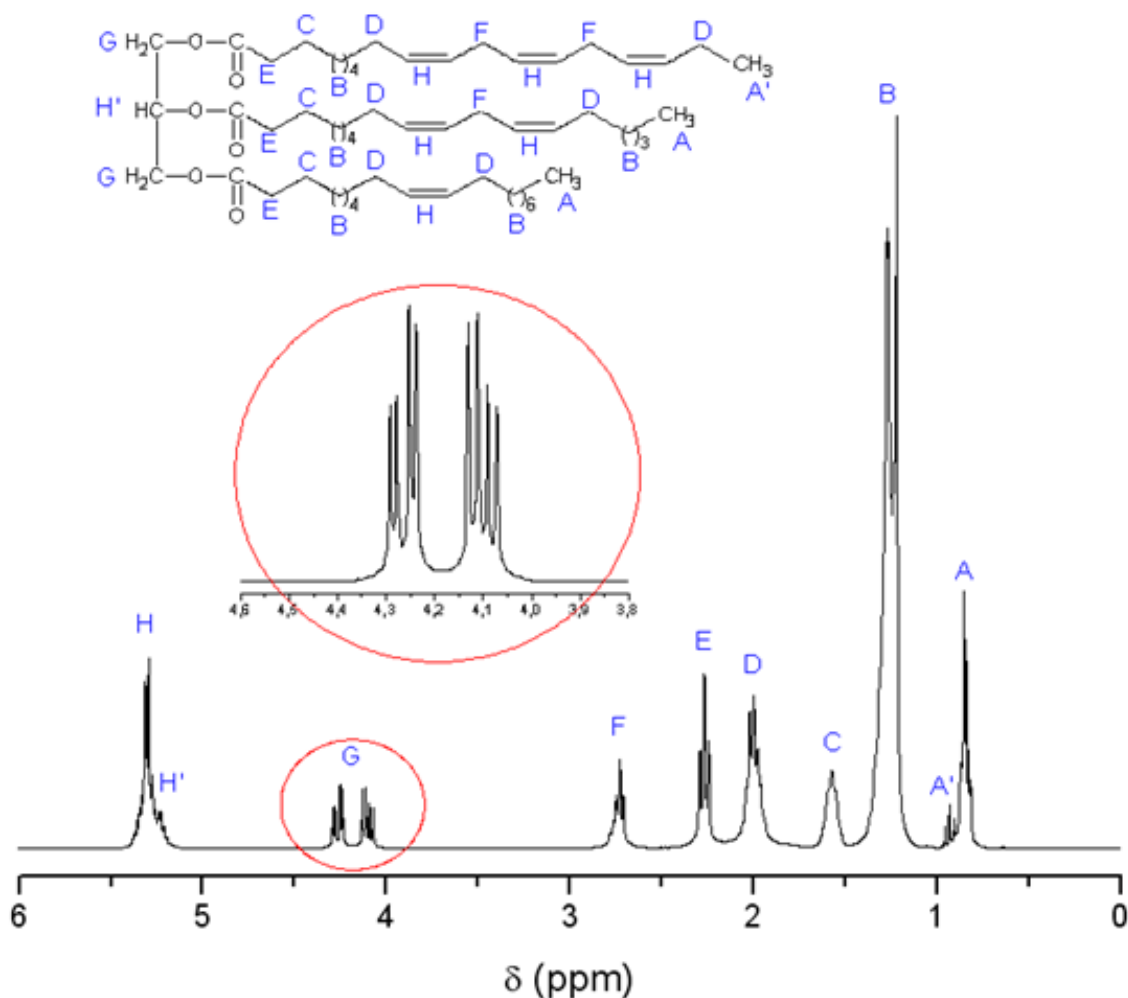


Figura 4.1: Espectro de ^1H -RMN do óleo residual de frituras.
(Estrutura química representada para exemplificação)

Os átomos de hidrogênio do grupamento terminal das cadeias dos ácidos graxos são observados em 0,85 e 0,95 ppm (sinal A e A', respectivamente). Essa diferença deve-se a presença de ésteres com duplas ligações na posição ω -3 (ácido linolênico – $\text{C}_{18:3}$), os quais resultam em maior efeito de desblindagem sobre os hidrogênios terminais, elevando os seus valores de deslocamento químico (de 0,85 para 0,95 ppm). Os sinais entre 1,1 e 2,8 ppm (sinais B a F) são atribuídos aos hidrogênios dos grupamentos metilênicos internos à cadeia de ácido graxo do triglicerídeo. A diferença de deslocamento químico entre eles deve-se a proximidade dos mesmos com as duplas ligações e a carboxila do ácido graxo, conforme indicado na estrutura química do óleo (Fig. 4.1) e do biodiesel (Fig. 4.2 e 4.3).

O sinal que diferencia os triglicerídeos (óleo) dos ésteres é o sinal G, localizado entre 4,1 e 4,3 ppm, referente aos hidrogênios metínicos da sequência glicerídica. O hidrogênio do carbono interno da sequência glicerídica aparece em 5,2 ppm (sinal H')¹⁶⁷, sendo muitas vezes sobreposto pelo sinal correspondente aos hidrogênios diretamente ligados aos carbonos da dupla ligação (sinal H – 5,3 ppm). Diacilgliceróis e monoacilgliceróis são intermediários da reação de transesterificação que ainda apresentam os hidrogênios metilênicos da sequência glicerídica, assim como os triacilglicerídeos, localizados na região entre 3,5 e 4,3 ppm (sinal G)^{162,168}, conforme pode ser observado na Figura 4.2, onde é apresentado o sistema correspondente ao óleo parcialmente convertido em ésteres etílicos.

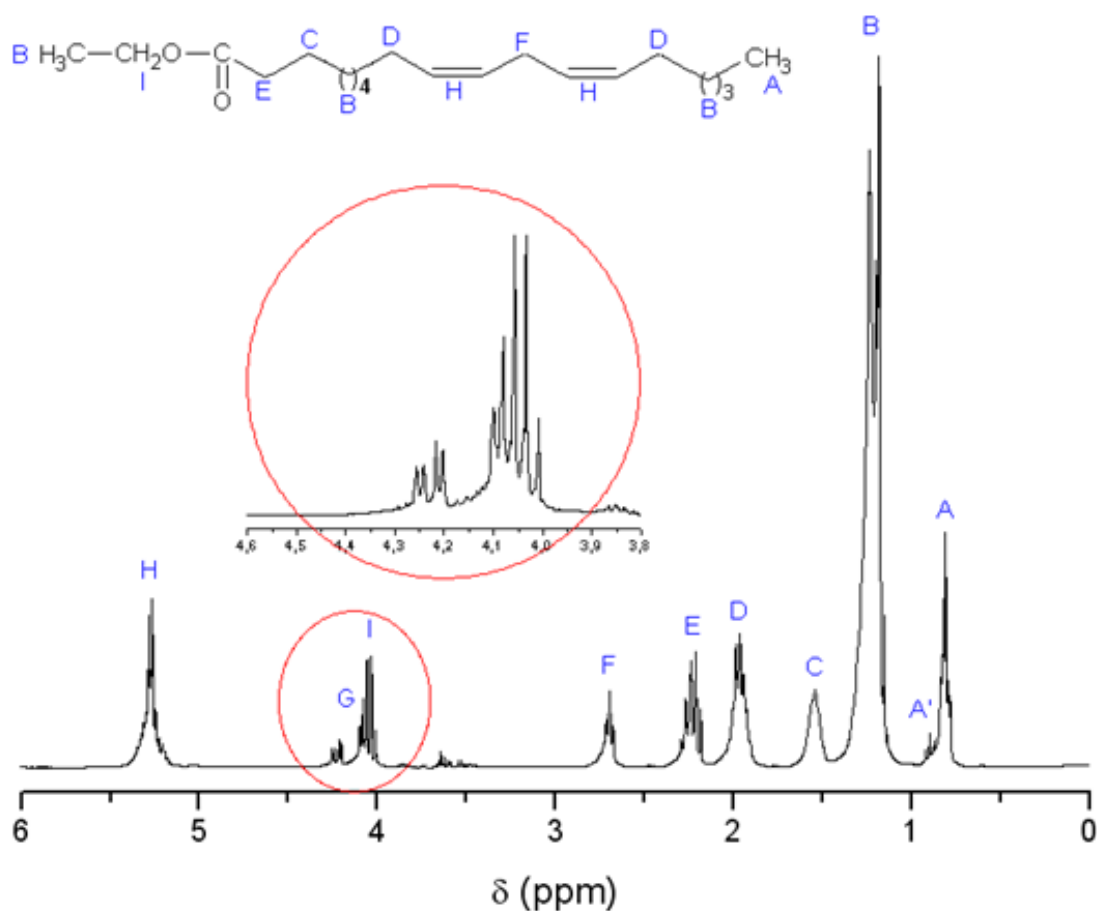


Figura 4.2: Espectro de ¹H-RMN do óleo residual parcialmente convertido em biodiesel. (Estrutura química representada para exemplificação)

Comparando-se as Figuras 4.1 e 4.2, que correspondem ao óleo residual de frituras utilizado como matéria-prima e parcialmente convertido em biodiesel, respectivamente, observa-se que não ocorrem mudanças significativas na região entre 0,85 e 3,0 ppm, região esta relativa aos hidrogênios da metila terminal e dos grupamentos metilênicos internos da cadeia do ácido graxo (sinais A a F). O sinal correspondente aos hidrogênios ligados diretamente aos carbonos das ligações duplas também permanece inalterado (sinal H). Esta

comparação indica que não ocorrem modificações químicas nestas regiões da molécula no decorrer da reação de transesterificação.

A região ampliada na Figura 4.2 apresenta o aparecimento de um quarteto em 4,15 ppm (sinal I) devido aos hidrogênios do grupo CH₂ do éster etílico, o qual confirma o sucesso da reação de transesterificação. O sinal dos hidrogênios do grupo CH₃ do éster etílico aparecem em 1,2 ppm, sendo sobreposto pelo sinal dos outros hidrogênios internos a cadeia (sinal B), o que interfere na sua quantificação. A presença de sinais de pequena intensidade entre 3,5 e 4,3 ppm indica que há resíduos de mono, di e triglicerídeos¹⁶⁸, evidenciando que a reação não foi completa, ou seja, não ocorreu conversão total do óleo em ésteres.

A Figura 4.3 apresenta o espectro de ¹H-RMN do produto obtido após conversão completa do óleo em ésteres etílicos. O mesmo quarteto observado anteriormente no material parcialmente convertido (Fig. 4.2) aparece no produto totalmente convertido no mesmo deslocamento químico (sinal I – 4,15 ppm). O desaparecimento dos sinais em 4,3 ppm confirmam a total conversão e a ausência de resíduos de mono, di e triacilgliceróis.

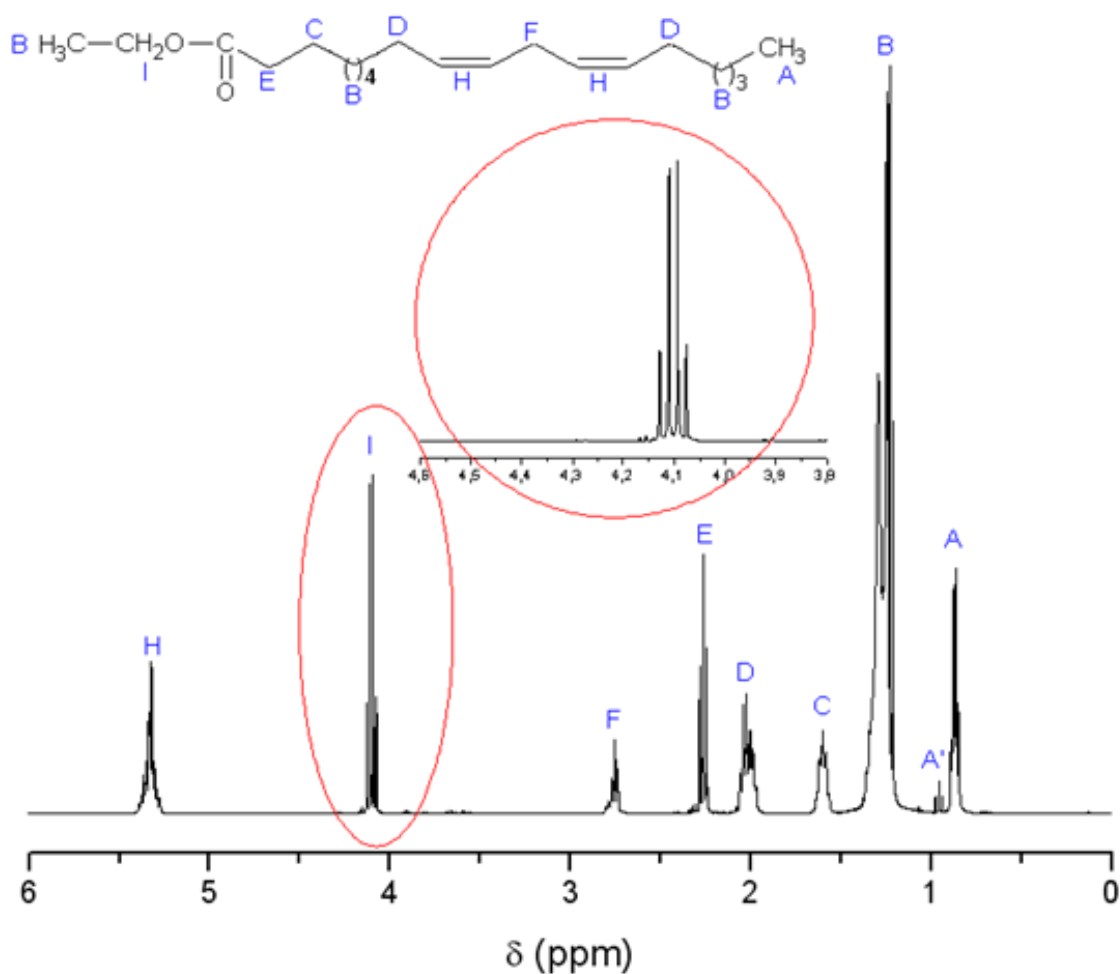


Figura 4.3: Espectro de ¹H-RMN do óleo residual com a maior conversão em biodiesel. (Estrutura química representada para exemplificação)

Os valores correspondentes às integrais de alguns dos sinais apresentados foram usados para avaliar a conversão do óleo em ésteres etílicos (C_{EE}). O sinal que surge em 4,15 ppm, referente aos hidrogênios do grupo CH_2 do éster etílico, corresponde a quantidade de biodiesel nos produtos. O sinal localizado em 2,3 ppm (sinal E) foi escolhido para representar todos os possíveis derivados do óleo, pois este sinal permanece inalterado para o biodiesel, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, sabões, ácidos graxos livres e qualquer outra espécie derivada do óleo que possa ser formada pela reação realizada. Sua escolha deve-se também por se tratar de um sinal facilmente identificável, bem definido e que não sofre sobreposição de outros sinais. Esta região corresponde aos hidrogênios do grupo metilênico adjacentes à carboxila ($\alpha\text{-CH}_2$). O método proposto para o cálculo da conversão do óleo em ésteres etílicos é baseado em uma estratégia confiável que faz uso da espectroscopia de $^1\text{H-RMN}$ para caracterização de mono, di e triacilglicerídeos, bem como de ésteres etílicos de ácidos graxos. Esta metodologia foi estabelecida durante a última década e corroborada pela contribuição de diversos trabalhos e grupos de pesquisa^{36,37,165-171}.

A equação 1 apresenta o procedimento para cálculo da conversão da reação de transesterificação do óleo em biodiesel etílico, relacionando os valores das integrais dos sinais obtidos por $^1\text{H-RMN}$ referentes aos hidrogênios do grupo CH_2 do éster etílico (EE-CH_2 , $\delta = 4.15$ ppm, sinal I) com o referente aos hidrogênios do grupamento metilênico adjacente à carboxila ($\alpha\text{-CH}_2$, $\delta = 2.30$ ppm, sinal E). Além disso, para os casos em que haja resíduo de mono, di e triglicerídeos, deve-se descontar da integral do sinal I o valor referente aos hidrogênios metilênicos da sequência glicéridica (GLI-CH_2 , $\delta = 4.3$ ppm, sinal G), pois estes também aparecem sobrepostos ao sinal I.

$$C_{EE} = \frac{(I_I - I_G) / 2}{I_E / 2} \quad (1)$$

Onde I_I corresponde à integral do sinal do éster etílico, I_G da sequência glicéridica e I_E do grupo metilênico adjacente à carboxila. O fator 2, que divide ambos valores de integral, consiste no fator de normalização devido a cada integral corresponder a dois hidrogênios.

O procedimento de determinação da conversão das reações de transesterificação descrito acima foi utilizado para o cálculo da quantidade de ésteres etílicos obtida em cada reação-teste. As reações-teste foram realizadas variando-se diversos parâmetros reacionais, conforme descrito anteriormente (Capítulo 3.2.1). A Tabela 4.1 apresenta as reações-teste realizadas, com os respectivos parâmetros reacionais e conversões obtidas. A reação indicada

como 32 corresponde às condições otimizadas para a síntese de ésteres metílicos via metodologia TDSP³⁷ e é apresentada para comparação das diferenças de condições necessárias para obtenção de ésteres etílicos e metílicos.

Tabela 4.1: Valores de conversão obtidos pela variação dos parâmetros reacionais.

Reação- teste	1ª etapa (básica)			2ª etapa (ácida)			C _{EE} (%)
	Razão molar*	t (min)	T (°C)	Razão molar*	t (min)	T (°C)	
01	13:1:0,095	30	70	20:1:0,10(0,0525)	90	70	24
02	13:1:0,095	60	65	20:1:0,10(0,0525)	150	70	28
03	13:1:0,095	90	70	20:1:0,10(0,0525)	240	70	31
04	13:1:0,175	60	80	20:1:0,19(0,1025)	120	80	44
05	13:1:0,175	120	75	20:1:0,19(0,1025)	240	72	46
06	20:1:0,100	60	85	40:1:0,14(0,09)	120	85	39
07	20:1:0,100	40	85	40:1:0,10(0,05)	90	85	33
08	12:1:0,170	20	75	-	-	-	36
09	12:1:0,340	20	75	-	-	-	70
10	10:1:0,300	20	70	-	-	-	55
11	10:1:0,300	40	70	-	-	-	64
12	10:1:0,300	60	70	-	-	-	72
13	10:1:0,300	90	70	-	-	-	74
14	10:1:0,300	120	70	-	-	-	79
15	10:1:0,300	150	70	-	-	-	82
16	10:1:0,300	180	70	-	-	-	85
17	10:1:0,300	240	70	-	-	-	87
18	10:1:0,200	120	65	15:1:0,40(0,3)	120	65	55
19	10:1:0,300	120	65	15:1:0,40(0,25)	120	65	71
20	10:1:0,200	120	65	15:1:0,60(0,5)	120	65	69
21	10:1:0,300	120	65	15:1:0,60(0,45)	120	65	78
22	15:1:0,260	40	65	23:1:0,50(0,37)	180	65	66
23	15:1:0,260	40	65	23:1:0,50(0,37)	180	80	70
24	15:1:0,260	40	65	23:1:0,95(0,82)	180	65	84
25	15:1:0,260	40	65	25:1:0,95(0,82)	180	80	89
26	33:1:0,350	30	65	33:1:1,10(0,925)	150	80	95
27	33:1:0,350	30	65	33:1:1,50(1,325)	150	80	98
28	33:1:0,350	30	65	33:1:2,20(2,025)	150	80	99
29	33:1:0,350	30	65	33:1:2,90(2,725)	150	80	98
30	33:1:0,350	30	65	33:1:3,70(3,525)	150	80	98
31	20:1:0,350	30	65	30:1:1,40(1,225)	150	80	98 ± 1
32 ³⁷	10:1:0,094	30	65	15:1:0,19(0,143)	60	65	>97

* Razão molar – etanol:óleo:catalisador. Os valores entre parênteses para a catálise ácida consideram o teor efetivo de H₂SO₄, descontados os mols necessários para neutralização do KOH.

Conforme encontrado na literatura, a quantidade de álcool e catalisador deve ser aumentada para realização da etanólise, em comparação com a metanólise^{23,24,85-87}. O tempo e temperatura de reação também podem ser aumentados com o mesmo propósito^{23,24,85-87}. No entanto, esse aumento deve ser controlado para evitar desperdício de reagentes, energia e

tempo, o que elevaria desnecessariamente os custos de produção. Considerando esta análise, a estratégia de desenvolvimento e otimização da metodologia TDSP para produção de ésteres etílicos seguiu três etapas principais: uso direto dos mesmos parâmetros aplicados para a TDSP metílica; manipulação dos parâmetros da catálise básica e; pequenos ajustes na etapa básica durante a manipulação dos parâmetros da catálise ácida.

O primeiro conjunto de reações (testes 01 a 07) inclui os testes baseados no procedimento da metodologia TDSP metílica³⁷. Os testes 01 a 03 apresentam parâmetros de reação similares aos da TDSP metílica otimizada, incluindo aumento no tempo de reação em ambas etapas (básica e ácida). Os resultados obtidos demonstram que o aumento no tempo de reação resulta em maiores valores de conversão do óleo em ésteres etílicos. No entanto, os valores obtidos são muito baixos ($C_{EE} \leq 30\%$). Nos testes 04 e 05 dobrou-se a quantidade de catalisador em ambas etapas e a conversão chegou a valores em torno de 45%. O aumento na quantidade de etanol (testes 06 e 07) resultou numa pequena elevação da conversão, superior ao aumento do tempo de reação (02 e 03), mas inferior ao aumento na quantidade de catalisador (04 e 05). Este primeiro grupo de reações resultou em conversões bastante inferiores, quando comparados a TDSP metílica, indicando que todos os parâmetros devem ser testados para desenvolvimento da TDSP etílica.

No segundo estágio da otimização (testes 08 a 17), a catálise básica foi estudada isoladamente com o objetivo de elevar a conversão do óleo. A quantidade de catalisador foi dobrada (08) e quadruplicada (09) com relação à reação-base (01) e a conversão foi consideravelmente elevada para 36 e 70%, respectivamente, em apenas 20 min de reação de catálise básica. Em seguida, o tempo de reação da catálise básica foi variado (testes 10 a 17), indicando um comportamento assintótico para 87% de conversão. No entanto, em trabalho anterior para otimização da TDSP metílica³⁷ constatou-se que conversões em torno de 75% na etapa básica são suficientes para que sejam atingidas altas conversões (> 97%) após todo processo.

No terceiro estágio a catálise ácida foi avaliada levando em consideração as condições da etapa básica. Os testes realizados (18 a 21) demonstraram que razões molares similares às da catálise básica resultam em rendimentos inferiores após a catálise ácida, já que a reação 14 apresentou conversão de 79% somente com catálise básica. Portanto, as quantidades de etanol e catalisador ainda necessitavam ser elevadas para que fossem atingidas condições ótimas após a catálise ácida. No próximo conjunto de reações (22 a 25) a quantidade de etanol foi aumentada em ambas as etapas, sendo que a temperatura e a quantidade de catalisador também foram aumentadas na segunda etapa, resultando num aumento significativo da

conversão. Por fim, a quantidade de ácido sulfúrico (testes 26 a 30) foi ajustada, demonstrando que uma razão molar óleo:H₂SO₄ de 1:1,5 (1:1,325 após neutralização do catalisador básico) é eficiente e suficiente para que sejam atingidos valores de conversão acima de 97%.

Após a otimização das condições reacionais, um conjunto de reações com pequenas variações dos parâmetros foi realizado até que fossem atingidos os valores apresentados como reação-teste 31, cujo desvio padrão corresponde a cinco repetições. Adicionalmente, para efeito de comparação, são apresentados na mesma tabela os valores referentes à otimização da TDSP metílica (reação-teste 32)³⁷. A comparação entre os parâmetros otimizados da metanólise e etanólise leva a conclusão que, para que sejam atingidas as mesmas conversões, a etanólise requer maiores quantidades de álcool e catalisadores, bem como temperaturas mais elevadas e tempos de reação mais longos.

O rendimento (α) do processo proposto foi calculado através da equação 4, a qual relaciona o número de mols de produto (biodiesel etílico) obtido com o de reagente (óleo) utilizado (n_{BD}/n_{oil}) em comparação com o rendimento teórico, no qual 1 mol de óleo resulta em 3 mols de biodiesel, levando também em consideração o grau de conversão em ésteres etílicos (C_{EE}) obtidos a partir da técnica de ¹H-RMN. Para tanto, considerou-se o volume inicial de óleo utilizado (V_{oil}), o volume final de biodiesel obtido (V_{BD}) e as correspondentes densidades (ρ_{oil} , ρ_{BD}) para o cálculo da massa, conforme demonstrado na equação 2. De posse destes valores (m_{oil} , m_{BD}), calcularam-se os números de mols utilizados de óleo e obtidos de biodiesel (n_{oil} , n_{BD}), dividindo-se as massas pelas respectivas massas molares médias (M_{oil} , M_{BD}), calculadas conforme a composição em ácidos graxos (equação 3).

$$m_{oil} = V_{oil} \cdot \rho_{oil} ; m_{BD} = V_{BD} \cdot \rho_{BD} \quad (2)$$

$$n_{oil} = \frac{m_{oil}}{M_{oil}} ; n_{BD} = \frac{m_{BD}}{M_{BD}} \quad (3)$$

$$\alpha = \left(\frac{n_{BD} / n_{oil}}{3 / 1} \right) \times C_{EE} \quad (4)$$

A equação 4 proporciona uma boa aproximação dos rendimentos obtidos. Apesar das conversões elevadas observadas, os rendimentos foram significativamente inferiores. O valor médio de α para os cinco experimentos acima destacados (reação-teste 31) foi de 88±4%. Como comparação, o mesmo procedimento foi realizado para a síntese de ésteres etílicos a

partir de outros óleos⁵³ e, apesar das conversões serem as mesmas, os valores de rendimento foram ligeiramente superiores aos encontrados para o óleo residual de frituras: α_{girassol} , $94\pm 2\%$; $\alpha_{\text{linhaça}}$, $94\pm 3\%$; α_{soja} , $92\pm 3\%$. Este resultado indica a presença de impurezas no óleo residual de frituras e que estas são removidas durante o processo de produção e purificação do biodiesel. Além disso, a redução dos valores de rendimento em comparação com as conversões deve-se a realização da reação em condições não anídras e a perdas de material nos processos de separação e purificação subsequentes à reação de transesterificação, características inerentes ao manuseio e decorrência do procedimento laboratorial. Portanto, deve-se enfatizar que o procedimento TDSP para síntese de ésteres etílicos garante altos rendimentos mesmo em condições não anídras.

A figura 4.4 apresenta o espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (^{13}C -RMN) de uma das amostras de biodiesel etílico correspondente a reação-teste 31.

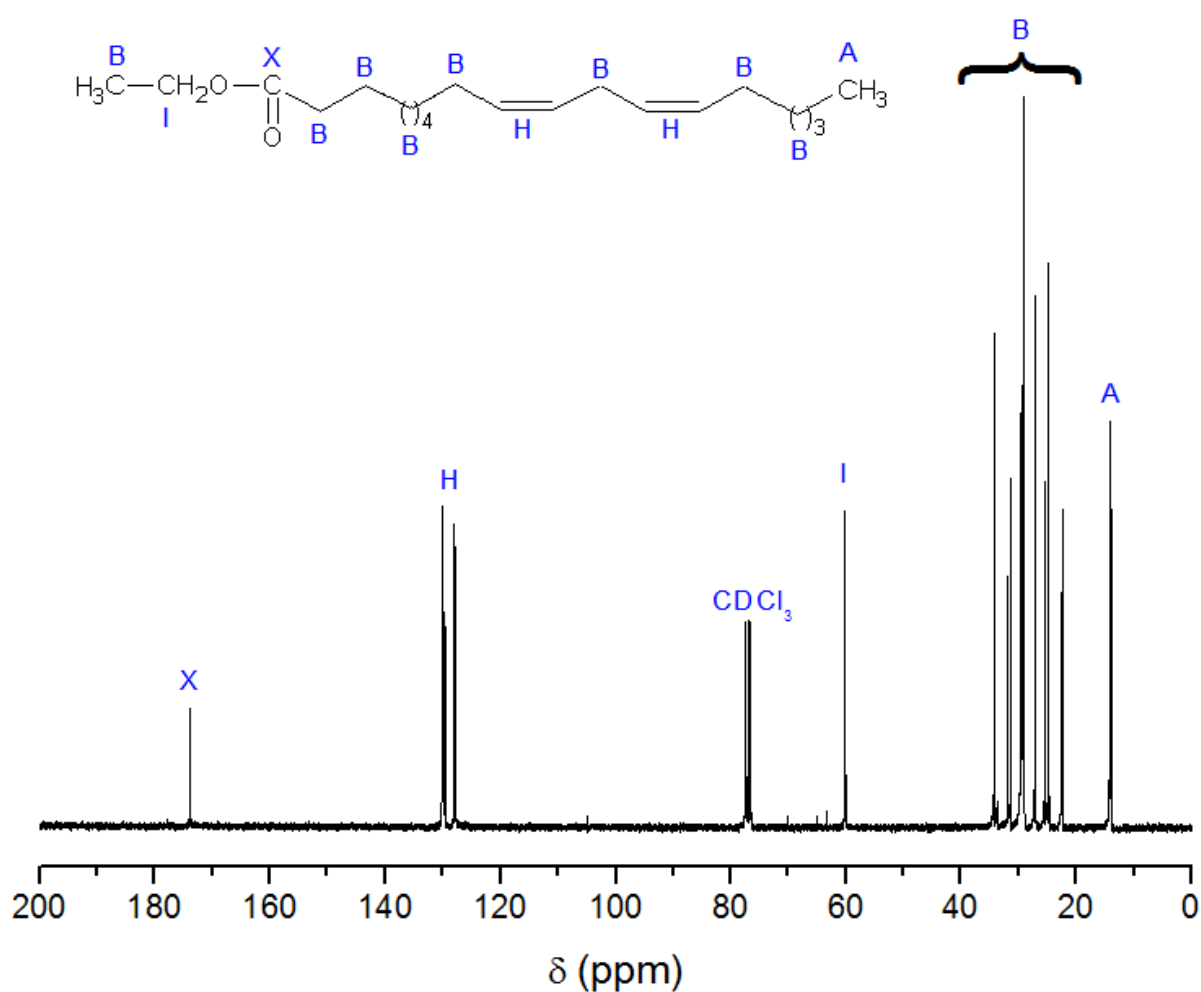


Figura 4.4: Espectro de ^{13}C -RMN do biodiesel etílico do óleo residual de frituras. (Estrutura química representada para exemplificação)

Observa-se que o espectro apresentado é típico de ésteres etílicos derivados de ácidos graxos. O sinal A ($\delta = 14$ ppm) é característico de grupos metílicos terminais, conforme indicado na estrutura da molécula. Os carbonos das ligações duplas (insaturações) aparecem entre 128 e 130 ppm (sinal H). O sinal I ($\delta = 60$ ppm) é referente ao carbono do grupo metilênico (CH_2) do éster etílico ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). O sinal X, localizado em 174 ppm, refere-se ao carbono carboxílico. A presença dos sinais I e X confirmam a obtenção de ésteres etílicos, pois caso o produto majoritário fossem ácidos graxos livres, o sinal referente ao carbono carboxílico (sinal X) apareceria em maiores valores de deslocamento químico ($\delta \approx 180$ ppm) e o sinal referente ao carbono do éster etílico (sinal I) não seria observado. Os demais sinais identificados com a letra B, localizados entre 22 e 35 ppm, referem-se aos carbonos dos grupamentos metilênicos (CH_2) internos da cadeia.

A reação de transesterificação também foi monitorada através da análise de espectros de Infravermelho. A Figura 4.5 mostra o espectro do óleo residual de frituras e do biodiesel etílico dele derivado.

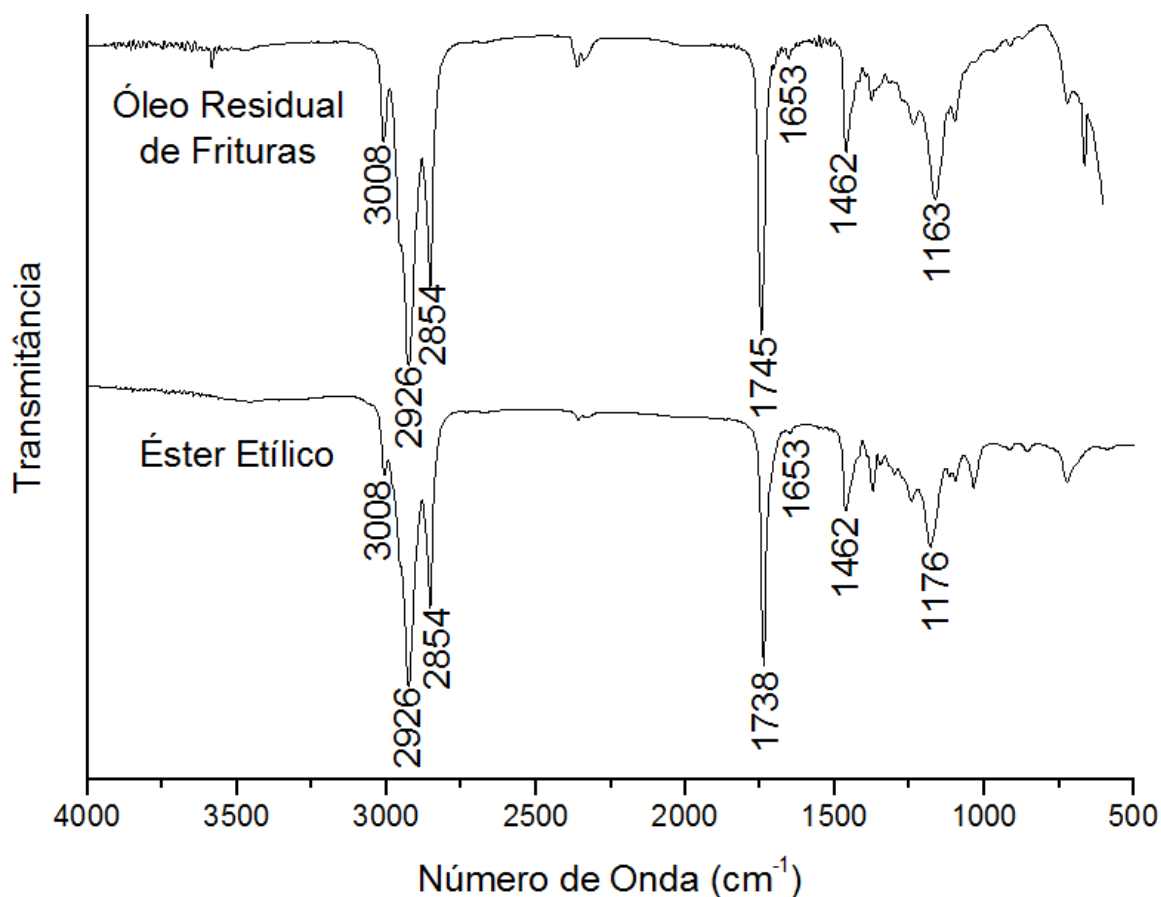


Figura 4.5: Espectro de Infravermelho do óleo residual de frituras e do biodiesel etílico.

As absorções observadas em 3008 cm^{-1} em ambos os espectros referem-se às vibrações axiais dos hidrogênios vinílicos. A banda de baixa intensidade em 1653 cm^{-1} é característica de ligações *cis* di-substituídas¹⁷², que é o caso dos derivados de óleos e gorduras. Os sinais em 2926 e 2854 cm^{-1} , que aparecem nos dois espectros, correspondem às deformações axiais das ligações- σ carbono-hidrogênio dos grupamentos metilênicos (CH_2). Em 1462 cm^{-1} identificam-se as vibrações referentes às ligações- σ carbono-hidrogênio dos grupamentos metílicos terminais (CH_3).

Os sinais de absorção intensos em 1745 e 1738 cm^{-1} (para triglicerídeo e éster etílico, respectivamente) são característicos de deformações axiais de carbonilas de ésteres alifáticos. A posição dessa banda não varia significativamente, é bastante intensa e relativamente livre de interferentes, o que a torna um sinal de fácil identificação num espectro de Infravermelho. O grupo carboxílico identificado é associado a função éster devido a presença de sinais relativos a deformação axial da ligação- σ carbono-oxigênio, presentes na região entre 1300 e 1100 cm^{-1} . Nos espectros apresentados, esse sinal localiza-se em 1163 e 1176 cm^{-1} (para triglicerídeo e éster etílico, respectivamente).

Como pode ser observado, os espectros são bastante similares e característicos de moléculas de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, que é o caso dos triglicerídeos (óleo) e dos ésteres etílicos (biodiesel). Essas similaridades indicam que ambos materiais apresentam os mesmos grupos funcionais, o que sugere que não ocorreram reações paralelas durante as catálises básica e ácida do processo de produção dos ésteres etílicos. Além disso, observa-se que os espectros do óleo e do biodiesel não apresentam nenhuma banda característica de deformação axial assimétrica do íon carboxilato ($-\text{COO}^-$), que estaria localizada na região entre 1600 e 1550 cm^{-1} . A ausência deste tipo de absorção no espectro do biodiesel indica que não há presença de sabões, produtos que poderiam ser formados durante a catálise básica. Portanto, os dados espectrais de Infravermelho e $^1\text{H-RMN}$ dos produtos obtidos a partir da metodologia TDSP etílica indicam elevada conversão na obtenção de ésteres etílicos.

4.2. PROPRIEDADES DO BIODIESEL

Uma série de análises físico-químicas foi realizada para avaliar a qualidade dos ésteres etílicos derivados do óleo residual de frituras. Observa-se na Tabela 4.2 que, de todos os parâmetros estipulados pela ANP para a aplicação dos ésteres como combustível em motores ciclo Diesel, apenas o teor de água e a estabilidade à oxidação do biodiesel etílico de óleo residual encontram-se em discordância ao exigido pela legislação. Estes testes foram

realizados conforme a Resolução ANP 14/2012¹³ e, na mesma tabela estão incluídos os limites com os valores em que se enquadram um biodiesel de qualidade, conforme legislação vigente no Brasil para especificação do biodiesel.

Tabela 4.2: Resultados das análises físico-químicas do biodiesel etílico derivado do óleo residual de frituras.

Propriedade	Unidade	Medido	Limites ¹³	Método
Aspecto	-	LII	LII	Visual
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	886	850 a 900	ABNT NBR 14065
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	5,4	3,0 a 6,0	ABNT NBR 10441
Teor de água, máx.	mg/kg	435	200	ASTM D 6304
Ponto de fulgor, mín.	°C	152	100	ABNT NBR 14598
Enxofre total, máx.	mg/kg	4,8	10	ASTM D 5453
Sódio, máx.	mg/kg	0,42	5 (Na + K)	ABNT NBR 15556
Potássio, máx.	mg/kg	0,73	5 (Na + K)	ABNT NBR 15556
Cálcio, máx.	mg/kg	2,38	5 (Ca + Mg)	EN 14538
Magnésio, máx.	mg/kg	0,10	5 (Ca + Mg)	EN 14538
Número de cetano	-	52	Anotar	ASTM D 6890
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	2	inverno 5, verão 14 (RS)	ABNT NBR 14747
Ponto de névoa	°C	3	Anotar	ABNT NBR 11346
Ponto de fluidez	°C	-2	Anotar	ABNT NBR 11349
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,37	0,50	ABNT NBR 14448
Glicerol livre, máx.	% massa	0,01	0,02	EN 14105
Glicerol total, máx.	% massa	0,22	0,25	EN 14105
Metanol e/ou etanol, máx.	% massa	0,08	0,20	EN 14110
Índice de iodo	g/100g	97	Anotar	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	4,5	6	EN 14112

LII – Límpido e isento de impurezas.

Anotar – Não há limites estabelecidos, mas os parâmetros devem ser monitorados.

O fato de parâmetros como massa específica, viscosidade cinemática, glicerol total, número de cetano e índice de acidez, juntamente com o teor de ésteres determinado por ¹H-RMN (Seção 4.1), estarem de acordo com os limites estipulados pela resolução indicam o sucesso da reação de transesterificação modificada para a obtenção dos ésteres etílicos a partir do óleo residual de frituras. Isso comprova que o produto majoritário obtido durante o processo foi o biodiesel etílico. Além disso, a concordância com a norma de parâmetros como teores de enxofre, sódio, potássio, cálcio, magnésio, glicerol livre, glicerol total e etanol, aspecto, ponto de fulgor e índice de acidez atesta que os processos de purificação empregados foram eficazes na remoção de eventuais impurezas resultantes do processo de obtenção do biodiesel.

Para o teor de água, das diversas amostras analisadas, apenas duas apresentaram valores abaixo do limite anteriormente estipulado de 500 mg/kg (RANP 07/2008¹⁷³, vigente até maio de 2012), sendo que nenhuma delas encontra-se abaixo dos novos limites estabelecidos (350 mg/kg até dezembro de 2013 e 200 mg/kg a partir de janeiro de 2014)¹³. Este fato pode ser explicado pela higroscopicidade do etanol e sua característica de formar azeótropo com a água, favorecendo a absorção de umidade pelos ésteres etílicos. Maior eficiência nos processos de secagem dos produtos e boas práticas durante o armazenamento tornam-se necessários para o atendimento deste importante parâmetro para especificação do biodiesel. Cabe ressaltar que nos processos industriais de purificação do biodiesel utilizam-se comumente resinas de troca iônica, o que resulta na redução do teor de água devido à eficiência do processo para este propósito, juntamente com a supressão do contato dos produtos com água através da não aplicação do processo de lavagem.

Além do teor de água, outra propriedade que está em discordância com o exigido pela resolução da ANP é a estabilidade à oxidação, que apresenta um limite mínimo de 6 h, enquanto que as amostras obtidas resultaram em um valor médio de estabilidade de 4,5 h. Este resultado está relacionado com a ausência de compostos antioxidantes e deve-se, principalmente, a duas características intrínsecas aos ésteres que compõem o biodiesel: presença de oxigênios e duplas ligações na molécula dos ésteres alquílicos¹⁰³. Na tentativa de elevar a estabilidade do biodiesel, estudos foram realizados a partir da adição de ésteres hidrogenados, conforme apresentado na sequência. Além disso, a avaliação de propriedades térmicas por TGA e DSC do biodiesel etílico derivado de OGRs é apresentada subsequentemente, inclusive com a comparação com ésteres metílicos e etílicos derivados de outras fontes oleaginosas.

4.2.1. Estabilidade à Oxidação e Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

A limitada estabilidade à oxidação do biodiesel é um dos principais empecilhos encontrados para a disseminação de sua aplicação¹⁰⁷. Essa baixa estabilidade relaciona-se a duas características intrínsecas das cadeias dos ésteres, presença de oxigênios e duplas ligações¹⁰³. Comumente, antioxidantes sintéticos são adicionados para elevar a estabilidade do biodiesel frente à oxidação. A modificação dos tipos e teores de ácidos graxos que compõem o biodiesel têm atraído interesse como processo alternativo para contornar este viés^{103,107}. Formulações com elevados teores de ésteres saturados e reduzidos teores de poli-insaturados

aumentaram consideravelmente a estabilidade à oxidação. No entanto, o biodiesel com esta composição apresenta problemas relacionados às propriedades de fluxo a baixas temperaturas.

A hidrogenação parcial dos ésteres apresenta-se como alternativa para contornar esta dualidade, pois quando realizada com controle adequado, permite a obtenção de mistura com reduzido teor de insaturações, mantendo um teor mínimo para garantia da fluidez do biodiesel em baixas temperaturas e elevando consideravelmente sua estabilidade à oxidação.

Para avaliação da possibilidade de utilização de ésteres parcialmente hidrogenados como melhoradores de estabilidade à oxidação, sintetizou-se biodiesel metílico³⁷ e etílico⁵³ de gordura vegetal hidrogenada (GVH – óleo de soja parcialmente hidrogenado), o qual foi adicionado em diversas proporções (25, 50 e 75%) em blendas com biodiesel proveniente de outras fontes: óleo de soja comercial (SoCo – com adição de antioxidantes), óleo de soja sem aditivos (SoSA – sem adição de antioxidantes), óleo residual de frituras (SoFr – proveniente de soja). O biodiesel puro e as blendas foram submetidas aos testes de estabilidade à oxidação (Rancimat[®] – EN 14112 – Figura 4.6) e ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF – ABNT NBR 14747 – Figura 4.7). Esta avaliação visa à possibilidade de obtenção de biodiesel proveniente de óleo de soja (e derivados) com características que atendam os limites de estabilidade à oxidação, mantendo-se as especificações para fluxo a baixas temperaturas.

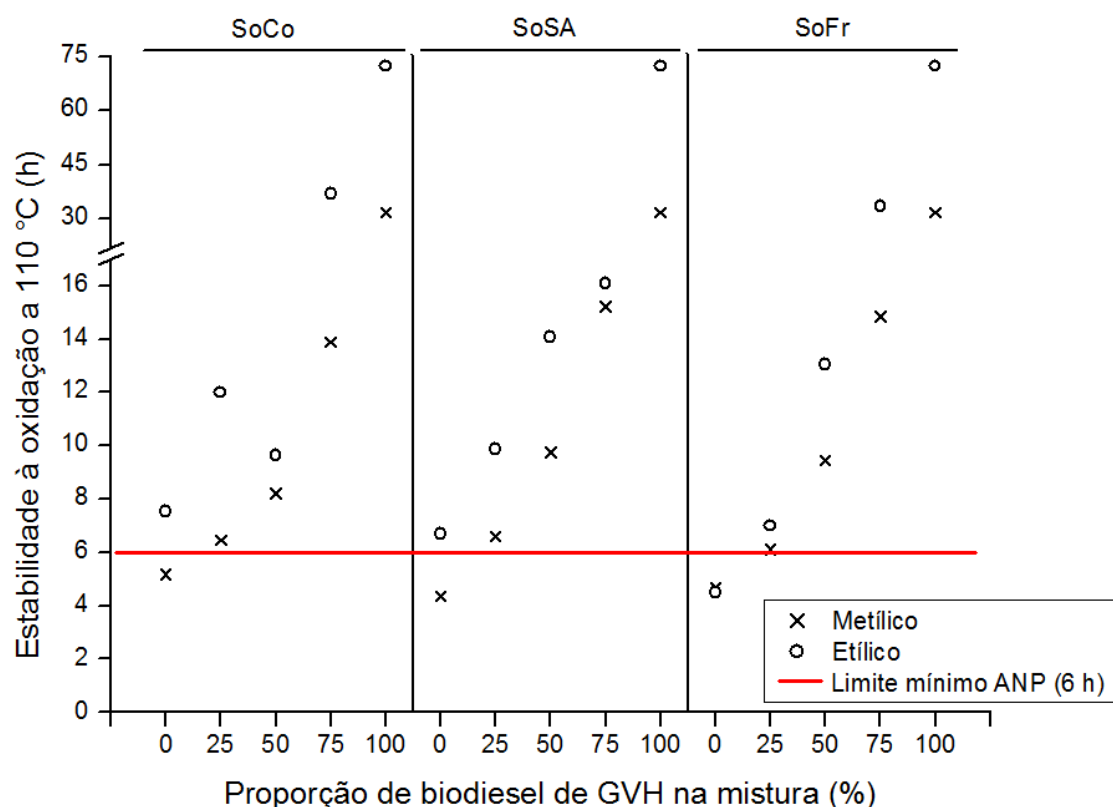


Figura 4.6: Estabilidade à oxidação das blendas de biodiesel de óleo de soja comercial (SoCo), óleo de soja sem aditivos (SoSA) e óleo residual de frituras (SoFr) com biodiesel de gordura vegetal hidrogenada (GVH).

Conforme pode ser visualizado na Figura 4.6, o biodiesel proveniente de GVH apresentou elevada estabilidade à oxidação (metílico, 31,8 h; etílico, 72,3 h), o que pode ser explicado, não somente pela redução do índice de insaturações, como também pela isomerização (*cis* para *trans*) de suas duplas ligações durante o processo de hidrogenação. A linha vermelha representa o limite de 6 h estipulado pela ANP¹³. Nos países da União Europeia o limite aplicado é de 8 h, enquanto que nos Estados Unidos o limite é de 3 h. Pode-se observar que o biodiesel de GVH atende com folga o parâmetro exigido, demonstrando que o processo de hidrogenação parcial tem considerável potencial para melhorar a estabilidade do biodiesel. Outro fato a ser observado é que o biodiesel etílico apresenta maior estabilidade que o metílico. A adição de biodiesel de GVH aumenta gradativamente a estabilidade à oxidação das blendas, fazendo com que um percentual de 25% seja suficiente para atingir os parâmetros exigidos, inclusive para o biodiesel originário de óleo residual de frituras, mesmo sem a adição de antioxidantes.

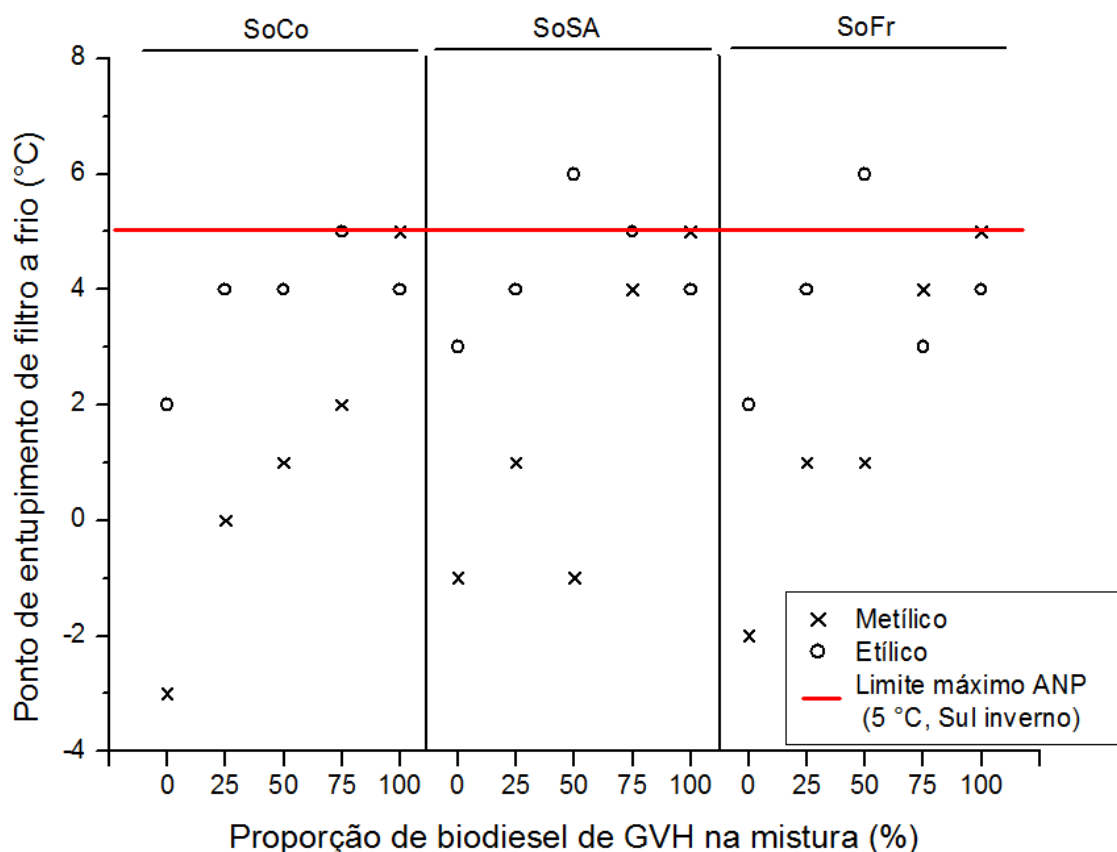


Figura 4.7: Ponto de entupimento de filtro a frio das blendas de biodiesel de óleo de soja comercial (SoCo), óleo de soja sem aditivos (SoSA) e óleo residual de frituras (SoFr) com biodiesel de gordura vegetal hidrogenada (GVH).

Passando-se para a avaliação do PEFF optou-se por apresentar os limites aplicados no inverno na região Sul do país, que são os mais rigorosos do território nacional, devido ao fato deste local apresentar as menores temperaturas durante o inverno (período crítico para a solidificação do biodiesel). Para as condições de verão, quando o limite máximo de PEFF do biodiesel na região Sul é de 14 °C, observa-se que todas as amostras atendem o limite estabelecido com folga, pois encontram-se consideravelmente abaixo do limite máximo estipulado. Para as condições de inverno, onde o limite máximo de PEFF é de 5 °C – conforme apresentado na Figura 4.7 – apenas duas blends de biodiesel etílico (SoSA 50% e SoFr 50%) estão acima do limite estabelecido pela resolução da ANP, ou seja, fora da especificação. Pode-se observar, inclusive, que o biodiesel de GVH puro encontra-se dentro da especificação de PEFF, tanto para verão como para inverno. Comparando-se o biodiesel metílico com o etílico, verifica-se que os ésteres sintetizados com metanol apresentam PEFF menores que os obtidos através da reação com etanol.

A tabela 4.3 traz os dados de composição média em ácidos graxos de ésteres alquílicos para cada amostra avaliada, bem como o respectivo número médio de duplas ligações por cadeia, para auxiliar na avaliação dos resultados de estabilidade à oxidação e PEFF. Utilizou-se a técnica de ¹H RMN para determinação do número de insaturações com base em correlação previamente determinada deste método com o índice de iodo^{174,175}, técnica comumente aplicada para esta finalidade.

Tabela 4.3: Composição em ácidos graxos e número médio de duplas ligações por cadeia para cada tipo de biodiesel obtido a partir das amostras e calculado por ¹H RMN.

Biodiesel	C _{16:0} + C _{18:0} (%)	C _{18:1} (%)	C _{18:2} (%)	C _{18:3} (%)	insaturações
SoCo Metílico	15	30	48	7	1,5
SoCo Etílico	14	30	50	6	1,5
SoSA Metílico	17	27	49	7	1,5
SoSA Etílico	16	27	50	7	1,5
SoFr Metílico	21	36	37	6	1,3
SoFr Etílico	20	34	40	6	1,3
GVH Metílico	22	74	2	2	0,9
GVH Etílico	22	73	3	2	0,9

Observa-se que o biodiesel proveniente do óleo residual de frituras apresenta maior teor de ésteres saturados e monoinsaturados e menor quantidade de insaturações que os provenientes do óleo de soja cru. Isso poderia levantar a possibilidade de que este tipo de biodiesel apresentasse maior estabilidade à oxidação devido a sua composição em percentual de ácidos graxos. No entanto, o biodiesel derivado de OGRs apresenta valores de estabilidade

à oxidação ligeiramente inferiores que os derivados do óleo de soja cru, o que pode ser considerado normal, já que o mesmo pode conter maior teor de impurezas resultantes do processo de cocção dos alimentos, bem como a presença de compostos degradados e oxidados devido às altas temperaturas a que foram submetidos. Para o caso do biodiesel derivado do óleo de soja parcialmente hidrogenado (GVH), observa-se que o processo de hidrogenação reduz drasticamente o teor de ésteres poli-insaturados, aumentando consideravelmente o teor de monoinsaturados e levemente o de saturados. Portanto, a presença de um considerável teor de ligações duplas ligações (0,9) pode explicar a pequena variação observada nas propriedades de fluxo a frio deste material frente aos derivados de soja não hidrogenados. No entanto, este teor de insaturações contraria a imensa elevação da estabilidade à oxidação deste material. Portanto, levanta-se a possibilidade de que a isomerização das duplas ligações dos ácidos graxos que compõem o óleo de soja, decorrente do processo de hidrogenação parcial, seja responsável por esta alta estabilidade à oxidação^{176,177}. Como pode ser observado na Figura 4.8, duplas ligações de configuração *trans* resultam em conformações espaciais similares a cadeias saturadas, o que pode explicar a dificuldade de degradação dos ésteres parcialmente hidrogenados.

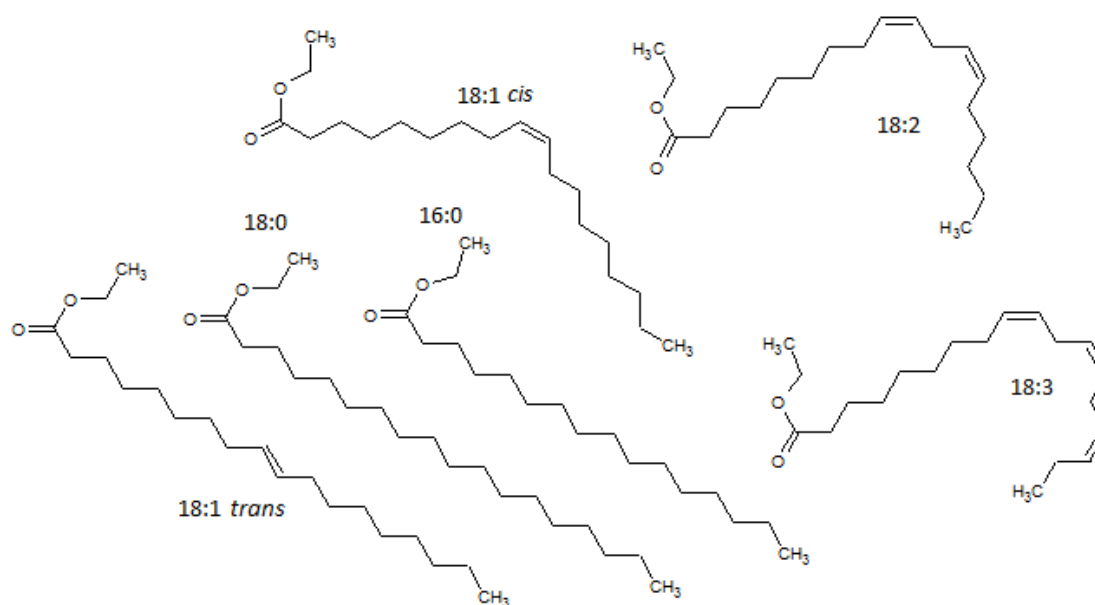


Figura 4.8: Principais ésteres que compõem as amostras estudadas.

A diferença de estabilidade à oxidação entre ésteres etílicos e metílicos pode estar ligada ao processo de transesterificação em duas etapas realizado para obtenção do biodiesel (*Transesterification Double Step Process* – TDSP^{37,53}). Procedimentos realizados em altas temperaturas, meios reacionais protonáveis e com baixo pH^{176,177} podem favorecer a

ocorrência de isomerização de duplas ligações. Estas condições são observadas durante a segunda etapa do processo de transesterificação da TDSP (catálise ácida). Como pode ser observado na Tabela 4.1, a quantidade de ácido sulfúrico adicionada no processo TDSP etílico é sete vezes maior que o necessário para a síntese de ésteres metílicos. Além disso, a temperatura é mais elevada (65 °C, metanol; 80 °C, etanol) e o tempo de reação é 2,5 vezes maior. Estas condições indicam um possível favorecimento do processo de isomerização durante a obtenção do biodiesel etílico, frente ao que ocorre durante a síntese do biodiesel metílico. Com um maior percentual de ésteres com insaturações de isomeria do tipo *trans*, os ésteres etílicos apresentariam uma maior estabilidade à oxidação que os ésteres metílicos.

Considerando-se a possibilidade de exportação do biodiesel para países europeus, observa-se a dificuldade em atingir os valores de PEFF exigidos, apresentados na Tabela 2.3. Na maioria dos países o limite superior de PEFF para o verão é de 0 °C, o qual foi obtido apenas nos casos do biodiesel metílico puro (SoCo, SoSA e SoFr) e nas blendas de biodiesel metílico 25/75 de GVH/SoCo e 50/50 de GVH/SoSA, sendo que destes, apenas a blenda 50/50 de GVH/SoSA atende à especificação europeia de estabilidade à oxidação – mínimo de 8 h para o ensaio de Rancimat[®] (EN 14112). Para as condições de inverno, onde os limites variam de -5 a -26 °C, nenhuma das amostras de biodiesel sintetizadas poderia ser aplicada, conforme pode ser visualizado a partir dos resultados de PEFF (Figura 4.7) e dos limites aplicados pelos países europeus (Tabela 2.3). Se considerarmos somente a possibilidade de atender o limite inferior de estabilidade à oxidação aplicado pela União Europeia (8 h), as blendas com 50% ou mais de biodiesel derivado de GVH, tanto metílico quanto etílico, enquadram-se dentro da especificação, juntamente com duas blendas de biodiesel etílico 25/75 de GVH/SoCo e 25/75 de GVH/SoSA. Nenhuma das amostras de biodiesel puro (SoCo, SoSA e SoFr) atende a especificação, bem como a maioria das blendas com somente 25% de biodiesel de GVH.

4.2.2. Avaliação de Blendas de Biodiesel com Diesel

Para finalizar a avaliação da aplicabilidade dos diferentes tipos de biodiesel como combustível, verificou-se o impacto da adição de diferentes teores de biodiesel (5, 10 e 20%) sobre as propriedades de fluxo a baixas temperaturas e estabilidade à oxidação em blendas com diesel comercial isento de biodiesel (S10 e S500). Na tabela 4.4 são apresentados os limites máximos de ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) estipulados pela ANP¹⁴⁸ para o diesel e suas blendas com biodiesel para diferentes unidades da federação em todos os

períodos do ano, os quais são diferentes e mais rigorosos que os aplicados para o biodiesel puro (Tabela 2.2 – Seção 2.2.4).

Tabela 4.4: Limites máximos de PEFF para o diesel e suas blendas com biodiesel para os estados brasileiros conforme os meses do ano.

Unidade da federação	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, máx. (°C)							
	Dez/Jan/Fev	Mar	Abr	Mai/Jun/Jul	Ago	Set	Out	Nov
DF, GO, MT, ES, RJ	12	12	10	5	8	8	10	12
SP, MG, ES	12	12	7	3	3	7	9	9
PR, SC, RS	10	7	7	0	0	0	7	7

Entretanto, na legislação da ANP, não constam limites de estabilidade à oxidação para blendas entre diesel e biodiesel. Os limites de estabilidade existem apenas para os compostos puros (B0 e B100). Para o biodiesel puro utiliza-se a metodologia Rancimat (EN 14112) e para o diesel puro, ASTM D 5304. Apesar do objetivo em comum de quantificação da mesma propriedade, as metodologias diferem consideravelmente no método de ensaio para aquisição dos resultados, tanto que os resultados de estabilidade à oxidação são expressos em unidades diferentes para cada ensaio: h para EN 14112; mg/100 mL para ASTM D 5304. A busca pela uniformização das metodologias aplicadas mundialmente foi discutida previamente na Seção 2.2.4, sendo que ainda não há um consenso sobre qual metodologia é capaz de determinar com maior fidelidade a resposta de misturas de diesel e biodiesel frente a processos e ambientes oxidativos e degradativos. Devido à inexistência de metodologia determinada pela ANP, optou-se pela utilização da metodologia Rancimat modificada (EN 15751) para avaliação da estabilidade à oxidação das blendas, devido ao fato que ela está em avaliação pela própria ANP para integrar a especificação destes combustíveis e também por estar contemplada no *Worldwide Fuel Charter*¹⁰⁸ como uma potencial metodologia para uniformização mundial da especificação da estabilidade à oxidação de combustíveis utilizados em motores ciclo Diesel.

Foram preparadas blendas contendo 5, 10 e 20% de biodiesel em diesel petroquímico do tipo A (isento de biodiesel) com diferentes teores de enxofre, 10 e 500 ppm – S10 e S500, respectivamente. Para as blendas, foram utilizados os oito tipos de biodiesel avaliados anteriormente: metílico e etílico derivados de óleo de soja comercial (SoCo), óleo de soja sem aditivos (SoSA), óleo residual de frituras (SoFr – proveniente de soja) e gordura vegetal hidrogenada (GVH – óleo de soja parcialmente hidrogenado). Nas Tabelas 4.5 e 4.6 são apresentados os resultados de ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) e de estabilidade à oxidação (EN 15751) para as blendas, às quais estão descritas nas tabelas. Os resultados de

PEFF e estabilidade à oxidação (EN 14112) para os respectivos biodieseis puros apresentados previamente (Figuras 4.6 e 4.7), estão nas Tabelas 4.5 e 4.6 para efeito de comparação.

Tabela 4.5: Estabilidade à oxidação e ponto de entupimento de filtro a frio das blendas de diesel e biodiesel metílico.

Descrição da amostra	PEFF (°C)	Estabilidade à oxidação (h)
S1M05C - Diesel S10 com 5% de Biodiesel Metílico de Óleo de Soja Comercial	-11	17,7
S1M10C - Diesel S10 com 10% de Biodiesel Metílico de Óleo de Soja Comercial	-11	12,7
S1M20C - Diesel S10 com 20% de Biodiesel Metílico de Óleo de Soja Comercial	-9	8,5
S5M05C - Diesel S500 com 5% de Biodiesel Metílico de Óleo de Soja Comercial	-19	4,8
S5M10C - Diesel S500 com 10% de Biodiesel Metílico de Óleo de Soja Comercial	-16	58,7
S5M20C - Diesel S500 com 20% de Biodiesel Metílico de Óleo de Soja Comercial	-14	21,7
Me100SoCo - Biodiesel Metílico de Óleo de Soja Comercial (100%)	-4	5,2
S1M05A - Diesel S10 com 5% de Biodiesel Metílico de Óleo de Soja Sem Aditivos	-16	7,1
S1M10A - Diesel S10 com 10% de Biodiesel Metílico de Óleo de Soja Sem Aditivos	-16	3,1
S1M20A - Diesel S10 com 20% de Biodiesel Metílico de Óleo de Soja Sem Aditivos	-16	8,5
S5M05A - Diesel S500 com 5% de Biodiesel Metílico de Óleo de Soja Sem Aditivos	-14	4,2
S5M10A - Diesel S500 com 10% de Biodiesel Metílico de Óleo de Soja Sem Aditivos	-18	2,4
S5M20A - Diesel S500 com 20% de Biodiesel Metílico de Óleo de Soja Sem Aditivos	-18	18,8
Me100SoSA - Biodiesel Metílico de Óleo de Soja Sem Aditivos (100%)	-1	4,4
S1M05F - Diesel S10 com 5% de Biodiesel Metílico de Óleo Residual de Frituras	-22	4,2
S1M10F - Diesel S10 com 10% de Biodiesel Metílico de Óleo Residual de Frituras	-16	2,3
S1M20F - Diesel S10 com 20% de Biodiesel Metílico de Óleo Residual de Frituras	-15	9,9
S5M05F - Diesel S500 com 5% de Biodiesel Metílico de Óleo Residual de Frituras	-19	4,6
S5M10F - Diesel S500 com 10% de Biodiesel Metílico de Óleo Residual de Frituras	-18	172,6
S5M20F - Diesel S500 com 20% de Biodiesel Metílico de Óleo Residual de Frituras	-17	26,1
Me100SoFr - Biodiesel Metílico de Óleo Residual de Frituras (100%)	-2	4,7
S1M05G - Diesel S10 com 5% de Biodiesel Metílico de Gordura Vegetal Hidrogenada	-12	25,9
S1M10G - Diesel S10 com 10% de Biodiesel Metílico de Gordura Vegetal Hidrogenada	-11	0,4
S1M20G - Diesel S10 com 20% de Biodiesel Metílico de Gordura Vegetal Hidrogenada	-14	21,3
S5M05G - Diesel S500 com 5% de Biodiesel Metílico de Gordura Vegetal Hidrogenada	-16	9,0
S5M10G - Diesel S500 com 10% de Biodiesel Metílico de Gordura Vegetal Hidrogenada	-15	29,1
S5M20G - Diesel S500 com 20% de Biodiesel Metílico de Gordura Vegetal Hidrogenada	-5	1,3
Me100GVH - Biodiesel Metílico de Gordura Vegetal Hidrogenada (100%)	5	31,8

Observa-se uma tendência de elevação na temperatura de entupimento de filtro com o aumento do teor de biodiesel na blenda. Este comportamento já era esperado, pois o PEFF do biodiesel é superior ao do diesel. Entretanto, há alguns valores inesperados para as blendas com biodiesel de GVH, especialmente para o caso do diesel S10 com biodiesel etílico de GVH, sendo, por exemplo, o PEFF da amostra S1E20G (8 °C) superior ao do biodiesel de GVH puro (4 °C). Apesar deste comportamento imprevisto observado em algumas blendas entre diesel e biodiesel de GVH, a maioria das amostras (inclusive blendas com 20% de

biodiesel) apresentaram PEFF abaixo de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, que atende com folga a especificação da ANP¹⁴⁸, apresentada na Tabela 4.4.

Tabela 4.6: Estabilidade à oxidação e ponto de entupimento de filtro a frio das blendas de diesel e biodiesel etílico.

Descrição da amostra	PEFF ($^{\circ}\text{C}$)	Estabilidade à oxidação (h)
S1E05C - Diesel S10 com 5% de Biodiesel Etílico de Óleo de Soja Comercial	-13	16,2
S1E10C - Diesel S10 com 10% de Biodiesel Etílico de Óleo de Soja Comercial	-13	13,3
S1E20C - Diesel S10 com 20% de Biodiesel Etílico de Óleo de Soja Comercial	-14	15,2
S5E05C - Diesel S500 com 5% de Biodiesel Etílico de Óleo de Soja Comercial	-18	0,5
S5E10C - Diesel S500 com 10% de Biodiesel Etílico de Óleo de Soja Comercial	-17	0,4
S5E20C - Diesel S500 com 20% de Biodiesel Etílico de Óleo de Soja Comercial	-19	28,8
Et100SoCo - Biodiesel Etílico de Óleo de Soja Comercial (100%)	2	7,5
S1E05A - Diesel S10 com 5% de Biodiesel Etílico de Óleo de Soja Sem Aditivos	-16	3,7
S1E10A - Diesel S10 com 10% de Biodiesel Etílico de Óleo de Soja Sem Aditivos	-13	3,6
S1E20A - Diesel S10 com 20% de Biodiesel Etílico de Óleo de Soja Sem Aditivos	-15	6,4
S5E05A - Diesel S500 com 5% de Biodiesel Etílico de Óleo de Soja Sem Aditivos	-21	3,5
S5E10A - Diesel S500 com 10% de Biodiesel Etílico de Óleo de Soja Sem Aditivos	-16	0,3
S5E20A - Diesel S500 com 20% de Biodiesel Etílico de Óleo de Soja Sem Aditivos	-14	0,1
Et100SoSA - Biodiesel Etílico de Óleo de Soja Sem Aditivos (100%)	3	6,7
S1E05F - Diesel S10 com 5% de Biodiesel Etílico de Óleo Residual de Frituras	-15	2,9
S1E10F - Diesel S10 com 10% de Biodiesel Etílico de Óleo Residual de Frituras	-15	3,6
S1E20F - Diesel S10 com 20% de Biodiesel Etílico de Óleo Residual de Frituras	-17	7,4
S5E05F - Diesel S500 com 5% de Biodiesel Etílico de Óleo Residual de Frituras	-18	8,3
S5E10F - Diesel S500 com 10% de Biodiesel Etílico de Óleo Residual de Frituras	-20	2,9
S5E20F - Diesel S500 com 20% de Biodiesel Etílico de Óleo Residual de Frituras	-20	8,0
Et100SoFr - Biodiesel Etílico de Óleo Residual de Frituras (100%)	2	4,5
S1E05G - Diesel S10 com 5% de Biodiesel Etílico de Gordura Vegetal Hidrogenada	-3	0,8
S1E10G - Diesel S10 com 10% de Biodiesel Etílico de Gordura Vegetal Hidrogenada	1	0,9
S1E20G - Diesel S10 com 20% de Biodiesel Etílico de Gordura Vegetal Hidrogenada	8	107,6
S5E05G - Diesel S500 com 5% de Biodiesel Etílico de Gordura Vegetal Hidrogenada	-20	29,6
S5E10G - Diesel S500 com 10% de Biodiesel Etílico de Gordura Vegetal Hidrogenada	-14	0,4
S5E20G - Diesel S500 com 20% de Biodiesel Etílico de Gordura Vegetal Hidrogenada	-14	1,0
Et100GVH - Biodiesel Etílico de Gordura Vegetal Hidrogenada (100%)	4	72,3

Ao contrário do observado para o biodiesel puro, onde as amostras de biodiesel metílico de um mesmo óleo normalmente apresentaram PEFF inferior às amostras de biodiesel etílico, para as blendas de diesel com biodiesel não foi possível observar esta diferenciação. Pode-se concluir que o comportamento quanto às propriedades de fluxo a baixas temperaturas do biodiesel em blendas com diesel é influenciado pelo teor de enxofre do diesel, sofre pequena influência da fonte oleaginosa de origem do biodiesel e do teor do mesmo na blenda e independe do álcool (metílico ou etílico) utilizado na síntese do biodiesel.

A influência do teor de enxofre sobre o PEEF pode estar relacionada com a presença de compostos de enxofre ligados comuns em derivados de petróleo, como tiofenos e benzotiofenos. A maior quantidade destes compostos no diesel S500 pode ser responsável por um menor empacotamento das cadeias de diesel e biodiesel, resultando em pontos de fusão mais baixos, conforme registrado para a maior parte das blendas com diesel S500 com mesma composição que blendas com diesel S10.

Passando-se para a análise dos resultados de estabilidade à oxidação, observam-se diversas discrepâncias com relação ao que seria esperado observar: aumento da estabilidade à oxidação com a redução do teor de biodiesel na blenda. Esta divergência ocorre em diversos grupos de amostras, como: biodiesel metílico de óleo de soja comercial, de óleo de soja sem aditivos e de óleo residual de frituras, e biodiesel etílico de óleo residual de frituras. Outro resultado curioso ocorre com a blenda S5M10F, que apresenta estabilidade bastante superior às demais do mesmo grupo, observando-se comportamento semelhante para a amostra S1E20G. No entanto, o fato que chama mais atenção é que diversas amostras de biodiesel puro apresentaram estabilidade à oxidação superior às suas respectivas blendas com diesel. Este comportamento é observado em todos os grupos, independentemente da fonte de triglicerídeos utilizada ou do álcool aplicado na reação de transesterificação. Em alguns casos essa diferença é mais discrepante, pois são encontradas diversas blendas com estabilidade inferior a 1 h, sendo que para o biodiesel puro o menor valor registrado foi de 4,4 h.

Esta variação considerável entre os resultados só vem a confirmar a necessidade de desenvolvimento de metodologias capazes de quantificar com eficácia, acuracidade e confiabilidade a estabilidade à oxidação de todos os tipos de combustíveis aplicáveis em motores ciclo Diesel, conforme defendido pelo *Worldwide Fuel Charter Committee* e apresentado anteriormente na Seção 2.2.4.

Com o intuito de avaliar a uniformidade das blendas e seu comportamento durante aquecimento, foi realizada a destilação atmosférica das blendas (conforme norma ASTM D 86), avaliando o efeito da adição de biodiesel na curva de destilação do diesel. A curva de destilação relaciona-se à volatilidade do combustível, sendo que esta deve ser adequada para que a vaporização ocorra no tempo e quantidade corretos, para que se obtenha uma queima de qualidade, essencial para o bom funcionamento do motor. A ANP¹⁴⁸ estipula diferentes pontos de controle para a curva de destilação, dependendo do teor de enxofre do diesel (S10 ou S500), conforme pode ser visualizado na Tabela 4.7.

Os intervalos de especificação correspondem a faixas de temperatura onde um determinado percentual de volume de combustível deve ser recuperado durante o ensaio de

destilação atmosférica. O controle de pontos intermediários (ex: 50% de volume recuperado) visa contribuir para o bom desempenho do motor quando o mesmo já se encontra em regime uniforme de funcionamento e nas retomadas de velocidade, enquanto que o monitoramento de pontos do final de destilação (ex: 85% de volume recuperado) visa controlar o teor de frações pesadas no óleo com o objetivo de minimizar a formação de depósitos no motor e emissões gasosas de hidrocarbonetos não queimados, de fumaça preta e de óxidos de nitrogênio.

Tabela 4.7: Especificação ANP para destilação atmosférica de óleo diesel de uso rodoviário.

Característica	Unidade	S10	S500
10% vol., recuperados, mín.	°C	180,0	Anotar
50% vol., recuperados	°C	245,0 a 295,0	245,0 a 310,0
85% vol., recuperados, máx.	°C	-	360,0
90% vol., recuperados	°C	-	Anotar
95% vol., recuperados, máx.	°C	370,0	-

Anotar – Não há limites estabelecidos, mas os parâmetros devem ser monitorados.

A Figura 4.9 apresenta pontos da curva de destilação atmosférica para amostras de diesel puro (S10 e S500) e blendas destes com biodiesel etílico de óleo residual de frituras nas proporções de 5, 10 e 20%. Em anexo (Seção 7.1) são apresentados os gráficos para as demais blendas. Os dados são apresentados de acordo com o percentual de recuperação de destilado.

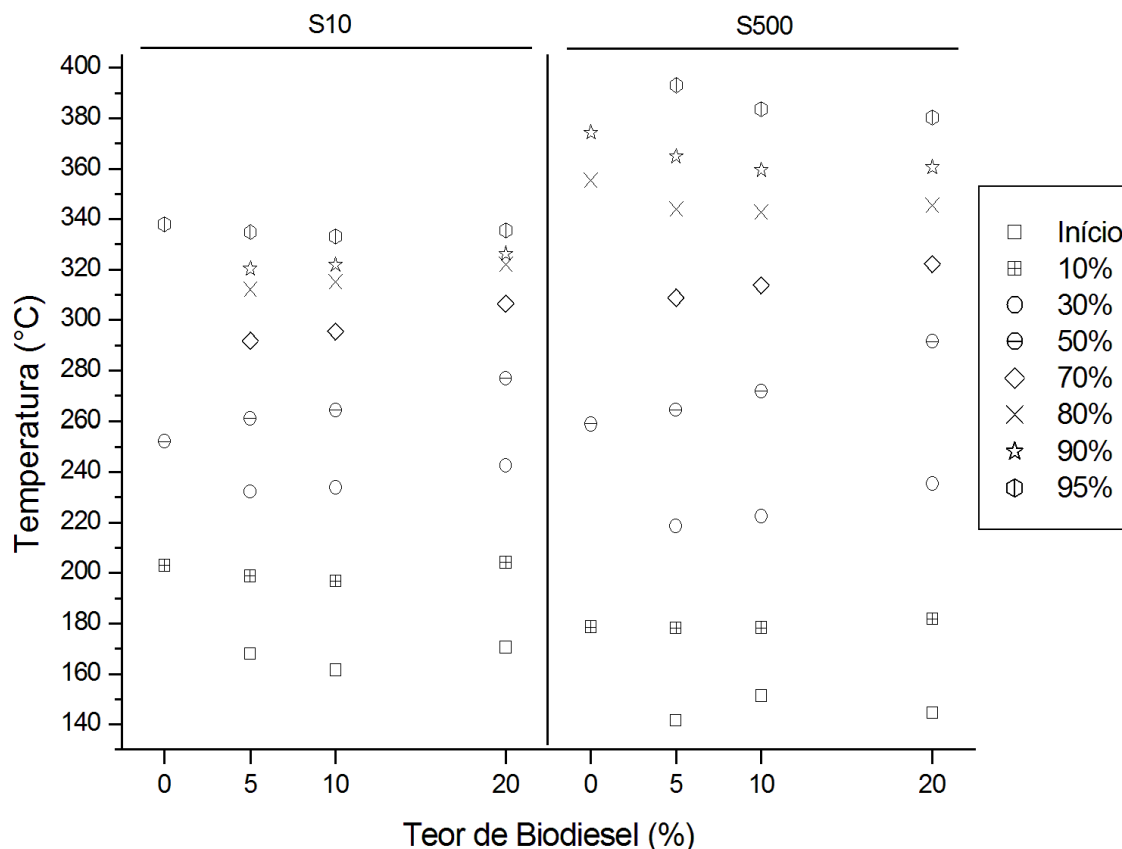


Figura 4.9: Efeito do teor de biodiesel etílico de óleo residual sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado.

Observa-se que o diesel S10 e suas blendas apresentam temperaturas mais elevadas no início da destilação, enquanto que o diesel S500 e suas blendas apresentam temperaturas mais elevadas para o final do processo de destilação, sendo que essa inversão entre 40 e 50% de volume de recuperação de destilado para as oito amostras de biodiesel avaliadas. Esta diferenciação torna-se bastante pronunciada a partir de 85% de volume recuperado de destilado, evoluindo de diferenças na casa de 30 °C (85% de recuperação) para 50 °C (95% de recuperação). As blendas com S10 apresentam uma curva de destilação mais estreita, entre 160 a 340 °C, enquanto que o diesel S500 e suas blendas apresentam curva de destilação mais alargada, variando de 140 a 390 °C entre o início e o final da destilação. Salienta-se que esta diferenciação deve-se, possivelmente, muito mais ao tipo de diesel, componente majoritário das blendas. A temperatura final de destilação mais elevada para as blendas contendo diesel S500 pode estar ligada à presença de compostos de enxofre ligado (tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos) que passam a influenciar cada vez mais a polaridade da mistura com a elevação da temperatura e do volume de recuperação de destilado. Com o curso da destilação, estes compostos passam a representar percentual considerável da composição do meio devido à remoção de hidrocarbonetos e ésteres que compõem, respectivamente, o diesel e o biodiesel.

Com relação ao teor de biodiesel, ocorre também diferença significativa entre as blendas de S10 e S500: para blendas de S10 tem-se uma elevação na temperatura de destilação com o aumento do teor de biodiesel na blenda em todos os volumes de recuperação; enquanto isso, para as blendas com S500 este comportamento repete-se do início da destilação até 80% de recuperação – ponto onde todas as blendas acabam nivelando suas temperaturas de destilação em torno de 340 °C – onde ocorre inversão na evolução da temperatura de destilação, que passa a ser maior para menores teores de biodiesel na blenda.

Comportamento similar ao apresentado pelas blendas de diesel com biodiesel etílico de óleo residual de frituras foi observado para as demais blendas descritas nas Tabelas 4.5 e 4.6, tanto para as faixas de temperaturas dos percentuais de recuperação de destilado quanto para as inversões observadas com relação ao tipo de diesel e ao teor de biodiesel na blenda, conforme pode ser verificado em anexo (Seção 7.1). Esta uniformidade de propriedades evidencia a homogeneidade das diferentes misturas entre diesel e biodiesel, corroborando a necessidade de evolução das metodologias utilizadas para avaliação da estabilidade à oxidação de combustíveis aplicados em motores ciclo Diesel.

4.2.3. Propriedades Térmicas do Biodiesel

A avaliação das propriedades térmicas dos ésteres etílicos sintetizados a partir de óleos e gorduras residuais (OGRs) foi realizada pelas técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA – *Thermogravimetric Analysis*) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*). Comparou-se o biodiesel etílico derivado de óleo residual de frituras (EtOGR) com o biodiesel proveniente de outras fontes oleaginosas e também derivados metílicos, conforme segue: metílico de óleo de fritura (MeOGR), linhaça (MeLi) e soja (MeSo); etílico de óleo de farelo de arroz (EtAr), linhaça (EtLi), oliva (EtOl) e soja (EtSo), de banha (EtBa) e de gordura vegetal hidrogenada (EtGVH).

A análise de TGA permitiu a avaliação da degradação do biodiesel, conforme pode ser visualizado na Figura 4.10. O início do processo é determinado através da técnica de *onset point* pelo gráfico de TGA (linha verde) e o máximo de degradação pela derivada do gráfico de TGA (DTG – *Differential thermogravimetry* – linha azul). Além destes, em sete das dez amostras foram identificados processos de degradação posteriormente ao máximo de degradação, localizados nas faixas entre 280 e 380 °C, sendo a temperatura máxima deste segundo processo também identificada via DTG.

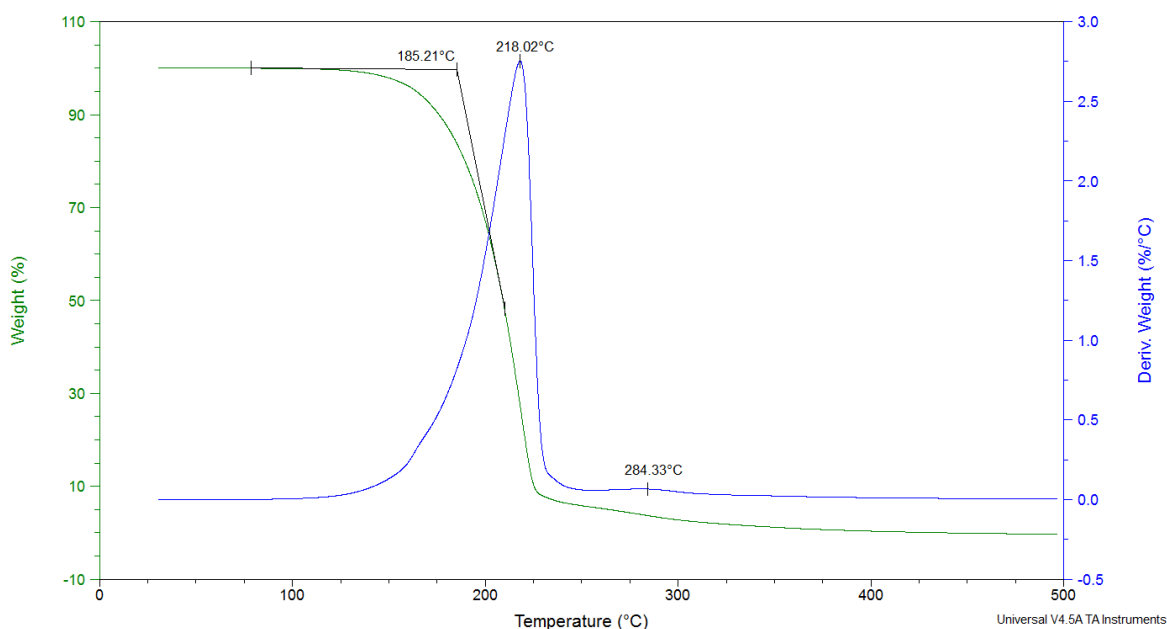


Figura 4.10: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel etílico obtido a partir de óleo residual de frituras.

O mesmo tratamento descrito foi realizado para as outras amostras de biodiesel, sendo apresentado em anexo na Seção 7.2, permitindo a construção da Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Temperaturas de início e máximo de degradação determinadas a partir dos termogramas (TGA/DTG).

Biodiesel	Início da decomposição	Máximo de decomposição	Máximo – 2° processo	Insaturações
Técnica (Unidade)	TGA (°C)	DTG (°C)	DTG (°C)	¹ H-RMN
EtAr	209	247	360	1,1
EtBa	213	255	376	0,8
EtOGR	185	218	284	1,3
EtGVH	196	234	-	0,9
EtLi	190	229	305	1,8
EtOl	189	226	316/365	1,0
EtSo	210	250	-	1,5
MeOGR	175	210	-	1,3
MeLi	173	213	304	1,9
MeSo	184	224	359	1,5

As análises de TGA/DTG indicam que os ésteres etílicos apresentam maior resistência à degradação/volatilização que os ésteres metílicos provenientes da mesma fonte de triglicerídeos. O início do processo e o máximo de decomposição foram deslocados para maiores valores de temperatura para o biodiesel etílico derivado de óleo residual de frituras (~10 °C), linhaça (~15 °C) e soja (~25 °C), com relação ao respectivo biodiesel metílico. As amostras podem ser divididas em três grupos de acordo com as temperaturas de início (*onset point*) e máximo de degradação ($dm/dT = 0$). O primeiro grupo é composto pelo biodiesel etílico derivado do óleo de farelo de arroz (EtAr), da banha (EtBa) e do óleo de soja (EtSo). Neste grupo, o início do processo se dá em torno de 210 °C (TGA), com o máximo em torno de 250 °C (DTG). O segundo grupo, com início da decomposição em torno de 190 °C e máximo em torno de 225 °C, é composto pelos ésteres etílicos derivados do óleo residual (EtOGR), da gordura vegetal hidrogenada (EtGVH), do óleo de linhaça (EtLi) e do óleo de oliva (EtOl), além dos ésteres metílicos do óleo de soja (MeSo). O terceiro grupo corresponde ao biodiesel metílico de óleo residual de frituras (MeOGR) e de óleo de linhaça (MeLi), com início da decomposição em torno de 175 °C e máximo em torno de 210 °C.

Pode-se observar que dentre os óleos com reduzido teor de duplas ligações por cadeia ($\leq 1,1$ – EtAr, EtBa, EtGVH e EtOl), temos dois dos três componentes do primeiro grupo, correspondente às amostras que apresentaram maior resistência ao processo de decomposição. Além do reduzido teor de duplas ligações, a presença de antioxidantes nos materiais de partida pode ser responsável pela maior temperatura de degradação observada para os ésteres etílicos derivados da banha e do óleo de soja. No entanto, o óleo de farelo de arroz não recebeu adição de antioxidantes, pois foi processado no próprio laboratório a partir do óleo

bruto (não degomado). Sua maior resistência pode estar associada à presença de compostos antioxidantes naturais inerentes ao próprio óleo, sendo o principal deles a Vitamina E (tocoferol). Já o óleo de oliva, que também não é processado a altas temperaturas e mantém compostos antioxidantes naturais, encaixou-se no segundo grupo, composto pela maior parte das amostras avaliadas. O último grupo é composto apenas por amostras de biodiesel metílico (MeOGR e MeLi), sendo que o biodiesel derivado do óleo de soja (MeSo) é o que apresenta adição de antioxidantes em seu processamento. Essa adição também pode ser responsável pela localização do biodiesel EtSo no primeiro grupo, pois, apesar do considerável número de ligações duplas, parte dos antioxidantes parece manter-se no biodiesel sintetizado a partir do óleo de soja. A presença de antioxidantes pode explicar o segundo processo de degradação identificado em algumas amostras. Este evento é mais pronunciado nos ésteres derivados do óleo de oliva e farelo de arroz, materiais com considerável teor de antioxidantes naturais, no entanto, pode ser verificado em outros tipos de biodiesel, como nos derivados do óleo de soja, linhaça, banha e no óleo residual de frituras.

A partir dos dados de DSC foi possível determinar as entalpias de fusão dos ésteres que compõem as amostras de biodiesel. Estas entalpias correspondem aos sinais endotérmicos marcados na Figura 4.11. Em algumas amostras surgiram sinais exotérmicos em temperaturas em torno de $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por se tratar do primeiro aquecimento do DSC, estes sinais podem ser originados devido à ocorrência de cristalização dos ésteres durante o aquecimento, já que estes não cristalizaram em sua totalidade durante o rápido resfriamento realizado para levar as amostras até a temperatura de início do aquecimento ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

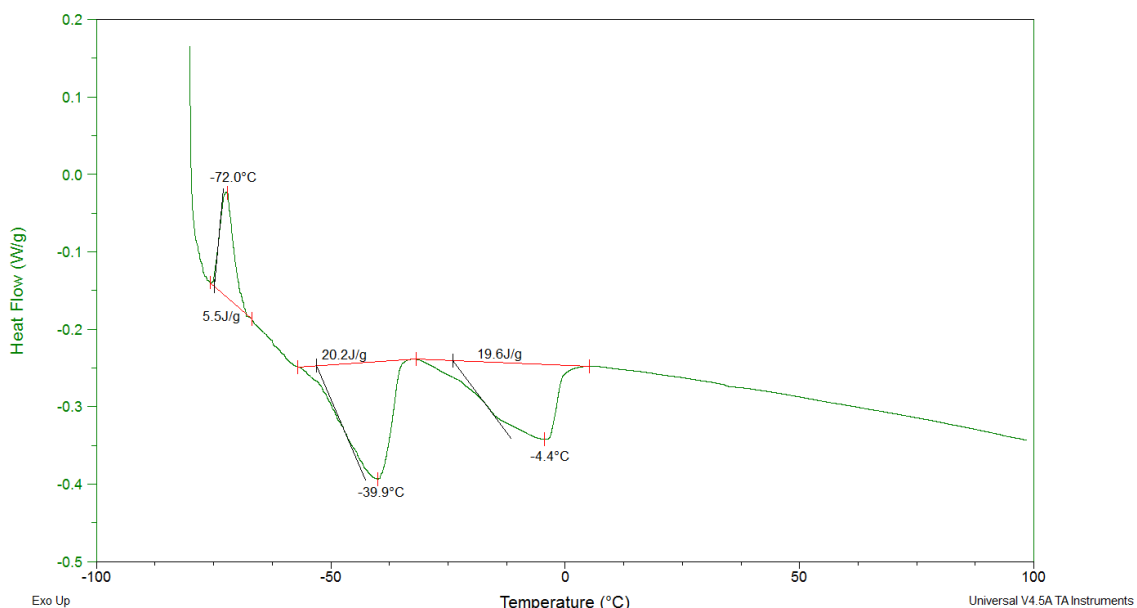


Figura 4.11: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão e cristalização dos ésteres que compõem o biodiesel etílico obtido a partir de óleo residual de frituras.

O mesmo tratamento apresentado na Figura 4.11 foi realizado para o biodiesel proveniente das demais matérias-primas, permitindo a construção da Tabela 4.9, na qual estão listadas todas as entalpias de fusão e cristalização das amostras avaliadas. Os gráficos de DSC correspondentes às demais amostras são apresentados em anexo (Seção 7.3). As entalpias estão representadas em função da amostra, portanto, fenômenos de fusão, por serem endotérmicos, resultam em valores positivos (ΔH_+) e fenômenos de cristalização, por serem exotérmicos, em valores negativos (ΔH_-).

Tabela 4.9: Entalpias de fusão (ΔH_+) e cristalização (ΔH_-) e suas respectivas temperaturas.

Biodiesel	ΔH_1	T_1	ΔH_2	T_2	ΔH_3	T_3	ΔH_4	T_4
Unidade	J/g	°C	J/g	°C	J/g	°C	J/g	°C
EtAr	-5,1	-68	+36,8	-38	-	-	+23,2	-2
EtBa	-0,8	-55	+35,5	-34	-	-	+47,5	+7
EtOGR	-5,5	-72	+20,2	-40	-	-	+19,6	-4
EtGVH	-3,5	-57	+1,0	-44	+28,4	-34	+56,3	-10
EtLi	-0,2	-66	+15,1	-43	-	-	+16,0	-4
EtOl	(?)	(-52)	+49,1	-29	-	-	+14,1	-6
EtSo	(?)	(-63)	+24,1	-38	-	-	+20,4	-5
MeOGR	(?)	(-73)	+30,6	-56	-	-	+26,8	-7
MeLi	-1,1	-72	+62,1	-61	-	-	+16,9	-5
MeSo	(?)	(-70)	+75,3	-53	-	-	+20,8	-3

As entalpias identificadas com índice 1 são exotérmicas, enquanto as demais (2, 3 e 4) são endotérmicas. Os processos identificados como ΔH_1 provavelmente ocorram devido a cristalização, sendo identificados em todas as análises, mas somente sendo possível quantificá-lo em seis das dez amostras, sendo que ele ocorre na faixa entre -73 e -52 °C. Nas amostras onde não foi possível determinar os valores de entalpia, optou-se por colocar as temperaturas aproximadas de ocorrência do fenômeno entre parênteses. Observa-se também que os processos de cristalização dos ésteres metílicos ocorrem em faixas de temperatura ligeiramente inferiores (-70 °C) que para os ésteres etílicos (-65 °C).

Observa-se a sobreposição de sinais referentes às entalpias de fusão (ΔH_2 , ΔH_3 e ΔH_4), indicando que os ésteres que compõem as amostras ($C_{16:0}$, $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ e $C_{18:3}$) acabam por fundir-se em faixas e em conjunto, não em separado e em regiões estreitas – o que ocorreria se fossem substâncias puras. Esse fato dificulta a determinação dos pontos de fusão dos ésteres em mistura. Entretanto, pode-se observar que amostras de biodiesel com predominância de ésteres saturados (EtBa) ou com ligações duplas de isomeria *trans* (EtGVH) apresentam maiores entalpias de fusão a altas temperaturas (-10 a -2 °C), enquanto que amostras de biodiesel compostas majoritariamente por ésteres com

considerável teor de insaturações ($C_{18:3}$ e $C_{18:2}$ – MeLi, EtLi, MeSo e EtSo) apresentam maiores entalpias de fusão a baixas temperaturas (entre -61 e -29 °C). Para efeito de comparação, a Tabela 4.10 apresenta os valores de ponto de fusão (°C) de alguns ésteres puros determinados por DSC^{178,179}.

Tabela 4.10: Pontos de fusão (°C) dos ácidos graxos, ésteres metílicos e etílicos.

Cadeia	Ácido graxo	Éster metílico	Éster etílico
16:0 ¹⁷⁸	62,2	28,5	23,2
18:0 ¹⁷⁸	69,3	37,7	33,0
18:1 $\Delta 9_c$ ¹⁷⁸	12,8	-20,2	-20,3
18:1 $\Delta 9_t$ ¹⁷⁸	43,4	9,9	4,2
18:2 $\Delta 9_c, \Delta 12_c$ ¹⁷⁸	-7,2	-43,1	-56,7
18:3 $\Delta 9_c, \Delta 12_c, \Delta 15_c$ ^{178,179}	-11,6	-45,5	-61,7

A partir dos dados constantes na tabela observa-se que os ésteres metílicos e etílicos saturados ($C_{16:0}$ e $C_{18:0}$), apesar de apresentarem pontos de fusão acima da temperatura ambiente, encontram-se solubilizados no meio e tornam-se líquidos em temperaturas bastante inferiores, juntamente com os ésteres insaturados. O mesmo tipo de análise é válido para o caso dos ésteres derivados do ácido elaídico ($C_{18:1, \Delta 9_t}$), um dos componentes majoritários do biodiesel EtGVH. Esse comportamento é bastante semelhante ao observado em polímeros, os quais são compostos por cadeias de diferentes tamanhos e massas moleculares. Para o biodiesel, que é composto por ésteres com diferentes massas moleculares, observa-se também interações intermoleculares de diferentes intensidades devido às diferentes quantidades e isomerias das ligações duplas. Isso resulta na separação dos mesmos em grupos durante o processo de fusão. Outra observação importante é de que os ésteres etílicos apresentam pontos de fusão ligeiramente inferiores aos respectivos ésteres metílicos, o que pode estar relacionado a um empacotamento menos eficiente das cadeias destes ésteres devido a uma maior liberdade rotacional do segmento etílico em relação ao metílico.

4.3. EPOXIDAÇÃO

Similarmente ao procedimento realizado durante a otimização da metodologia TDSP para a síntese de ésteres etílicos, diversas reações foram realizadas a fim de que fossem determinadas as condições ótimas para a epoxidação do biodiesel. Monitorou-se a conversão das duplas ligações, o rendimento e a seletividade em epóxidos de cada reação-teste através da espectroscopia de ¹H-RMN, utilizada também na determinação da estrutura química dos produtos. Os deslocamentos químicos correspondentes a cada hidrogênio das moléculas são

apresentados juntamente às estruturas químicas do óleo e do biodiesel. A partir do espectro de ^1H -RMN do biodiesel etílico do óleo residual de frituras (Figura 4.3) calcula-se o número médio de duplas ligações por cadeia. O sinal H ($\delta = 5,3$ ppm) corresponde aos hidrogênios olefínicos, que representam as insaturações a serem epoxidadas. A integral deste sinal é dividida pela integral do sinal referente aos hidrogênios do grupamento metilênico adjacente à carboxila ($\alpha\text{-CH}_2$, $\delta = 2,30$ ppm, sinal E). Este sinal é utilizado como padrão interno, assim como nos cálculos de conversão da reação de transesterificação, por ser encontrado em todos os produtos derivados dos óleos, aparecendo isoladamente de outros sinais no espectro (Equação 5).

$$ND = \frac{I_H}{I_E} \quad (5)$$

A ocorrência de epoxidação das duplas ligações é verificada pelo aparecimento de sinais característicos entre 2,9 e 3,2 ppm (sinais J e K). A Figura 4.12 apresenta o espectro de um biodiesel parcialmente epoxidado, onde ainda há considerável teor de duplas ligações remanescentes.

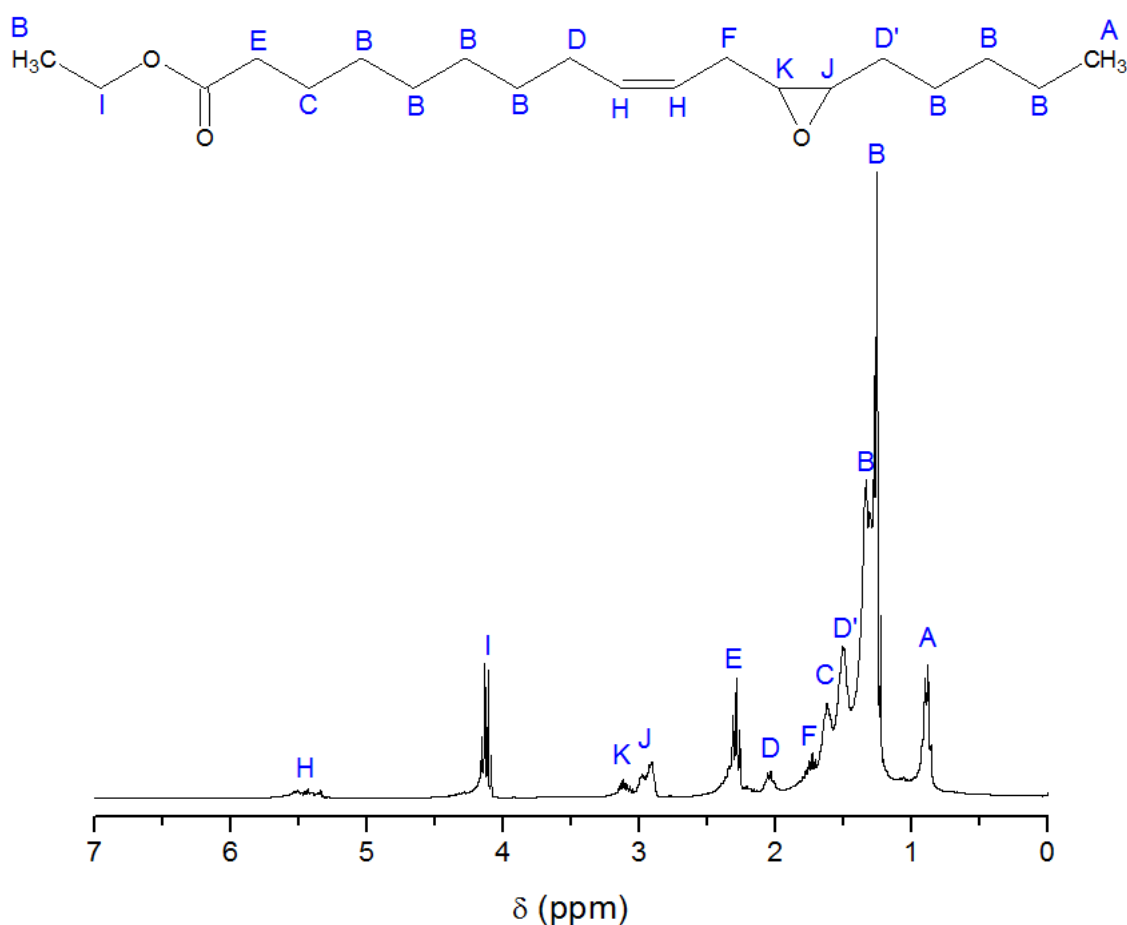


Figura 4.12: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel etílico parcialmente epoxidado.
(Estrutura química representada para exemplificação)

A Figura 4.13 apresenta o espectro de um biodiesel com alto rendimento e seletividade em epóxidos, no qual observa-se o desaparecimento do sinal H, indicando que a conversão das duplas ligações foi completa.

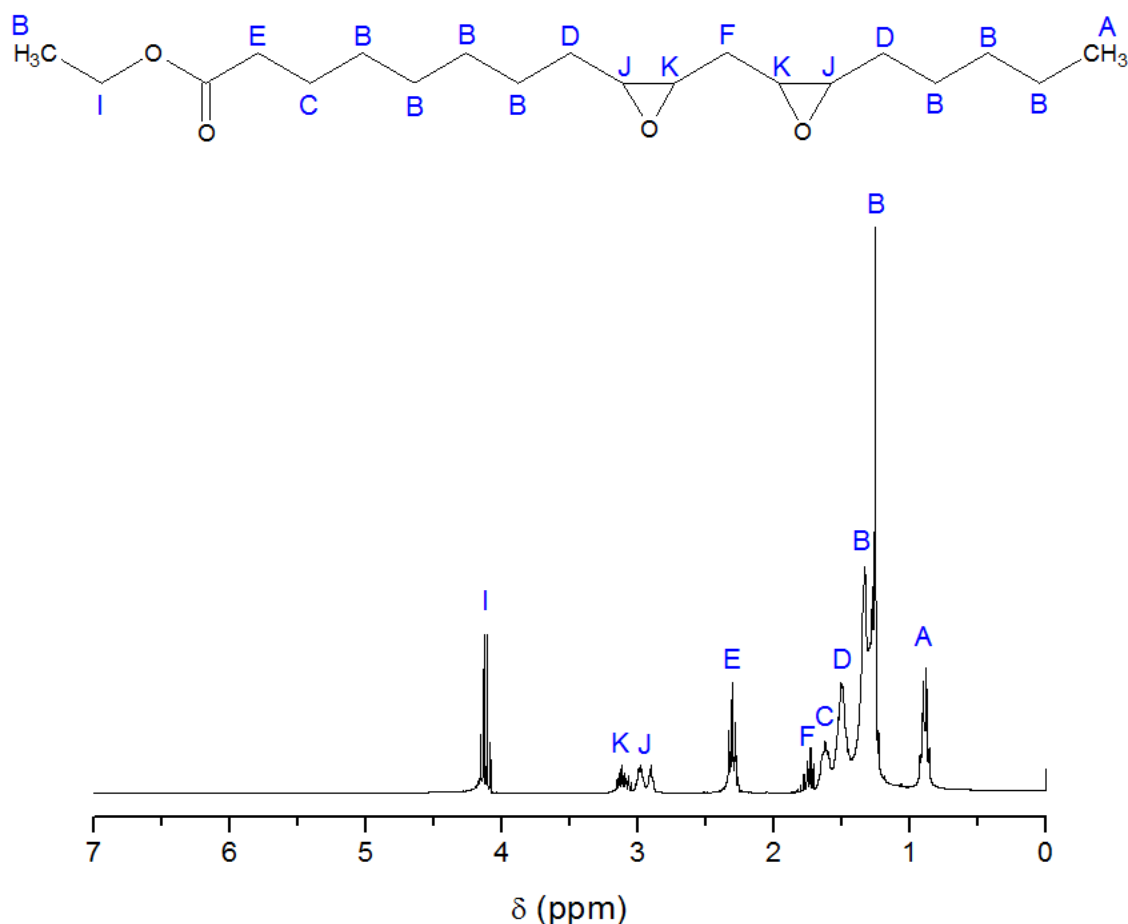


Figura 4.13: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel etílico epoxidado. (Estrutura química representada para exemplificação)

A conversão das duplas ligações é calculada através da equação 6, onde ND_i corresponde ao número médio de duplas ligações inicial (ou seja, do biodiesel) e ND_f a quantidade de duplas ligações remanescentes após a reação. Observa-se que os sinais J e K, correspondente aos hidrogênios ligados aos carbonos do anel oxirânico, estão mais bem definidos que no espectro do produto parcialmente epoxidado.

$$C = \frac{ND_i - ND_f}{ND_i} \quad (6)$$

Pelo fato dos epóxidos serem um estado intermediário da reação de hidroxilação, é importante avaliar o rendimento e a seletividade da reação em epóxidos, além da conversão das duplas ligações. O rendimento em epóxidos é calculado conforme a equação 7, dividindo-se as integrais dos sinais correspondentes aos hidrogênios dos carbonos epoxídicos (J e K)

pela integral correspondente aos hidrogênios do carbono adjacente à carboxila (E), multiplicado pelo número médio de duplas ligações por cadeia presente no biodiesel utilizado como matéria-prima.

$$R = \frac{\sum I_{J,K}}{I_E \cdot ND_i} \rightarrow R = \frac{\sum I_{2,9-3,2ppm}}{I_{2,3ppm} \cdot ND_i} \quad (7)$$

A seletividade da reação é calculada dividindo-se o rendimento em epóxidos pela conversão das duplas ligações (Equação 8).

$$S = \frac{R}{C} \rightarrow S = \frac{\sum I_{J,K}}{I_E (ND_i - ND_f)} \quad (8)$$

A Figura 4.14 ilustra o espectro de um produto onde ocorreu a reação de hidroxilação das duplas ligações, ou seja, abertura do anel epóxido.

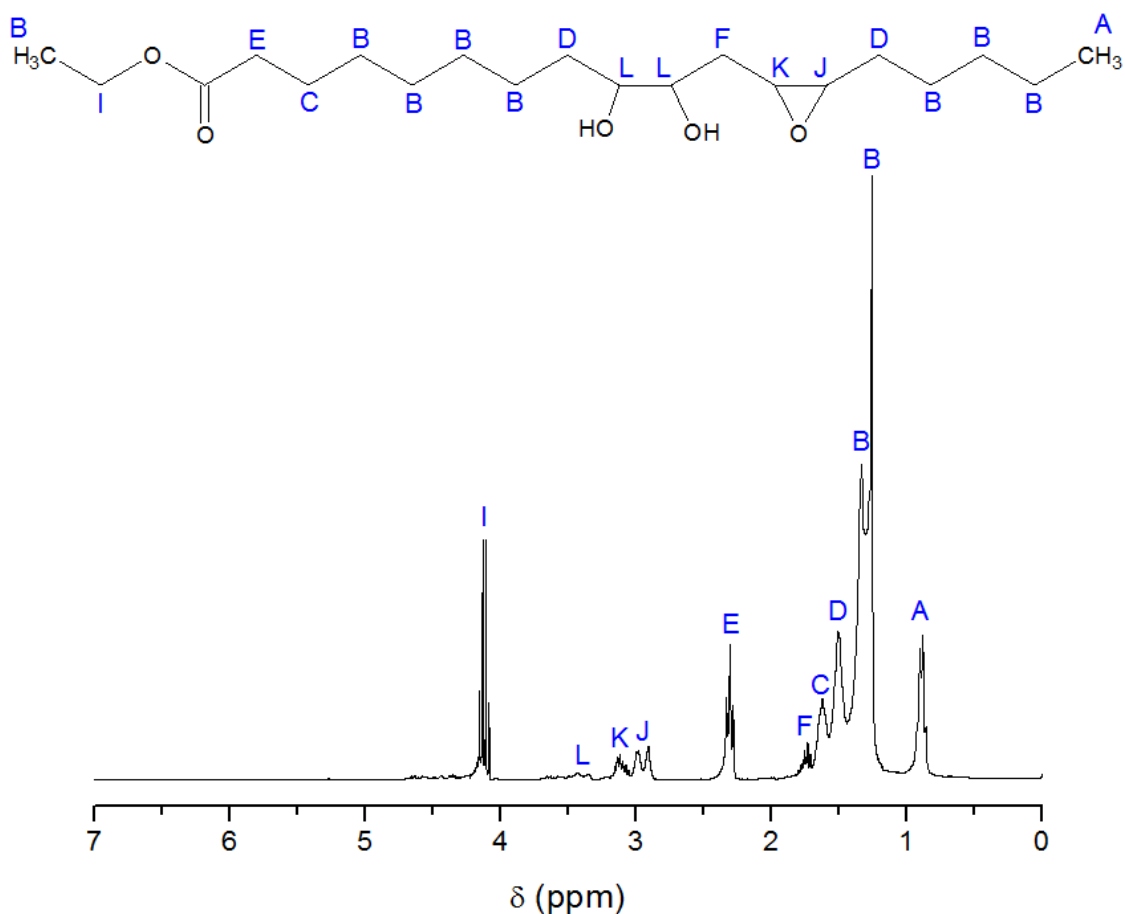


Figura 4.14: Espectro de ¹H-RMN do biodiesel etílico epoxidado, com presença de hidroxilação.
(Estrutura química representada para exemplificação)

A ocorrência de hidroxilações é observada pelo surgimento dos sinais assinalados com a letra L, correspondente aos hidrogênios ligados aos carbonos vizinhos à hidroxila e também

pela redução da integral dos sinais J e K, correspondentes ao epóxido. Além disso, o surgimento de uma espécie de ruído nos espectros nas regiões entre 3,4-3,6 e 4,2-4,7 ppm deve-se à presença de hidroxilas nos compostos obtidos.

O procedimento de cálculo da conversão das duplas ligações, do rendimento e da seletividade em epóxidos descrito acima foi utilizado na determinação dos resultados de cada reação-teste. As reações-teste foram realizadas variando-se diversos parâmetros reacionais, conforme descrito anteriormente (Seção 3.2.2). As condições de reação empregadas são apresentadas na Tabela 4.11, juntamente com os resultados obtidos.

Tabela 4.11: Características dos produtos da reação de epoxidação do biodiesel de óleo residual de frituras de acordo com os parâmetros reacionais empregados.

Reação-teste	Razão molar*	T (°C)	t (h)	C** (%)	R** (%)	S** (%)
01	15,0:1,5:1,0	65	3	96	90	94
02	15,0:1,5:1,0	65	2	99	87	88
03	15,0:1,5:1,0	65	1	91	80	88
04	17,5:2,5:1,0	65	3	100	69	69
05	17,5:2,5:1,0	65	2	100	77	77
06	17,5:2,5:1,0	65	1	100	80	80
07	17,5:2,5:1,0	65	3	100	71	71
08	17,5:2,5:1,0	65	2	100	77	77
09	17,5:2,5:1,0	65	1	100	81	81
10	15,0:3,0:1,0	65	3	100	71	71
11	15,0:3,0:1,0	65	2	100	75	75
12	20,0:2,0:1,0	65	3	100	87	87
13	20,0:2,0:1,0	65	2	100	92	92
14	20,0:2,0:1,0	65	1	94	86	91
15	20,0:2,0:1,0	65	2	100	93	93
16	20,0:2,0:1,0	20	3	18	17	94
17	20,0:2,0:1,0	30	5	48	44	92
18	20,0:2,0:1,0	30	5	59	55	93
19	20,0:2,0:1,0	40	4	87	78	90
20	20,0:2,0:1,0	40	3	95	87	92
21	20,0:2,0:1,0	40	2	83	76	92
22	20,0:2,0:1,0	40	4	83	70	84
23	20,0:2,0:1,0	40	3	78	70	90
24	20,0:3,0:1,0	40	2	86	75	87
25	20,0:3,0:1,0	50	3	97	90	93

* Razão molar aparente – H₂O₂:HCOOH: número médio de duplas ligações por cadeia.

** C = Conversão das duplas ligações; R = Rendimento em epóxido; S = Seletividade em epóxido.

Pode-se observar que quando são utilizadas razões molares elevadas de ácido fórmico (2,5-3,0 mols/1,0 mol de duplas ligações) a hidroxilação é favorecida. As reações 4-11 apresentam conversão total das duplas ligações, mas o rendimento e a seletividade em epóxidos chegam, no máximo, a 80%. Mesmo em temperaturas mais baixas (Reações 24 e

25), rendimento e seletividade não são satisfatórios. Além disso, a conversão das duplas ligações não é completa para $T \leq 50$ °C. Razões molares reduzidas de ácido fórmico (1,5 mols/1,0 mol de duplas ligações) resultam em melhores resultados de seletividade e rendimento em epóxidos, porém, a conversão das duplas ligações fica abaixo dos 100% (Reações 1-3).

Os melhores resultados foram obtidos para razões molares de 20,0/2,0/1,0 e temperatura de 65 °C (Reações 12-15). Para 1 h de reação (Reação 14), a conversão das ligações duplas foi quase total e a seletividade foi elevada. Este resultado indica que tempos de reação reduzidos ajudam a prevenir a ocorrência de hidroxilação. As reações-teste 13 e 15, realizadas em 2 h, corresponderam aos melhores resultados. A conversão foi total e o rendimento em epóxidos foi superior a 90%. No caso da reação-teste 12, apesar de ainda apresentar um bom resultado, a diminuição do rendimento e seletividade indica que tempos de reação superiores a 3 h devem ser evitados para estas razões molares, pois a ocorrência de hidroxilação tende a aumentar. Com a determinação da razão molar ideal (20,0/2,0/1,0), avaliou-se a possibilidade de aplicar temperaturas reduzidas para geração de condições reacionais mais brandas que possam evitar a hidroxilação.

Temperaturas próximas a ambiente (20 e 30 °C – reações-teste 16 a 18) resultam em baixos índices de conversão (< 60%), mesmo para longos tempos de reação. Apesar das baixas conversões, a seletividade em epóxidos foi superior a 90%. A elevação da temperatura para 40 °C (Reações 19 a 23) resulta em maiores conversões e rendimentos, mas os valores continuam abaixo daqueles obtidos para 65 °C.

Conclui-se, portanto, que para a obtenção de alta conversão das ligações duplas, com elevados índices de seletividade e rendimento em epóxidos devem ser aplicados tempos de reação de 2 h e temperatura de 65 °C. Para conter as reações de hidroxilação, longos tempos de reação devem ser evitados. Considerando-se questões ambientais, geração de resíduos e consumo de reagentes, a reação 01, com proporção molar de 15,0/1,5/1,0, pode ser considerada como alternativa, pois apresenta alta conversão (próxima a 100%) e elevada seletividade (acima de 90%).

Salienta-se que os dados de razão molar estão expressos como razão molar aparente. Para o caso de serem corrigidos pela pureza dos reagentes (H_2O_2 : 30%; $HCOOH$: 85%), teríamos uma razão molar real equivalente a 7,8/1,7/1,0 para a razão expressa como sendo 20/2/1. No entanto, devido à importância do efeito da diluição do sistema para dissipação de calor e controle reacional, optou-se por apresentar os dados em razão molar aparente.

A espectroscopia de Infravermelho também foi empregada para avaliar o progresso da reação de epoxidação. Na Figura 4.15 são apresentados os espectros do biodiesel utilizado como matéria-prima na reação de epoxidação e de três produtos de diferentes reações: da reação otimizada, com alto rendimento e seletividade em epóxidos (Reação-teste 15); da reação incompleta, com resíduo de insaturações (Reação-teste 18); e da reação com excesso de hidroxilação (Reação-teste 7).

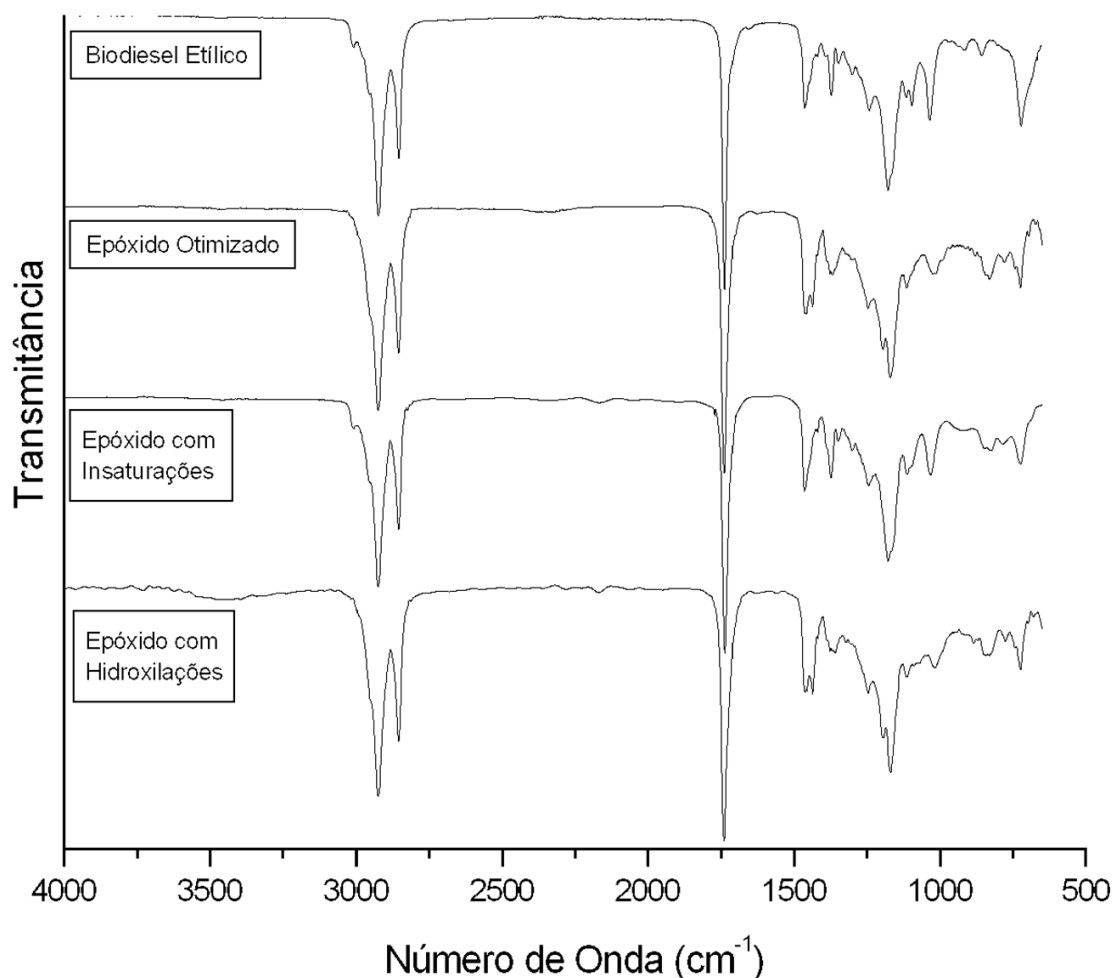


Figura 4.15: Espectro de Infravermelho do biodiesel etílico e dos produtos obtidos através da reação de epoxidação.

A presença de sinal logo acima de 3000 cm^{-1} , referente aos estiramentos da ligação dos hidrogênios vinílicos, indicam que a conversão não foi completa e ainda há presença de ligações duplas a serem epoxidadas no material obtido. A presença de uma banda alargada em torno de 3400 cm^{-1} , característica de estiramentos da hidroxila, indica baixa seletividade devido a ocorrência de hidroxilação das ligações duplas por abertura dos anéis epóxido.

No espectro do biodiesel etílico é possível identificar a presença do sinal referente aos estiramentos de hidrogênios vinílicos, logo acima de 3000 cm^{-1} . Produtos de epoxidação com conversão de 100% não apresentam esta banda. O espectro identificado como epóxido

otimizado também não apresenta a banda relativa aos grupamentos hidróxido. O espectro indicado como epóxido com insaturações apresenta uma pequena banda acima de 3000 cm^{-1} , indicando que ainda há duplas ligações nos produtos desta reação. O espectro identificado como epóxido com hidroxilações refere-se ao produto com conversão total, mas baixa seletividade, devido a abertura do anel oxirânico. A presença de uma banda alargada em torno de 3400 cm^{-1} indica a ocorrência da reação de hidroxilação após a epoxidação das ligações duplas.

4.3.1. Lubricidade e Propriedades Dielétricas

A avaliação da lubricidade dos ésteres etílicos epoxidados e dos demais produtos resultantes das reações de epoxidação visa indicar potenciais materiais com capacidade lubrificante. Devido a dificuldade da determinação direta da lubricidade, outros métodos correlacionados são utilizados para determinar propriedades relacionadas a esta característica. A partir do ensaio de Sonda de Movimento Alternado sob Alta Frequência (HFRR – *High Frequency Reciprocating Rig*), baseado na norma ASTM D 6079, foi medido o Diâmetro Médio da Escara de Desgaste (WSD – *Wear Scar Diameter*) para diferentes composições de produtos da reação de epoxidação, conforme apresentado na Tabela 4.12. Por definição, quanto menor o WSD, maior a lubricidade do material analisado.

Tabela 4.12: Diâmetro médio de desgaste (WSD) para diferentes composições dos produtos da reação de epoxidação.

Composição aproximada (%)			Metílico		Etílico	
Duplas	Epóxi	Hidróxi	Amostra	WSD (μm)	Amostra	WSD (μm)
5	85	10	Me01	506,5	Et01	423,5
0	80	20	Me02	493,5	Et02	263,5
0	60	40	Me03	290,0	-	-
30	65	5	Me04	395,0	Et04	369,0
20	55	25	Me05	273,0	Et05	150,0
35	40	25	Me06	389,5	Et06	199,5

Observa-se que, para uma mesma composição, os derivados do biodiesel etílico apresentam menor WSD. As diferenças são bastante significativas para as duplas de amostras 02, 05 e 06, onde o teor de hidroxilação é mais elevado (20 e 25%). Para a dupla 01 a diferença é um pouco menor (teor de hidroxilação em torno de 10%) e para a dupla 04 ela é menor ainda (teor de hidroxilação em torno de 5%). No entanto, em todos os casos, o diâmetro de desgaste é maior para as amostras provenientes do biodiesel metílico do que para

as provenientes do etílico. Portanto, pode-se concluir que o biodiesel etílico e seus derivados epoxidados e hidroxilados apresentam maior lubrificidade que os derivados metílicos.

Quanto à composição, observa-se que a elevação no teor de hidroxilação tende a reduzir o diâmetro de desgaste, fenômeno observado com mais clareza para os derivados etílicos. Por outro lado, a elevação do teor de epoxidação tende a aumentar o WSD, fato observado com mais clareza, desta vez, para os derivados metílicos. Portanto, pode-se concluir que os ésteres hidroxilados apresentam maior potencial lubrificante e os ésteres epoxidados, menor potencial.

As mesmas amostras analisadas via HFRR tiveram suas resistividades determinadas através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), uma metodologia rápida e não destrutiva que permite avaliar os mecanismos de polarização dos materiais, os quais influenciam na capacidade lubrificante. Para exemplificação do procedimento, a Figura 4.16 apresenta os diagramas de Nyquist e Bode para uma das amostras avaliadas.

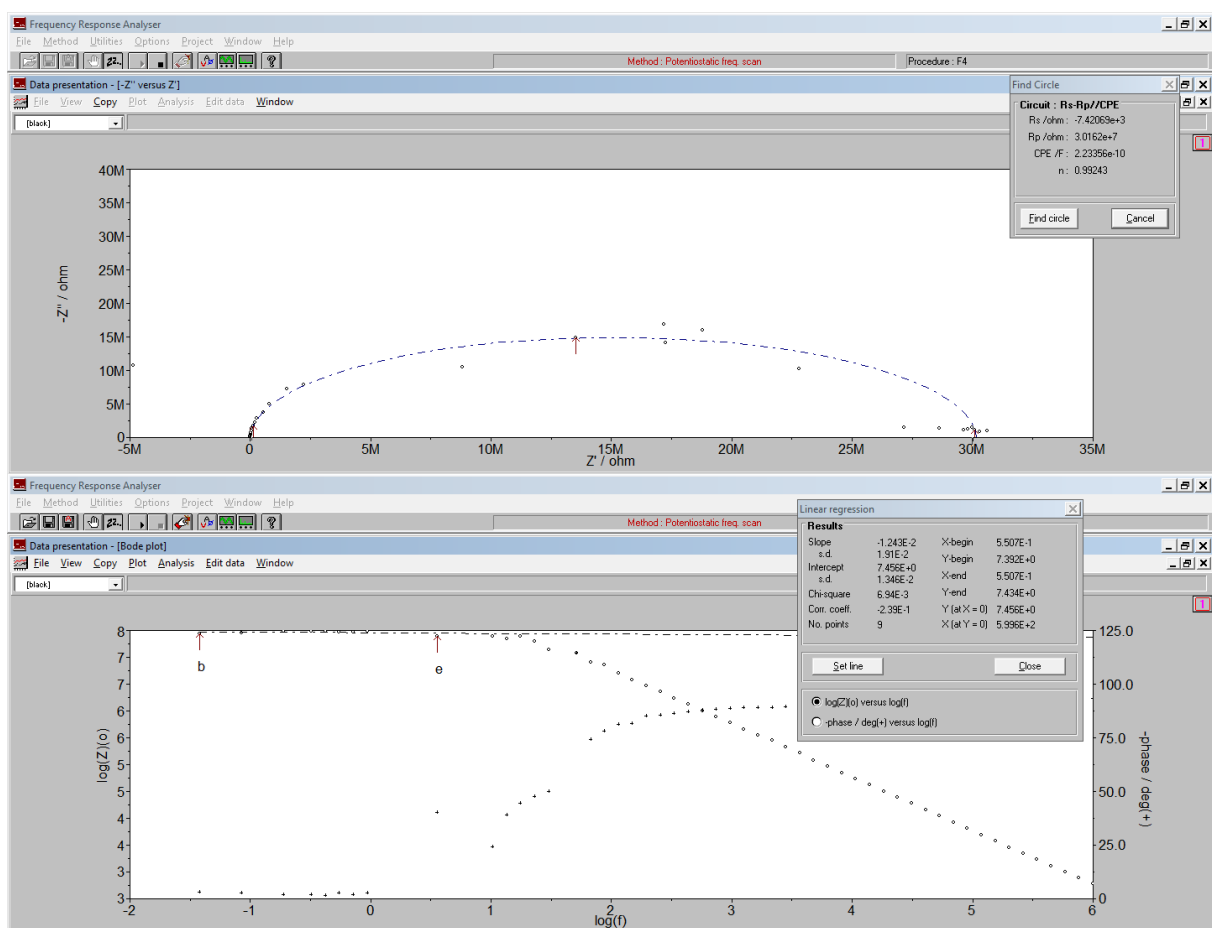


Figura 4.16: Diagrama de Nyquist (parte superior) e Bode (parte inferior) corrigidos pela resistência do eletrólito, utilizados para determinação da resistividade das amostras.

A partir do diagrama de Nyquist (parte superior da Figura 4.16) traça-se um semicírculo de onde se obtém o valor da resistência que, multiplicado pela constante de célula, resulta na resistividade do fluido em análise no eletrodo. Para o diagrama de Bode (parte inferior da Figura 4.16) traça-se a reta tangente à parte superior da curva e a partir do ponto inicial desta tem-se o logaritmo da resistência, o qual fornece o valor de resistividade.

A Tabela 4.13 apresenta os valores de resistividade obtidos para todas as amostras via diagramas de Nyquist e Bode. Salienta-se que foram aplicados diferentes potenciais de onda senoidal de mesma amplitude ($0 \pm 0,010$ V e $1 \pm 0,010$ V), os quais resultaram no mesmo valor de resistividade para um total de cinco medições de cada amostra em cada potencial, atestando a repetibilidade do teste e a uniformidade do sistema.

Tabela 4.13: Resistividade (ρ) para diferentes composições dos produtos da reação de epoxidação.

Composição aprox. (%)			Metílico – ρ ($\Omega.m$)			Etfílico – ρ ($\Omega.m$)		
Duplas	Epóxi	Hidróxi	Amostra	Nyquist	Bode	Amostra	Nyquist	Bode
5	85	10	Me01	$6,79.10^6$	$6,77.10^6$	Et01	$1,58.10^7$	$1,57.10^7$
0	80	20	Me02	$3,10.10^6$	$3,11.10^6$	Et02	$1,35.10^7$	$1,36.10^7$
0	60	40	Me03	$1,62.10^6$	$1,64.10^6$	-	-	-
30	65	5	Me04	$2,69.10^7$	$2,70.10^7$	Et04	$2,71.10^7$	$2,69.10^7$
20	55	25	Me05	$2,58.10^7$	$2,62.10^7$	Et05	$9,66.10^6$	$9,70.10^6$
35	40	25	Me06	$4,74.10^7$	$4,71.10^7$	Et06	$1,12.10^8$	$1,12.10^8$

Primeiramente, observa-se que independentemente do método de quantificação – via diagrama de Nyquist ou Bode – os valores de resistividade equivalem-se. Foram registrados valores mais elevados de resistividade para os derivados etfílicos do que para os metílicos nos pares de amostras 01, 02 e 06. Para o par 05 o derivado metílico apresenta maior resistividade que o etfílico e o par 04 apresenta o mesmo valor de resistividade para ambos os materiais.

Com relação à composição, verifica-se um aumento da resistividade com o aumento do teor de duplas ligações, principalmente para os derivados metílicos, sendo que a amostra Et05 localiza-se fora da correlação para os derivados etfílicos. O aumento no teor de hidroxilação tende a reduzir a resistividade para os derivados etfílicos (excluindo-se a amostra Et06), no entanto, a mesma correlação somente pode ser estabelecida para os derivados metílicos se excluirmos as amostras Me05 e Me06 da análise. Este fato pode ser explicado pela influência positiva do teor de duplas ligações sobre a resistividade, já que as amostras citadas apresentam considerável teor de insaturações residuais.

Apesar das diversas correlações observadas, não foi possível estabelecer relação entre o diâmetro médio de desgaste (WSD) e resistividade elétrica (ρ). Portanto, a técnica de EIE

foi aplicada com sucesso na determinação da resistividade de derivados de biodiesel com diferentes composições entre duplas ligações, epoxidação e hidroxilação. No entanto, não foi possível obter uma relação entre as propriedades dielétricas obtidas via EIE e a lubricidade obtida via HFRR.

5. CONCLUSÕES

O estudo realizado demonstrou que a aplicação da metodologia TDSP modificada para síntese de ésteres etílicos supera as adversidades encontradas durante os procedimentos convencionais via catálise básica e ácida isoladas. Foram obtidas altas taxas de conversão, fácil e clara separação de fases e biodiesel de alta pureza, além da reação ser realizada em tempos reduzidos com relação aos processos ácidos. A TDSP modificada para síntese de biodiesel utilizando etanol como agente transesterificante elimina a necessidade de empregar materiais anidros e óleos com baixo índice de acidez, suprimindo os problemas referentes à formação de sabão e emulsão, que frequentemente ocorrem para processo de transesterificação com catalisadores básicos homogêneos. Os parâmetros de reação otimizados foram obtidos a partir de diversos testes onde variou-se razão molar de reagentes, tempo e temperatura de reação. A análise dos produtos via $^1\text{H-RMN}$ indicou altas conversões e rendimentos satisfatórios para a obtenção de biodiesel etílico a partir de óleos e gorduras residuais. A análise físico-química das características do biodiesel segundo as especificações da ANP comprovou a eficácia da reação via TDSP etílica, bem como do processo de purificação empregado após a síntese.

A avaliação das propriedades de estabilidade à oxidação e de fluxo a baixas temperaturas (PEFF) indicou que a utilização de ésteres parcialmente hidrogenados pode contribuir com o melhoramento da resistência do biodiesel frente a processos e ambientes oxidativos. A utilização de biodiesel oriundo de gordura vegetal hidrogenada (óleo de soja parcialmente hidrogenado), em blendas ou puro, permitiu a elevação da estabilidade à oxidação do biodiesel sem a adição de antioxidantes. Isso demonstra que processos controlados de hidrogenação parcial podem contribuir para o melhoramento desta propriedade crítica para o biodiesel derivado do óleo de soja. Este processo de hidrogenação ou de mistura deve ser rigorosamente controlado para que não sejam prejudicadas as propriedades de fluxo a baixas temperaturas do biocombustível. As análises de TGA e DSC apontam que as propriedades térmicas dos diversos tipos de biodiesel são similares, independentemente da fonte oleaginosa, do teor de ácidos graxos e do álcool utilizado (metanol ou etanol), ocorrendo apenas o deslocamento das transições térmicas para temperaturas mais elevadas ou mais baixas de acordo com as características físico-químicas das amostras. A avaliação de blendas de biodiesel com diesel petroquímico (S10 e S500) indicou não haver empecilhos relacionados às propriedades de fluxo a baixas temperaturas para blendas com teores de

biodiesel de até 20%. No entanto, durante a avaliação da estabilidade à oxidação das blendas ficou evidenciada a necessidade de desenvolvimento de metodologias capazes de quantificar com eficácia, acuracidade e confiabilidade esta propriedade em todos os tipos de combustíveis aplicáveis em motores ciclo Diesel, uniformizando as especificações relativas a esta propriedade.

Os estudos de epoxidação do biodiesel etílico indicam a possibilidade de aplicação do método proposto em substituição ao atualmente utilizado, pois os ésteres etílicos epoxidados (EEE) atendem às condições de conversão e seletividade necessárias. O processo proposto elimina a utilização de solventes orgânicos, proporcionando uma economia de tempo de reação e etapas de purificação posteriores, além de ser menos agressivo ao meio ambiente. Apesar das diversas correlações observadas entre a composição das amostras e a lubrificidade (HFRR) e entre a composição e as propriedades dielétricas (EIE), não foi possível estabelecer relação entre o diâmetro médio de desgaste (WSD) e resistividade elétrica (ρ).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E.S. Lipinsky. *Science* **212** (1981) 1465.
- [2] A. Demirbas. *Energy Convers. Manage.* **42** (2001) 1357.
- [3] M. Balat. *Energy Educ. Sci. Tech.* **22** (2008) 15.
- [4] T.N. Veziroglu, S. Sahin. *Energy Convers. Manage.* **49** (2008) 1820.
- [5] G. Berndes, M. Hoogwijk, R. van den Broek. *Biomass Bioenerg.* **25** (2003) 1.
- [6] A. Demirbas. *Appl. Energ.* **86** (2009) S108.
- [7] P. McKendry. *Bioresour. Technol.* **83** (2002) 37.
- [8] P. McKendry. *Bioresour. Technol.* **83** (2002) 47.
- [9] R.P. Wool, X.S. Sun. *Bio-Based Polymers and Composites*, First edition. *Elsevier Academic Press*, 2005.
- [10] V.Sharma, P.P. Kundu. *Prog. Polym. Sci.* **33** (2008) 1199.
- [11] L.L. Monteavaro, E.O. da Silva, A.P.O. Costa, D. Samios, A.E. Gerbase, C.L. Petzhold. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **82** (2005) 365.
- [12] S. Pinzi, I.L. Garcia, F.J. Lopez-Gimenez, M.D. Luque de Castro, G. Dorado, M.P. Dorado. *Energ. Fuel.* **23** (2009) 2325.
- [13] Brasil. Resolução ANP N° 14. Editado por M.M.R. Chambriard. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, de 11 de maio de 2012, Diário Oficial da União de 18 de maio de 2012.
- [14] A. Demirbas. *Energy Convers. Manage.* **50** (2009) 14.
- [15] Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) & International Energy Agency (IEA). *Automotive Fuels for the Future: The Search for Alternatives. Implementing Agreement on Advanced Motor Fuels – Automotive Fuels Information Service*, 1999, 92 pp.
- [16] L.L.N. Guarieiro, A.F. de Souza, E.A. Torres, J.B. de Andrade. *Atmos. Environ.* **43** (2009) 2754.
- [17] E. Bakeas, G. Karavalakis, S. Stournas. *Sci. Total Environ.* **409** (2011) 1670.
- [18] G. Karavalakis, V. Boutsika, S. Stournas, E. Bakeas. *Sci. Total Environ.* **409** (2011) 738.
- [19] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological profile for fuel oils. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service*, 1995.
- [20] Y. Wang, S. Ou, P. Liu, Z. Zhang. *Energy Convers. Manage.* **48** (2007) 184.
- [21] F. Ma, M.A. Hanna. *Bioresour. Technol.* **70** (1999) 1.
- [22] S. Zheng, M. Kates, M.A. Dubé, D.D. McLean. *Biomass Bioenerg.* **30** (2006) 267.
- [23] J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **11** (2007) 1300.
- [24] L.C. Meher, D.V. Sagar, S.N. Naik. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **10** (2006) 248.
- [25] A.C. Pinto, L.L.N. Guarieiro, M.J.C. Rezende, N.M. Ribeiro, E.A. Torres, W.A. Lopes, P.A.P. Pereira, J.B. de Andrade. *J. Braz. Chem. Soc.* **16** (2005) 1313.
- [26] R.A. Peters. *Fatty Alcohol Production and Use. Inform* **7** (1996) 502.
- [27] A. Willing. *Fett/Lipid* **101** (1999) 192.
- [28] S. Salehpour, M.A. Dubé. *Polym. Int.* **57** (2008) 854.
- [29] S. Salehpour, M.A. Dubé, M. Murphy. *Can. J. Chem. Eng.* **87** (2009) 129.
- [30] V. Sharma, P.P. Kundu. *Prog. Polym. Sci.* **31** (2006) 983.
- [31] M. Frondel, J. Peters. *Energ. Policy* **35** (2007) 1675.
- [32] J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky, D. Tiffany. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** (2006) 11206.
- [33] A.F.P. de Lucena, A.S. Szklo, R. Schaeffer, R.R. de Souza, B.S.M.C. Borba, I.V.L. da Costa, A.O.P. Júnior, S.H.F. da Cunha. *Energ. Policy* **37** (2009) 879.

- [34] S. Soimakallio, T. Mäkinen, T. Ekholm, K. Pahkala, H. Mikkola, T. Paappanen. *Energ. Policy* **37** (2009) 80.
- [35] J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu. *Fuel Process. Technol.* **89** (2008) 740.
- [36] D. Samios, F. Pedrotti, A. Nicolau, Q.B. Reiznautt, D.D. Martini, F.M. Dalcin. *Fuel Process. Technol.* **90** (2009) 599.
- [37] R. Guzzatto, T.L. de Martini, D. Samios. *Fuel Process. Technol.* **92** (2011) 2083.
- [38] G.A.S. Schulz, K.C. da Silveira, D.B. Libardi, M.C.R. Peralba, D. Samios. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **113** (2011) 1533.
- [39] A. Nicolau, R.M. Mariath, D. Samios. *Mater. Sci. Eng., C* **29** (2009) 452.
- [40] Q.B. Reiznautt, I.T.S. Garcia, D. Samios. *Mater. Sci. Eng., C* **29** (2009) 2302.
- [41] D.S. Martini, B.A. Braga, D. Samios. *Polymer* **50** (2009) 2919.
- [42] A. Nicolau, R.M. Mariath, E.A. Martini, D.D. Martini, D. Samios. *Mater. Sci. Eng., C* **30** (2010) 951.
- [43] M.B. Da Roza, A. Nicolau, L.M. Angeloni, P.N. Sidou, D. Samios. *Mol. Phys.* **110** (2012) 1375.
- [44] A. Nicolau, D. Samios, C.M.S. Piatnick, Q.B. Reiznautt, D.D. Martini, A.L. Chagas. *Eur. Polym. J.* **48** (2012) 1266.
- [45] M.M. Sander, A. Nicolau, R. Guzzatto, D. Samios. *Polym. Test.* **31** (2012) 1077.
- [46] P. Brimblecombe. The big smoke: a history of air pollution in London since medieval times. *Methuen*, 1986.
- [47] N.L. Nemerow. Industrial Waste Treatment. *Butterworth-Heinemann*, 2006.
- [48] D. Ludwig, R. Hilborn, C. Walters. *Science* **260** (1993) 17.
- [49] T.H. Tietenberg. Environmental & Natural Resource Economics, 6th ed. *Addison Wesley*, 2002.
- [50] A.B. Chhetri, K.C. Watts, M.R. Islam. *Energies* **1** (2008) 3.
- [51] M.G. Kulkarni, A.K. Dalai. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 2901.
- [52] R. Guzzatto. Otimização da metodologia TDSP para produção de biodiesel e projeto de planta piloto. Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2010.
- [53] R. Guzzatto, D. Defferrari, Q.B. Reiznautt, Í.R. Cadore, D. Samios. *Fuel* **92** (2012) 197.
- [54] Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean, M. Kates. *Bioresour. Technol.* **89** (2003) 1.
- [55] Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean, M. Kates. *Bioresour. Technol.* **90** (2003) 229.
- [56] A.N. Phan, T.M. Phan. *Fuel* **87** (2008) 3490.
- [57] F. Tahira, S.T. Hussain, S.D. Ali, Z. Iqbal, W. Ahmad. *Int. J. Energ. Power* **1** (2012) 31.
- [58] Z. Yaakob, M. Mohammad, M. Alherbawi, Z. Alam, K. Sopian. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **18** (2013) 184.
- [59] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A..S Amin, H. Mazaheri. *Appl. Energ.* **104** (2013) 683.
- [60] C.C. Enweremadu, M.M. Mbarawa. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **13** (2009) 2205.
- [61] M.R. Monteiro, A.R.P. Ambrozin, L.M. Lião, A.G. Ferreira. *Talanta* **77** (2008) 593.
- [62] M. Balat, H. Balat. *Energy Convers. Manage.* **49** (2008) 2727.
- [63] G.A. Reinhardt, N. Jungk. Pros and cons of RME compared to conventional diesel fuel. Institute for Energy and Environmental Research (IFEU), Heidelberg. *Proceedings of the International Colloquium on Fuels*, January 2001, Esslingen.
- [64] J. Krahl, G. Knothe, A. Munack, Y. Ruschel, O. Schroder, E. Hallier, G. Westphal, J. Bunger. *Fuel* **88** (2009) 1064.
- [65] J.F. McDonald, D.L. Purcell, B.T. McClure, D. B. Kittelson. *Soc. Automot. Eng.* **SP-1093** (1995) 191.
- [66] R. J. Last, M. Krueger. *Soc. Automot. Eng.* **SP-1093** (1995) 9.
- [67] R. Diesel. The Diesel Oil-Engine. *Engineering* **93** (1912) 395.
- [68] G. Knothe. *Ind. Oils – AOCS Inform* **12** (2001) 1103.

- [69] J. Walton. *Gas & Oil Power* **33** (1938) 167.
- [70] A.W. Schwab, M.O. Bagby, B. Freedman. *Fuel* **66** (1987) 1372.
- [71] G. Chavanne. Belgian Patent 422.877 (August 31st, 1937); *Chem. Abstr.* **32** (1938) 4313.
- [72] M. van den Abeele. *Bull. Agric. Congo Belge* **33** (1942) 3; *Chem. Abstr.* **38** (1944) 28051.
- [73] R. Wang. *Taiyangneng Xuebao* **9** (1988) 434; *Chem. Abstr.* **111** (1989) 26233.
- [74] J. Bailer, K. Hueber. *Fresen. J. Anal. Chem.* **340** (1991) 186; *Chem. Abstr.* **115** (1991) 73906.
- [75] J. Otera. *Chem. Rev.* **95** (1993) 1449.
- [76] X. Meng, G. Chen, Y. Wang. *Fuel Process. Technol.* **89** (2008) 851-857.
- [77] S. Bancquart, C. Vanhove, Y. Pouilloux, J. Barrault. *Appl. Catal., A* **218** (2001) 1.
- [78] J. Barrault, Y. Pouilloux, J.M. Clacens, C. Vanhove, S. Bancquart. *Catal. Today* **75** (2002) 177.
- [79] M. Verziu, B. Cojocaru, J. Hu, R. Richards, C. Ciuculescu, P. Filip, V.I. Parvulescu. *Green Chem.* **10** (2008) 373.
- [80] H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda. *J. Biosci. Bioeng.* **92** (2001) 405.
- [81] M. Mittelbach, A. Silberholz, M. Koncar. *Proceedings of the 21st World Congress of the International Society for Fats Research*, The Hague, October 1995, 497-499.
- [82] A. Corma, H. Garcia. *Catal. Today* **38** (1997) 257.
- [83] G. Waghoo, R.V. Jayaram, M.V.Joshi. *Synthetic Commun.* **29** (1999) 513.
- [84] E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin Jr. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 5353.
- [85] G. Knothe. The History of Vegetable Oil Based Diesel Fuels. In: *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press, 2005, pp.4-16.
- [86] S.M.P. Meneghetti, M.R. Meneghetti, C.R. Wolf, E.C. Silva, G.E.S. Lima, L.L. Silva, T.M. Serra, F. Cauduro, L.G. de Oliveira. *Energ. Fuel.* **20** (2006) 2262.
- [87] H. Sanli, M. Canakci. *Energ. Fuel.* **22** (2008) 2713.
- [88] S. Salehpour, M.A. Dubé. *Green Chem.* **10** (2008) 321.
- [89] J. Wehlmann. *Fett/Lipid* **101** (1999) 249.
- [90] J. Hu, Z. Du, Z. Tang, E. Min. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 7928.
- [91] M.A. Poirier D.E. Steere, J.A. Krogh. United States Patent 5.454.842 (October 3rd, 1995).
- [92] G.J. Suppes, M. Goff, M.L. Burkhart, K. Bockwinkel, M.H. Mason, J.B. Botts, J.A. Heppert. *Energ. Fuel.* **15** (2001) 151.
- [93] G.J. Suppes, Z. Chen, Y. Rui, M. Mason, J.A. Heppert. *Fuel* **78** (1999) 73.
- [94] F. Staat, E. Vallet. *Chem. Ind. (London)* **21** (1994) 863.
- [95] A.R. Raneses, L.K. Glaser, J.M. Price, J.A. Duffield. *Ind. Crops Prod.* **9** (1999) 151.
- [96] A.B.M.S. Hossain, A. Salleh, A.N. Boyce, P. Chowdhury, M. Naquiuddin. *Am. J. Biochem. Biotechnol.* **4** (2008) 250-254.
- [97] Y. Chisti. *Trends Biotechnol.* **26** (2008) 126.
- [98] Y. Chisti. *Biotechnol. Adv.* **25** (2007) 294.
- [99] B. Rice, A. Fröhlich, R. Leonard, W. Korbitz. Bio-diesel production based on waste cooking oil: promotion of the establishment of an industry in Ireland. Final Report, September 1997, *ALTENER Contract XVII/4.1030/AL/77/95/IRL*, European Commission.
- [100] K. Owen, T. Coley. Automotive Fuels Reference Book, Second Edition. *Soc. Automot. Eng.*, Warrendale, PA, 1990.
- [101] W.E. Klopfenstein. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **62** (1985) 1029.
- [102] K.J. Harrington. *Biomass* **9** (1986) 1.
- [103] O. Falk, R. Meyer-Pittroff. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **106** (2004) 837.
- [104] G. Knothe, R.O. Dunn. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **80** (2003) 1021.

- [105] G. Knothe. *Fuel Process. Technol.* **88** (2007) 669.
- [106] L.M. Du Plessis, J.B.M. De Villiers, W.H. Van Der Walt. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **62** (1985) 748.
- [107] M.S. Carvalho, R.A. Lacerda, J.P.B. Leão, J.D. Scholten, B.A.D. Neto, P.A.Z. Suarez. *Catal. Sci. Technol.* **1** (2011) 480.
- [108] ACEA, AAM, EMA, JAMA. Worldwide Fuel Charter. 5th ed. September 2013.
- [109] G. Knothe. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **79** (2002) 847.
- [110] M.B. Dantas, A.R. Albuquerque, A.K. Barros, M.G. Rodrigues Filho, N.R. Antoniosi Filho, F.S.M. Sinfrônio, R. Rosenhaim, L.E.B. Soledade, I.M.G. Santos, A.G. Souza. *Fuel* **90** (2011) 773.
- [111] F. Ma, D. Clements, M. Hanna. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 3768.
- [112] Benchmarking of Biodiesel Fuel Standardization in East Asia Working Group. Biodiesel Fuel Quality. In: Biodiesel Fuel Trade Handbook. *EAS-ERIA*, 2010, Jakarta, pp.27-62.
- [113] L.P. Mazur, D.D. da Silva, V.H. Grigull, M.C.F. Garcia, T.O. Magalhães, T.M. Wagner, S. Einloft, J. Dullius, A.L. Schneider e A.P.T. Pezzin. *Mater. Sci. Eng., C* **29** (2009) 583.
- [114] C. Henry. *Cereal Food. World* **40** (1995) 734.
- [115] C.A. Ferretti, R.N. Olcese, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** (2009) 10387.
- [116] H. Nouredini, V. Medikonduru. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **74** (1997) 419.
- [117] I.O. Bakare, C. Pavithran, F.E. Okieimen, C.K.S. Pillai. *J. Appl. Polym. Sci.* **100** (2006) 3748.
- [118] N.J. Miller, S.M. Mudge. *Spill Sci. Technol. Bull.* **4** (1997) 17.
- [119] S.M. Mudge, G. Pereira. *Spill Sci. Technol. Bull.* **5** (1999) 353.
- [120] S. Wildes. *Chem. Health Saf.* **9** (2002) 24.
- [121] C. Orellana-Coca, D. Adlercreutz, M.M. Andersson, B. Mattiasson, R. Hatti-Kaul. *Chem. Phys. Lipids* **135** (2005) 189.
- [122] E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, R. Turco, V. Russo, D. Verde. *Chem. Eng. J.* **173** (2011) 198.
- [123] M.L.A. Von Holleben, C.M. Schuch. *Quim. Nova* **20** (1997) 58.
- [124] A. Campanella, M.A. Baltanás. *Chem. Eng. J.* **118** (2006) 141.
- [125] K.-W. Lee, C. Hailan, J. Yinhua, Y.-W. Kim, K.-W. Chung. *Korean J. Chem. Eng.* **25** (2008) 474.
- [126] N.R.A. Aburto, A.C. Barki, M.J.C. Gomez. United States Patent 6.548.609 (April 15th, 2003).
- [127] S. Grishchuk, J. Karger-Kocsis. *Express Polym. Lett.* **5** (2011) 2.
- [128] N.W. Manthey, F. Cardona, T. Aravinthan, T. Cooney. *J. Appl. Polym. Sci.* **122** (2011) 444.
- [129] F.I. Altuna, L.H. Espósito, R.A. Ruseckaite, P.M. Stefani. *J. Appl. Polym. Sci.* **120** (2011) 789.
- [130] N. Supanchaiyamat, P.S. Shuttleworth, A.J. Hunt, J.H. Clark, A.S. Matharu. *Green Chem.* **14** (2012) 1759.
- [131] A. Overeem, G.J.H. Buisman, J.T.P. Derksen, F.P. Cuperus, L. Molhoek, W. Grisnich, C. Goemans. *Ind. Crops Prod.* **10** (1999) 157.
- [132] A. Campanella, C. Fontanini, M.A. Baltanás. *Chem. Eng. J.* **144** (2008) 466.
- [133] T.W. Findley, D. Swern, J.T. Scanlan. *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 412.
- [134] Z.S. Petrovic, A. Zlatanovic, C.C. Lava, S. Sinadinovic-Fišer. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **104** (2002) 293.
- [135] N. Prileschajew. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42** (1909) 4811.
- [136] F. Björkling, S.E. Godtfredsen, O. Kirk. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **19** (1990) 1301.
- [137] O. Kirk, M.W. Christensen, T. Damhus, S.E. Godtfredsen. *Biocatal. Biotransform.* **11** (1994) 65.
- [138] T.B. Bitencourt, M.G. Nascimento. *J. Phys. Org. Chem.* **23** (2010) 995.
- [139] M.R.G. Klaas, S. Warwel. *Ind. Crop. Prod.* **9** (1999) 125.

- [140] R.C.S. Schneider, L.R.S. Lara, T.B. Bitencourt, M.Graça Nascimento, M.R.S. Nunes. *J. Braz. Chem. Soc.* **20** (2009) 1473.
- [141] I. Hilker, D. Bothe, J. Prüss, H.-J. Warnecke. *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 427.
- [142] H. Lu, S. Sun, Y. Bi, G. Yang. *Afr. J. Biotechnol.* **11** (2012) 12356.
- [143] W.S.D. Silva, A.A.M. Lapis, P.A.Z. Suarez, B.A.D. Neto. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **68** (2011) 98.
- [144] M. De Torres, G. Jiménez-Osés, J.A. Mayoral, E. Pires, R.M. Blanco, O. Fernández. *Catal. Today* **195** (2012) 76.
- [145] M. Rubio, G. Ramírez-Galicia, L. Jovany López-Nava. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **726** (2005) 261.
- [146] J.G. Wallace, W.R. Peterson, A.F. Chadwick, D.O. Barlow. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **35** (1958) 205.
- [147] L.H. Gan, S.H. Goh, K.S. Ooi. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **69** (1992) 347.
- [148] Brasil. Resolução ANP N° 50. Editado por H.Q. Pinto Jr. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, de 23 de dezembro de 2013, Diário Oficial da União de 24 de dezembro de 2013.
- [149] United States Environmental Protection Agency – Office of Transportation and Air Quality. Emission Standards Reference Guide. epa.gov/otaq/standards/ – acessado em 08 de junho de 2014.
- [150] United States Environmental Protection Agency. Primary National Ambient Air Quality Standard for Sulfur Dioxide. Federal Register Vol. 75, No. 119, June 22nd, 2010, Rules and Regulations, 35520-35603.
- [151] United States Environmental Protection Agency. Secondary National Ambient Air Quality Standards for Oxides of Nitrogen and Sulfur. Federal Register Vol. 77, No. 64, April 3rd, 2012, Rules and Regulations, 20218-20272.
- [152] A. Nicolau, C.V. Lutckmeier, D. Samios, M. Gutterres, C.M.S. Piatnick. *Fuel* **117-A** (2014) 26.
- [153] C.V.L. de Mattos. Estudo da correlação das propriedades do diesel, biodiesel e suas blendas com a lubrificidade. Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2012.
- [154] A. Nicolau. Propriedades dielétricas de sistemas epóxi-anidrido com diferentes composições. Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2005.
- [155] M.E. Orazem, B. Tribollet. Chapter 16: Methods for Representing Impedance. In: Electrochemical Impedance Spectroscopy. Hoboken, New Jersey: *John Wiley & Sons, Inc.*, 2008, pp.309-331.
- [156] V.F. Lvovich, M.F Smiechowski. *Electrochim. Acta* **51** (2006) 1487.
- [157] V.F. Lvovich, M.F Smiechowski. *Electrochim. Acta* **53** (2008) 7375.
- [158] J. Mijovic, F. Bellucci, L.J. Nicolais. *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1176.
- [159] S. Dixit, S. Kanakraj, A. Rehman. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **16** (2012) 4415.
- [160] D. Pimentel, T.W. Patzek. Ethanol Production: Energy and Economic Issues Related to U.S. and Brazilian Sugarcane. In: Biofuels, Solar and Wind as Renewable Energy Systems. *Springer Netherlands*, 2008, pp.357-371.
- [161] D. Pimentel, T.W. Patzek. *Nat. Resour. Res.* **14** (2005) 65.
- [162] J.M. Encinar, J.F. González, A. Rodríguez-Reinares. *Fuel Process. Technol.* **88** (2007) 513.
- [163] T.M. Mata, I.R.B.G. Sousa, S.S. Vieira, N.S. Caetano. *Energ. Fuel.* **26** (2012) 3034.
- [164] E.E. Kwon, H. Yi, Y.J. Jeon. *AIChE J.* **59** (2013) 1468.
- [165] G. Knothe, J.A. Kenar. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **106** (2004) 88.
- [166] U. Rashid, F. Anwar, G. Knothe. *Fuel Process. Technol.* **90** (2009) 1157.
- [167] G. Vigli, A. Philippidis, A. Spyros, P. Dais. *J. Agric. Food. Chem.* **51** (2003) 5715.
- [168] A.P.D. de Lima, E.M. Aschenbrenner, S.N. Oliveira, J.B. Doucet, C.K. Weiss, U. Ziener, L.P. Fonseca, N.M.P.S. Ricardo, L.L. de Freitas, C.L. Petzhold, K. Landfester. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **98** (2013) 127.

- [169] G. Gelbard, O. Bres, R.M. Vargas, F. Vielfaure, U.F. Schuchardt. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **72** (1995) 1239.
- [170] G. Knothe. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **77** (2000) 489.
- [171] M. Morgenstern, J. Cline, S. Meyer, S. Cataldo. *Energ. Fuel.* **20** (2006) 1350.
- [172] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 6^a ed. Rio de Janeiro: *Guanabara Koogan*, 1991.
- [173] Brasil. Resolução ANP N° 7. Editado por H.B.R. Lima. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, de 19 de março de 2008, Diário Oficial da União de 20 de março de 2008.
- [174] R. Guzatto, L.L. Albornoz, D. Samios. Estabilidade à oxidação e volatilização degradativa de biodiesel etílico. In: 5^o Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8^o Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Abril de 2012, Salvador/BA.
- [175] R. Guzatto, L.L. Albornoz, D. Samios. Oxidative stability and degradative volatilization of ethyl esters biodiesel from different sources. In: 22nd International Conference on Chemical Thermodynamics and 67th Calorimetry Conference, Agosto de 2012, Armação dos Búzios/RJ.
- [176] J.K.G. Kramera, V. Fellner, M.E.R. Dugan, F.D. Sauer, M.M. Mossoba, M.P. Yurawecz. *Lipids* **32** (1997) 1219.
- [177] C. Ferreri, C. Costantino, L. Perrotta, L. Landi, Q.G. Mulazzani, C. Chatgialloglu. *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 4459.
- [178] G. Knothe, R.O. Dunn. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **86** (2009) 843.
- [179] D.R. Lide. *Handbook of chemistry and physics*. 88th ed. Boca Raton, FL: *CRC Press*, 2007.

7. ANEXOS

7.1. DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA

7.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

7.3. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

7.1. DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA

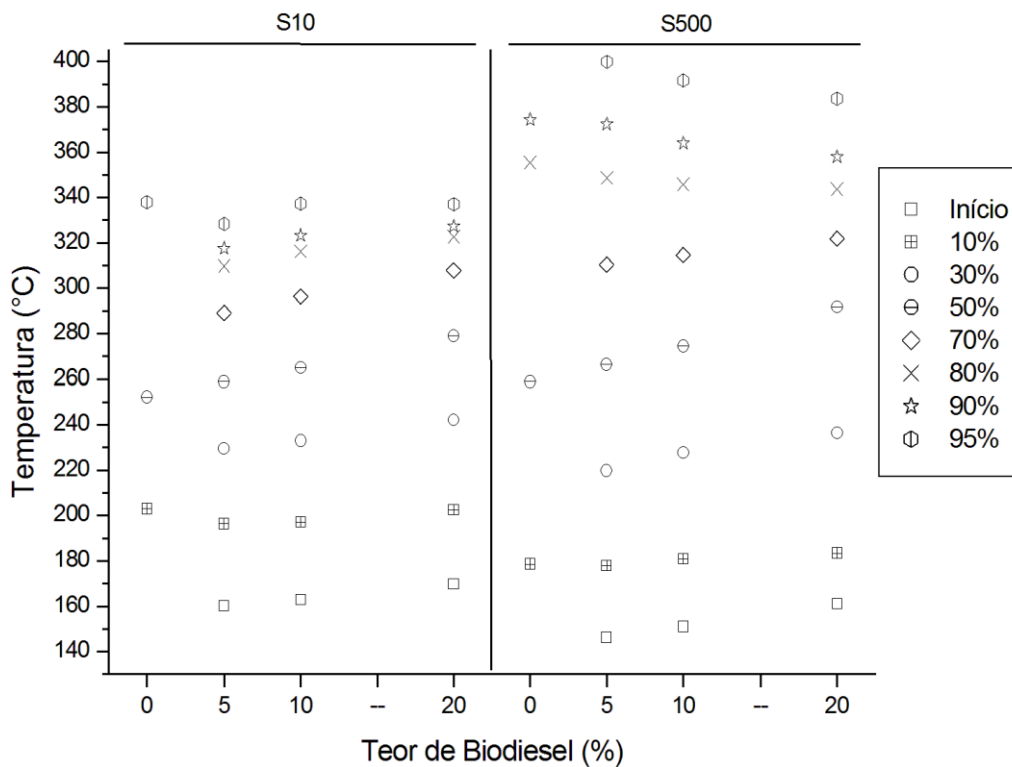


Figura 7.1: Efeito do teor de biodiesel etílico de gordura vegetal hidrogenada sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado.

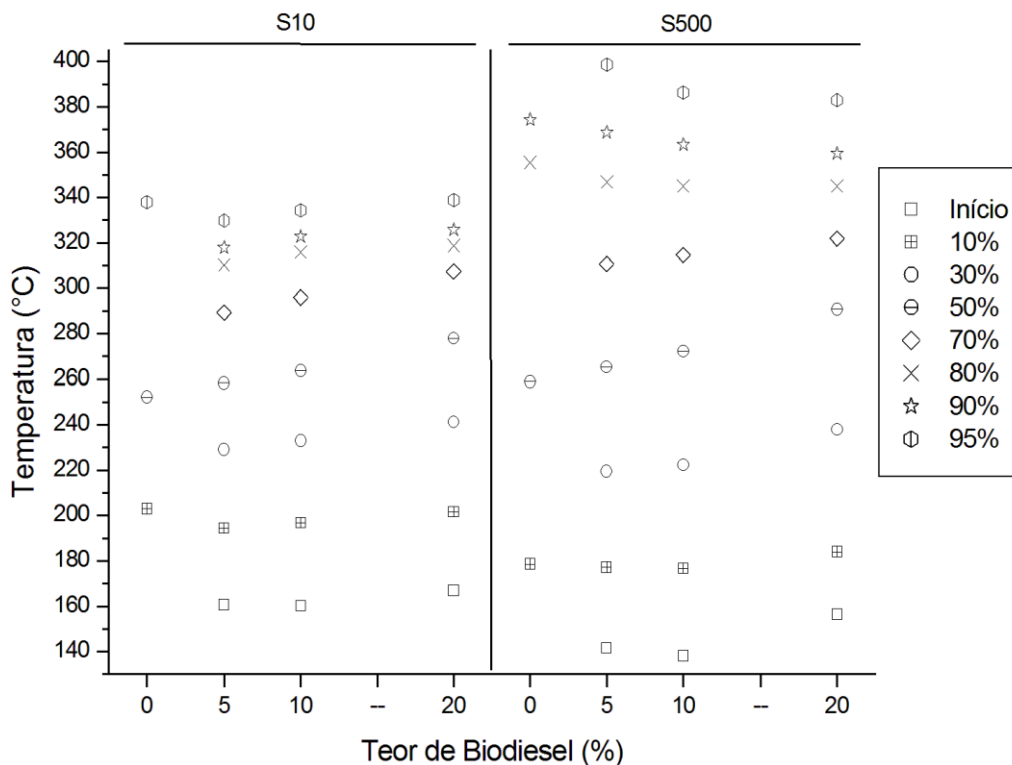


Figura 7.2: Efeito do teor de biodiesel etílico de óleo de soja comercial sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado.

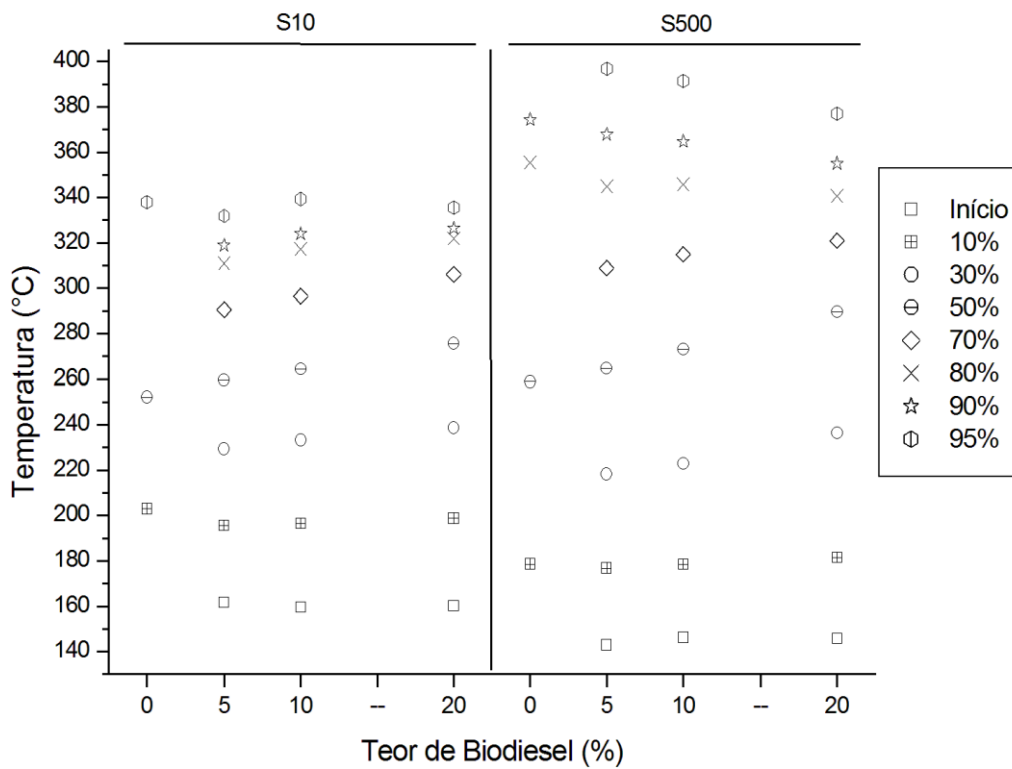


Figura 7.3: Efeito do teor de biodiesel etílico de óleo soja sem aditivos sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado.

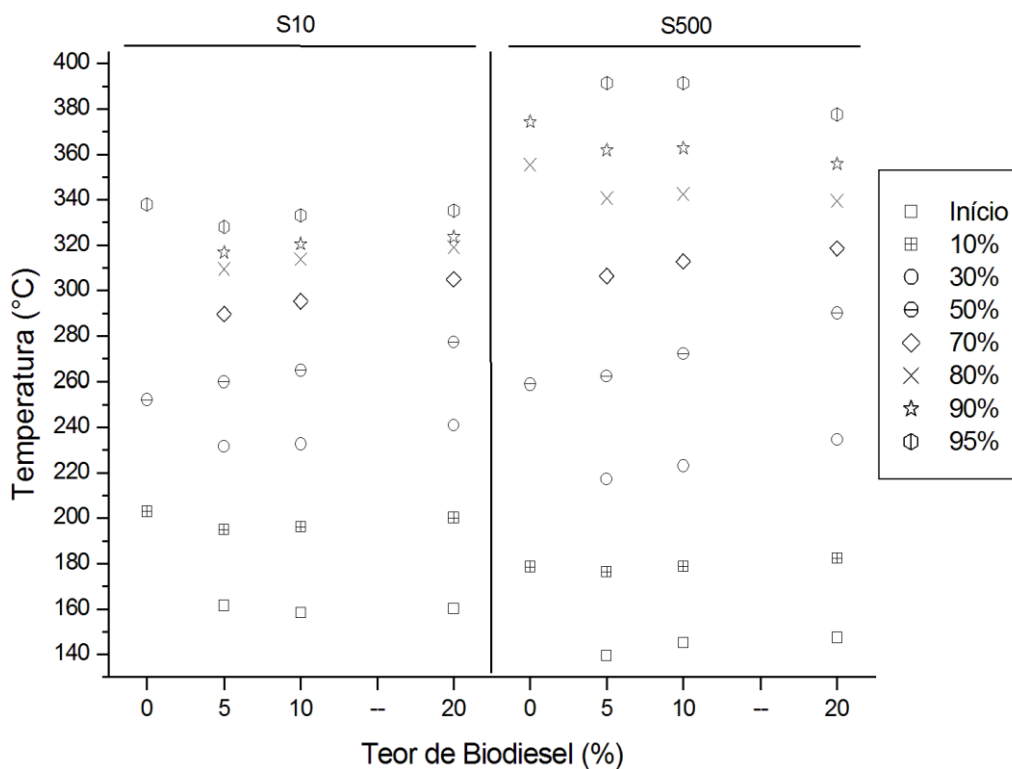


Figura 7.4: Efeito do teor de biodiesel metílico de óleo residual sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado.

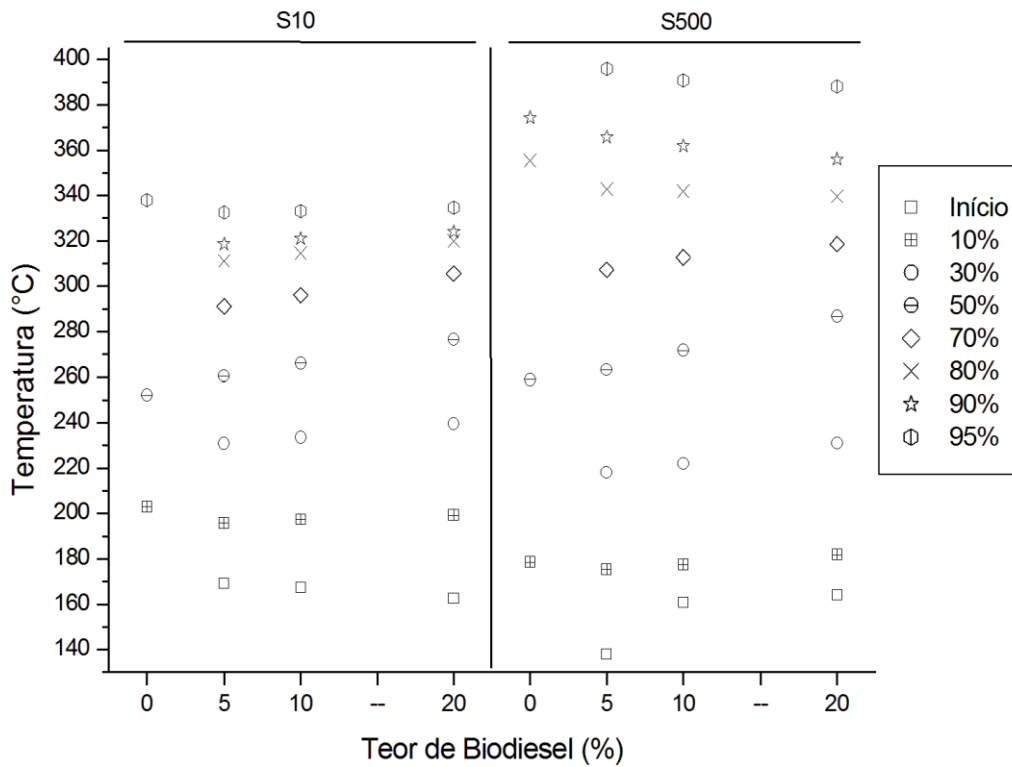


Figura 7.5: Efeito do teor de biodiesel metílico de gordura vegetal hidrogenada sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado.

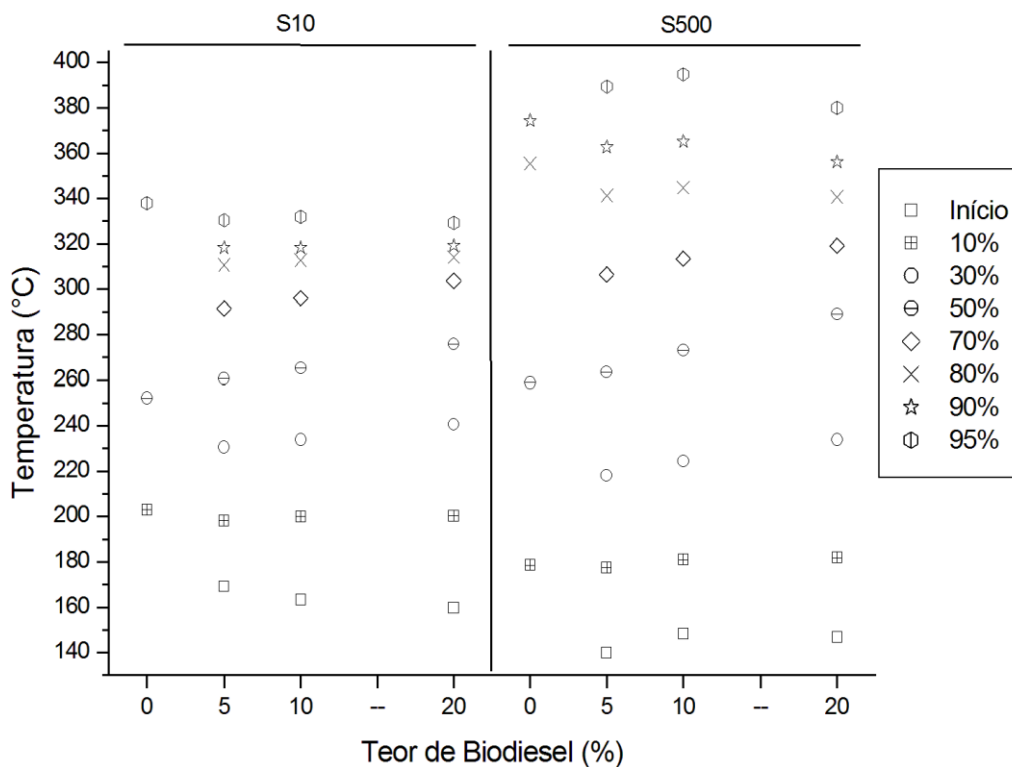


Figura 7.6: Efeito do teor de biodiesel metílico de óleo de soja comercial sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado.

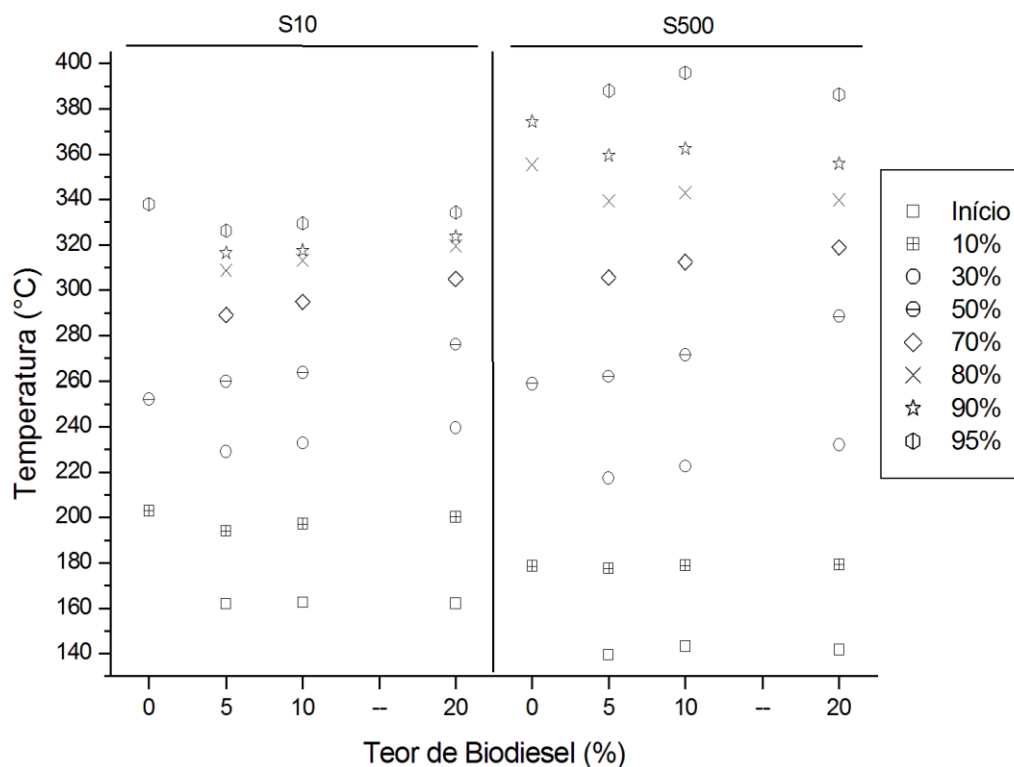


Figura 7.7: Efeito do teor de biodiesel metílico de óleo soja sem aditivos sobre a temperatura de destilação do diesel e sua evolução conforme o percentual de recuperação de destilado.

7.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

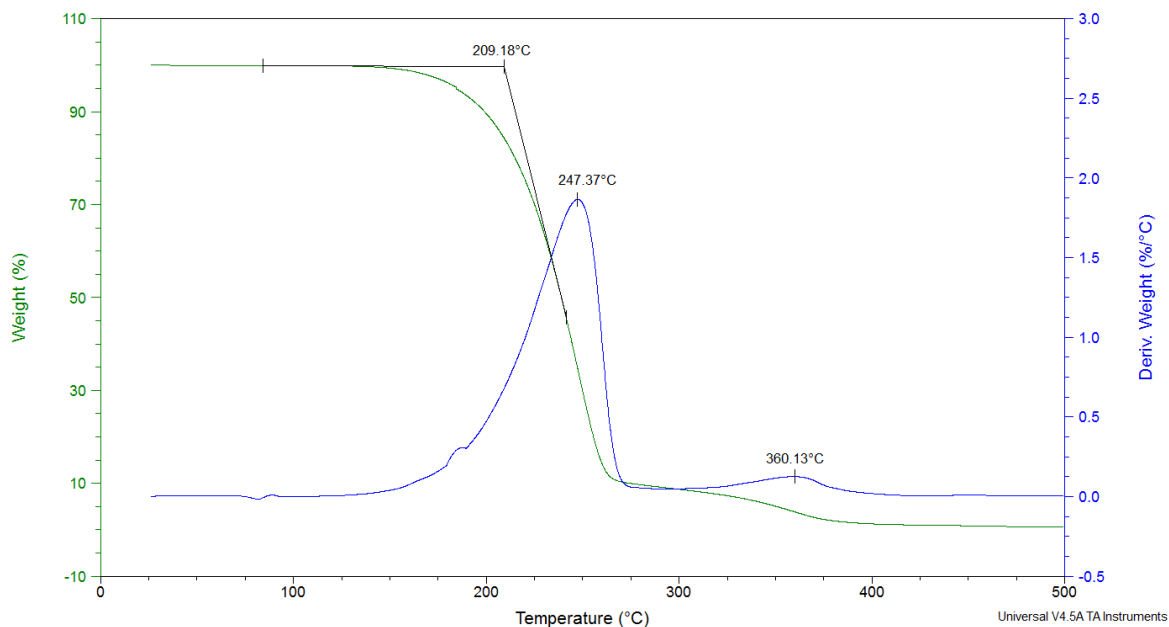


Figura 7.8: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel etílico obtido a partir de óleo de farelo de arroz.

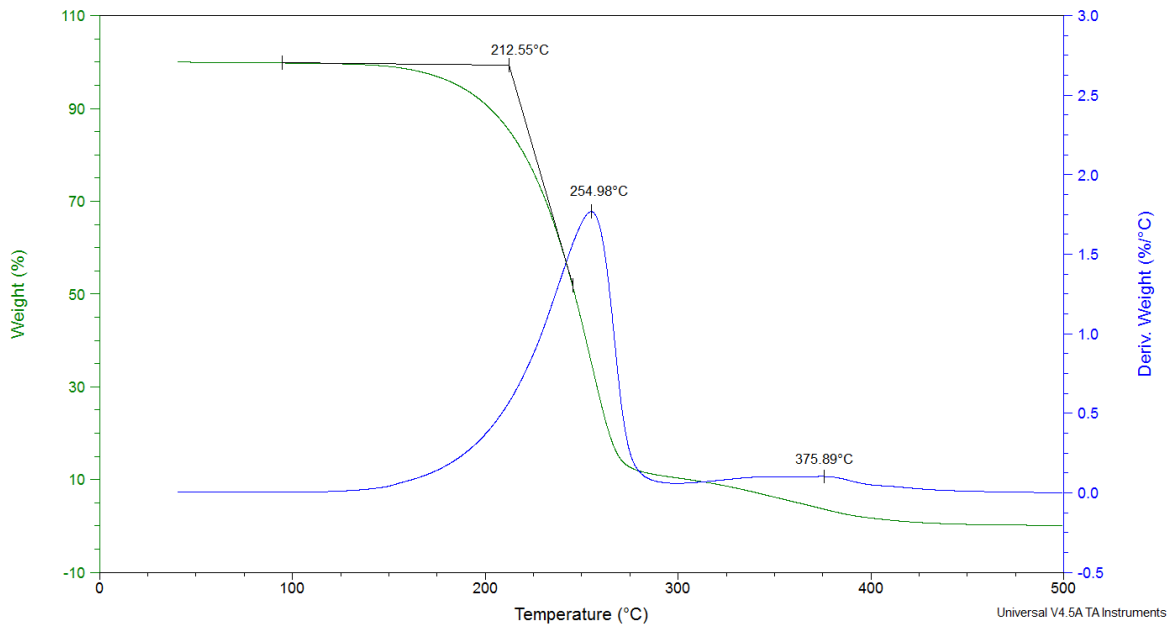


Figura 7.9: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel etílico obtido a partir de banha.

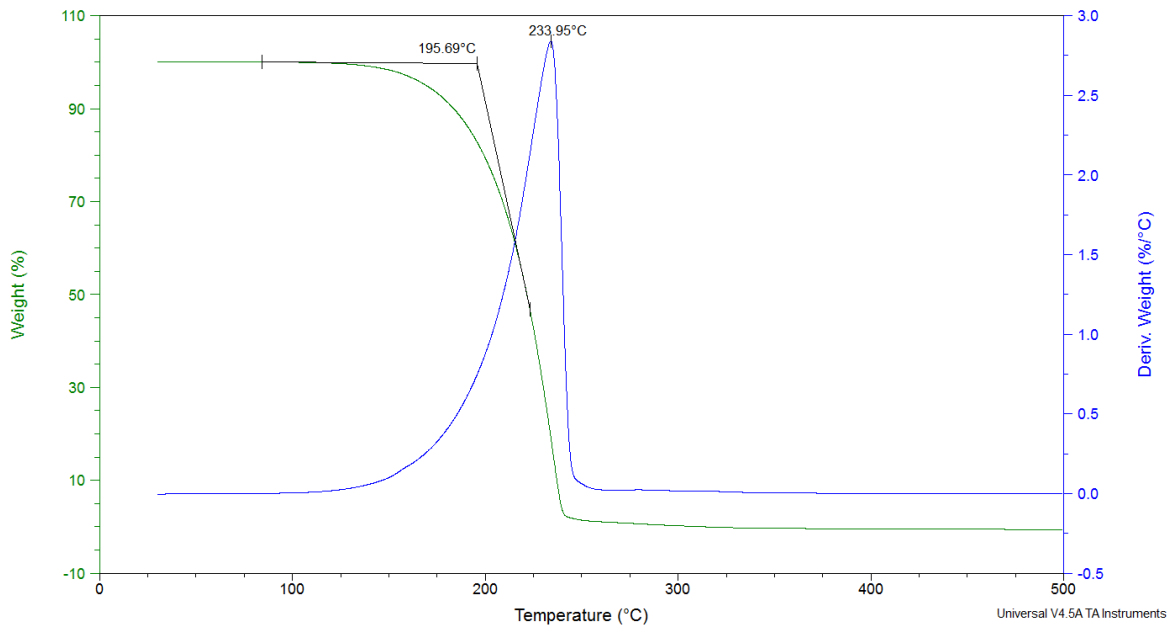


Figura 7.10: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel etílico obtido a partir de gordura vegetal hidrogenada.

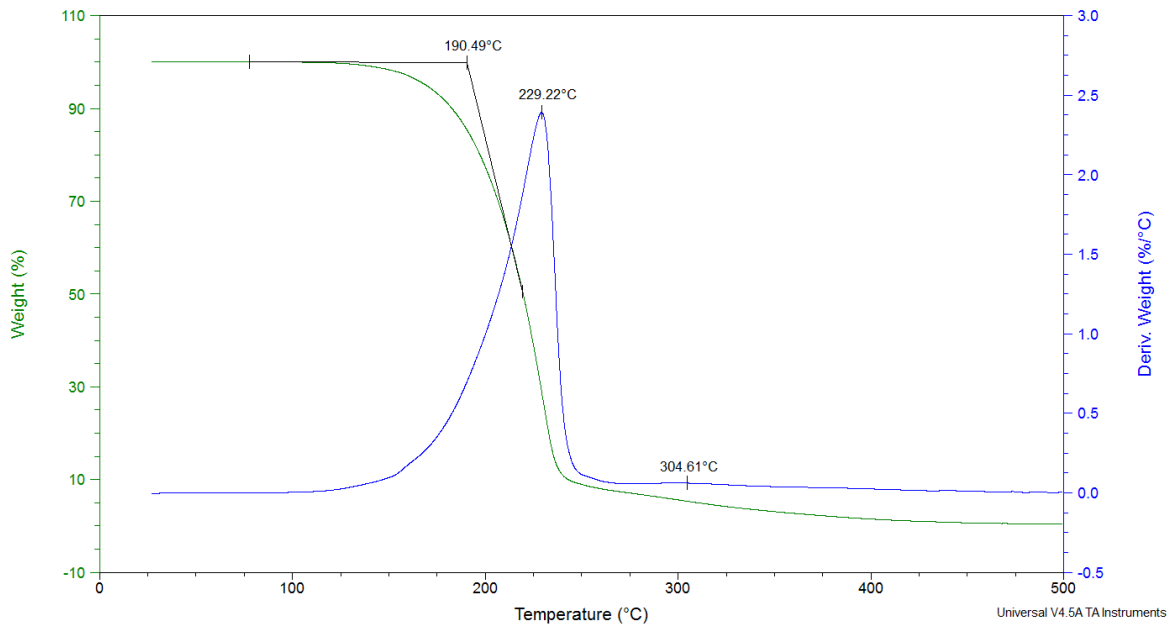


Figura 7.11: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel etílico obtido a partir de óleo de linhaça.

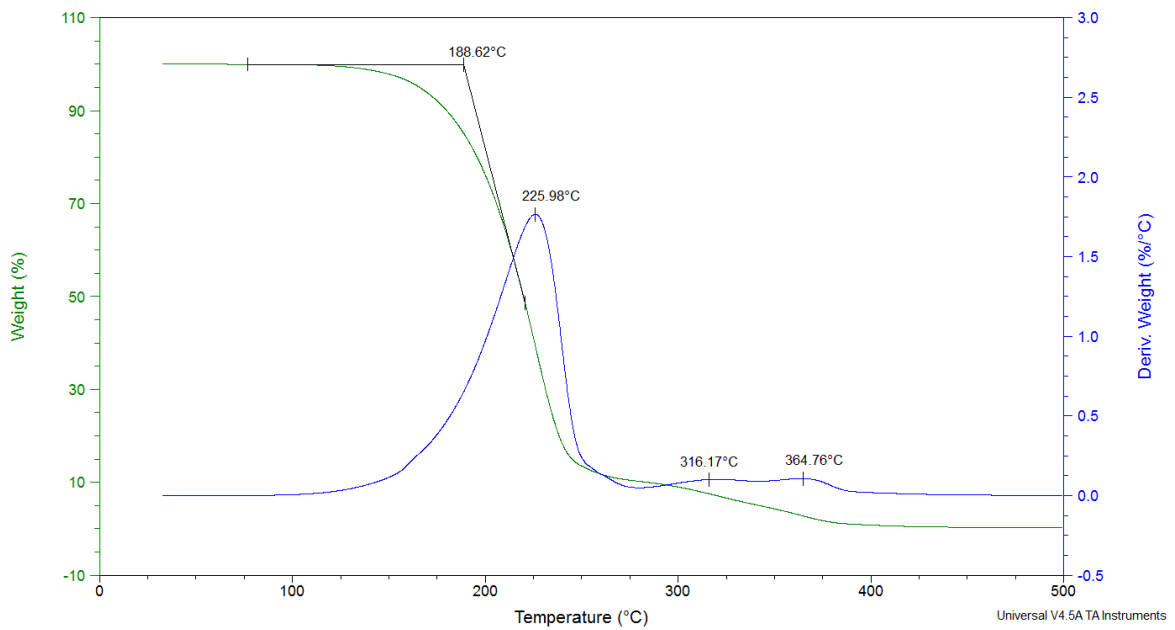


Figura 7.12: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel etílico obtido a partir de óleo de oliva.

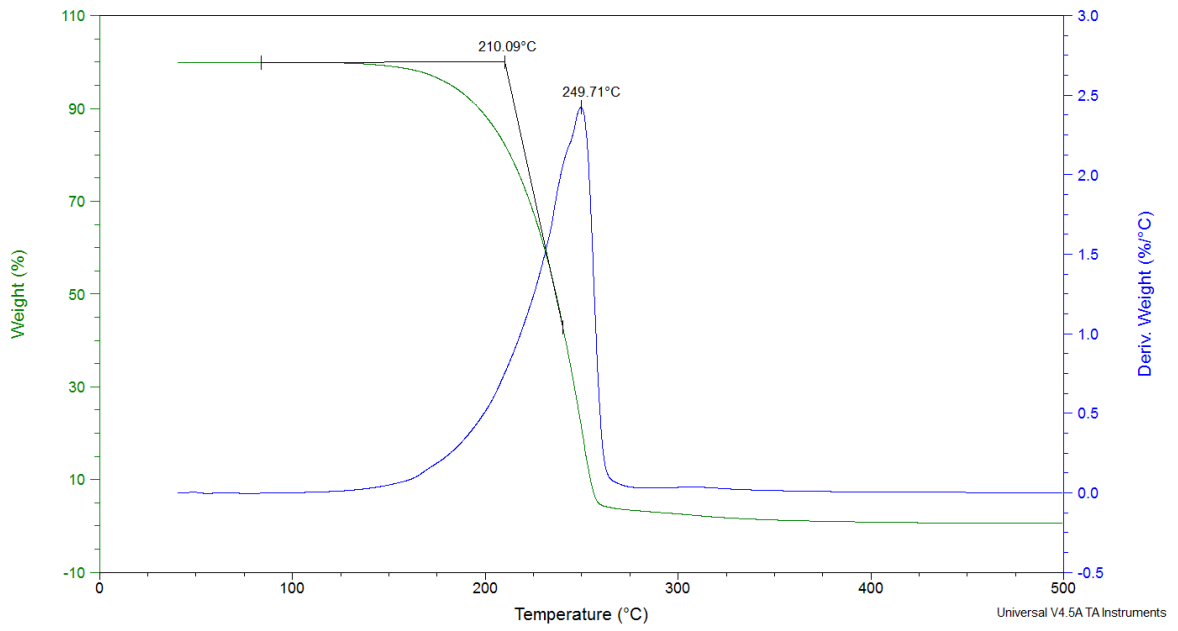


Figura 7.13: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel etílico obtido a partir de óleo de soja.

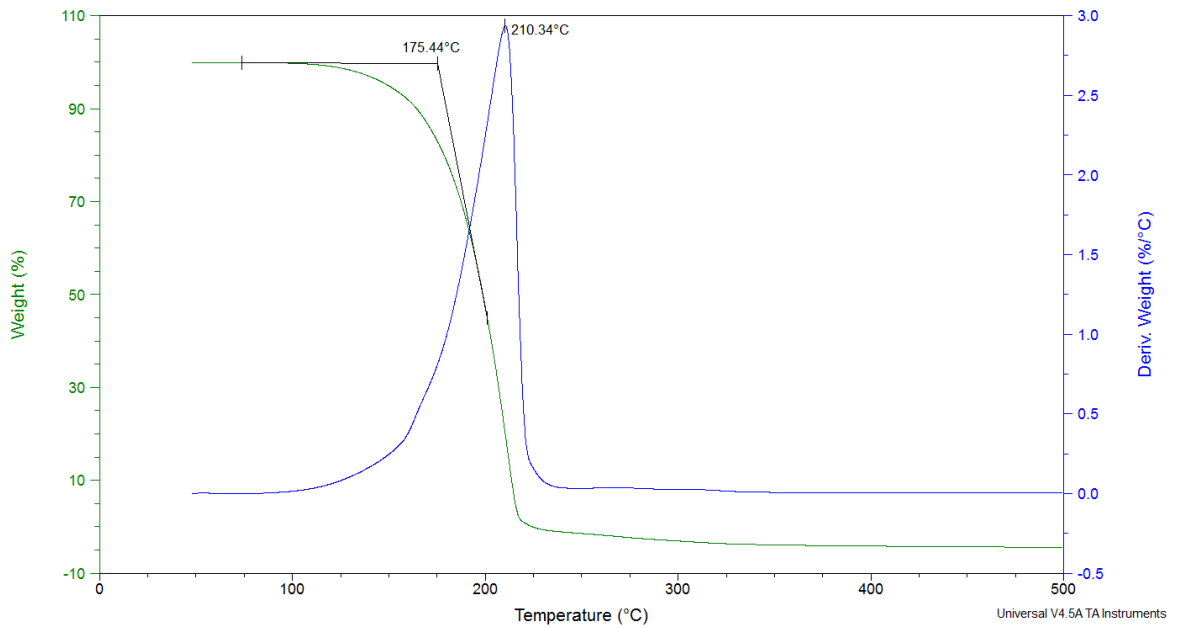


Figura 7.14: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel metílico obtido a partir de óleo residual de frituras.

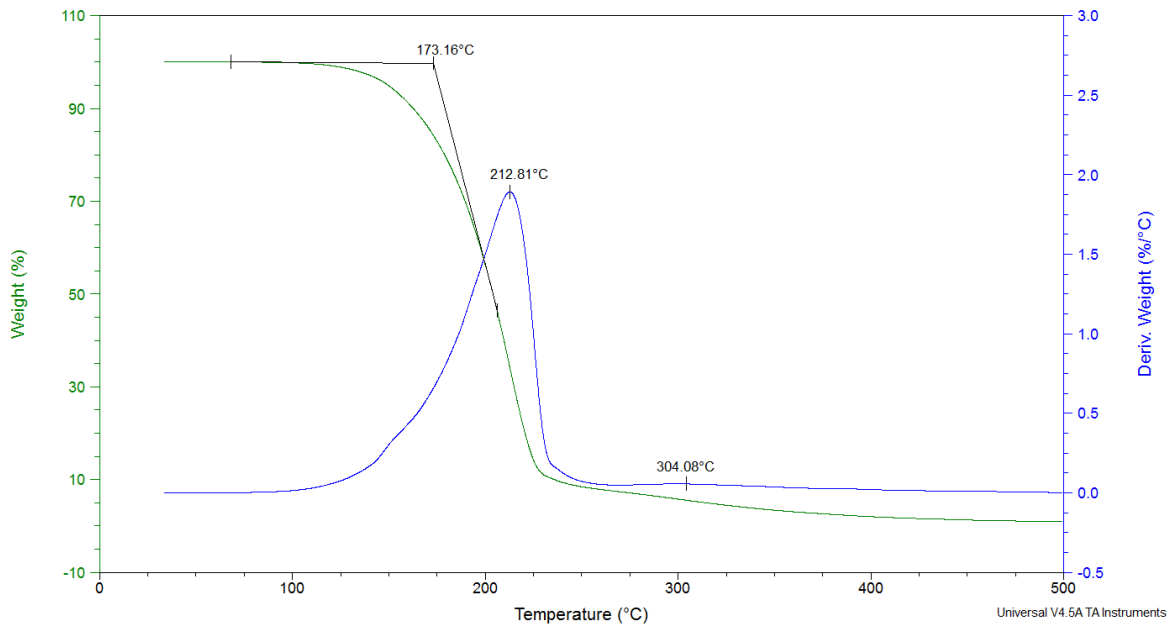


Figura 7.15: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel metílico obtido a partir de óleo de linhaça.

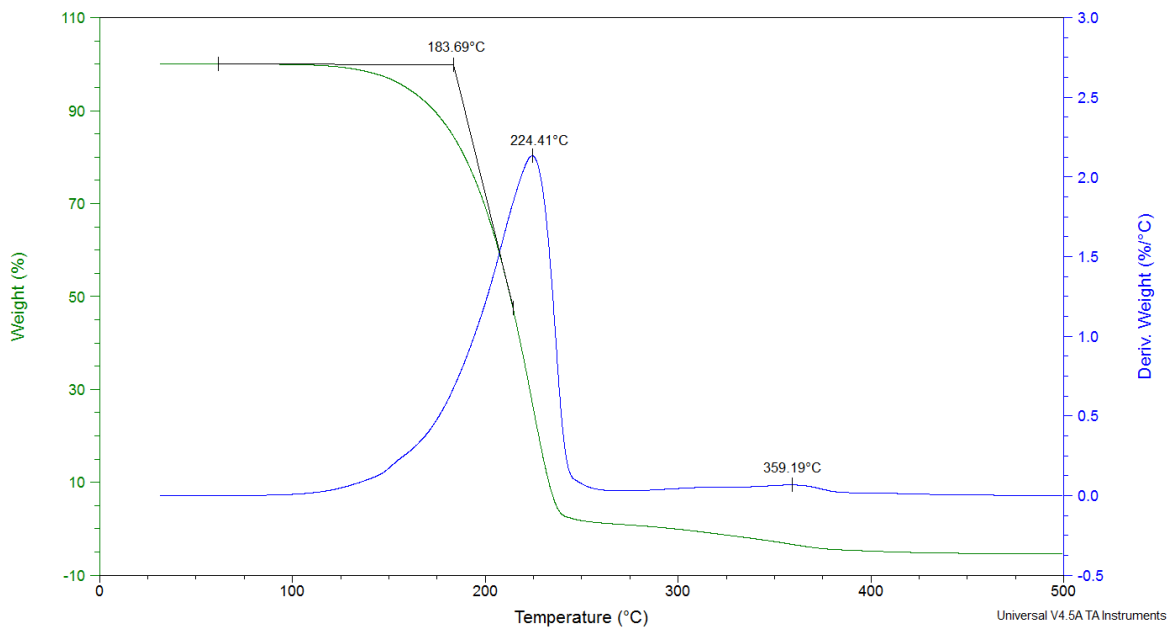


Figura 7.16: Gráfico de TGA/DTG referente à decomposição do biodiesel metílico obtido a partir de óleo de soja.

7.3. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

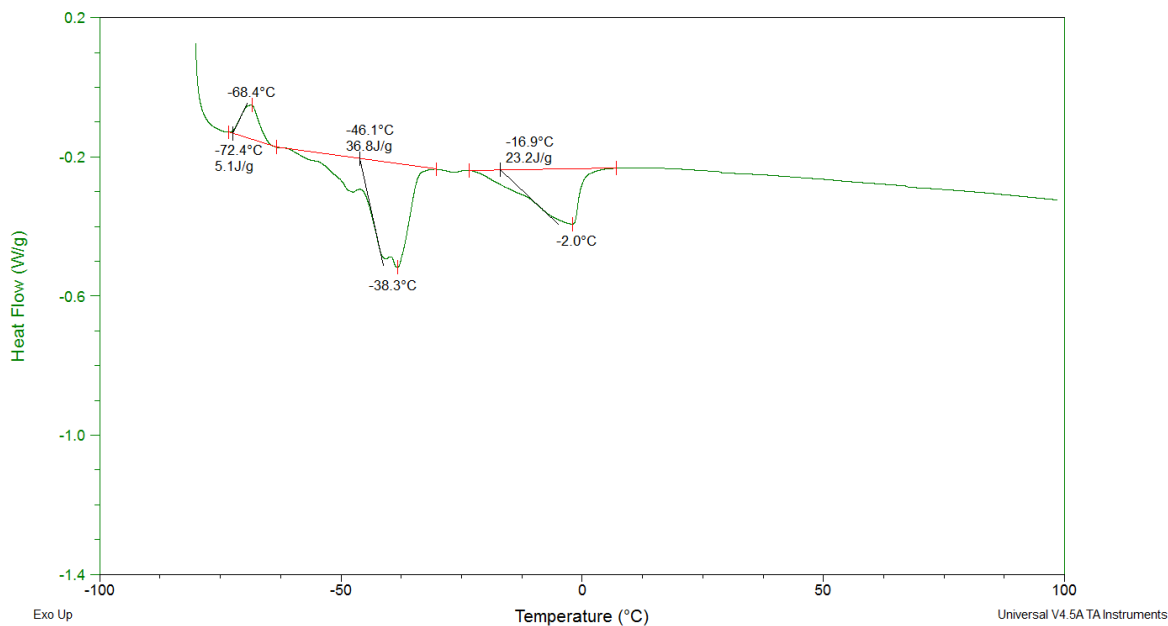


Figura 7.17: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão e cristalização dos ésteres que compõem o biodiesel etílico obtido a partir de óleo de farelo de arroz.

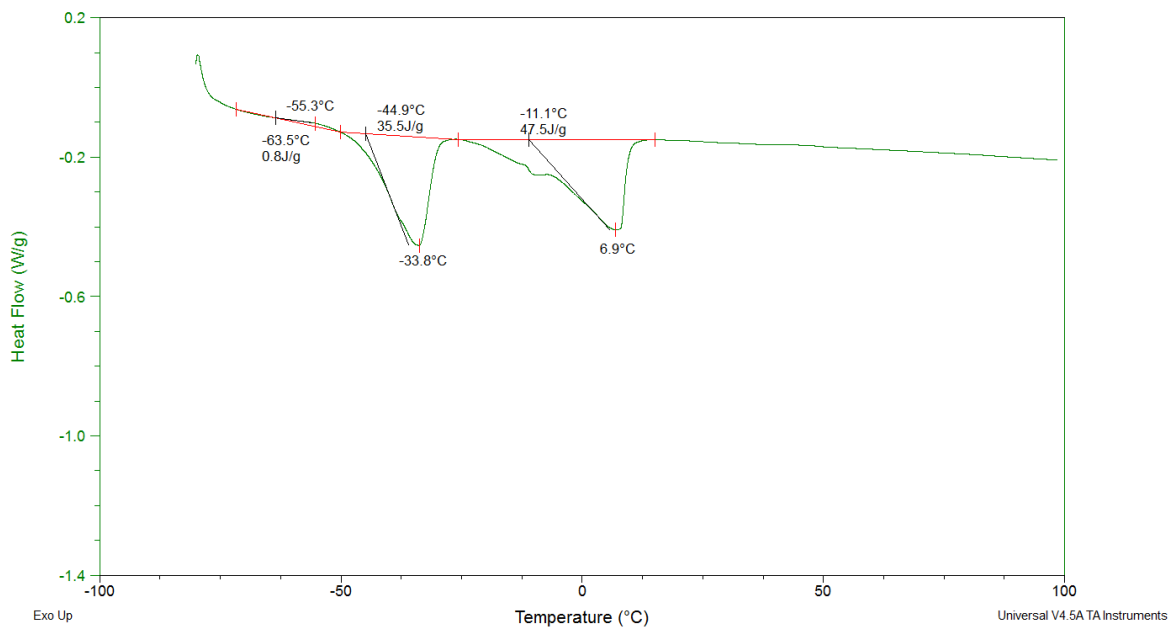


Figura 7.18: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão e cristalização dos ésteres que compõem o biodiesel etílico obtido a partir de banha.

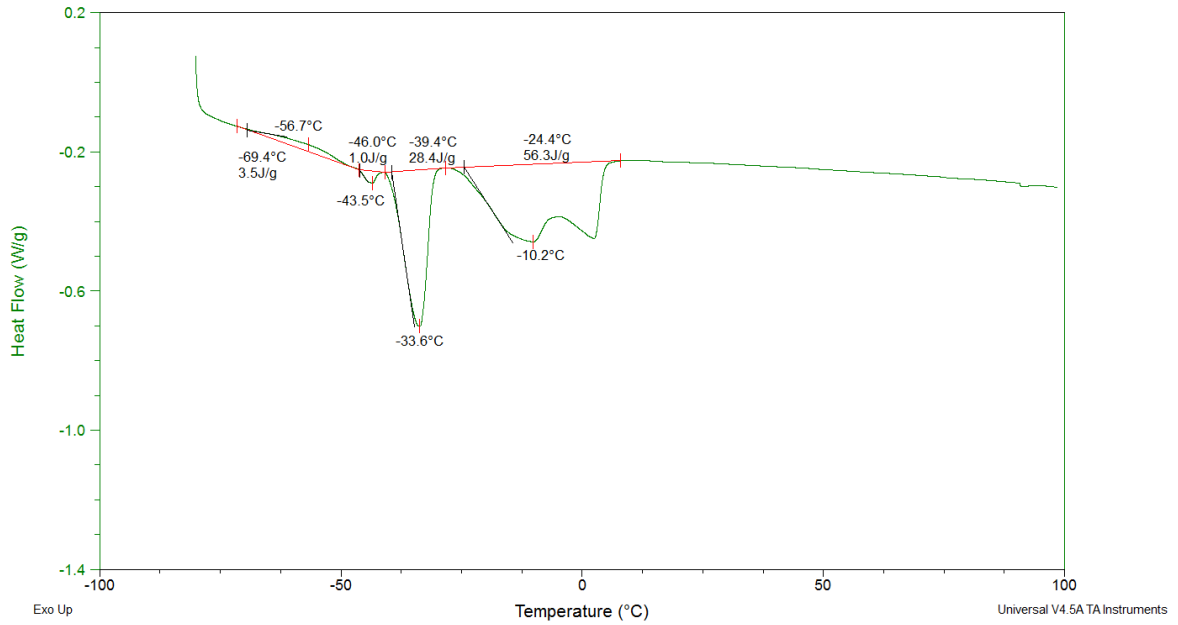


Figura 7.19: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão e cristalização dos ésteres que compõem o biodiesel etílico obtido a partir de gordura vegetal hidrogenada.

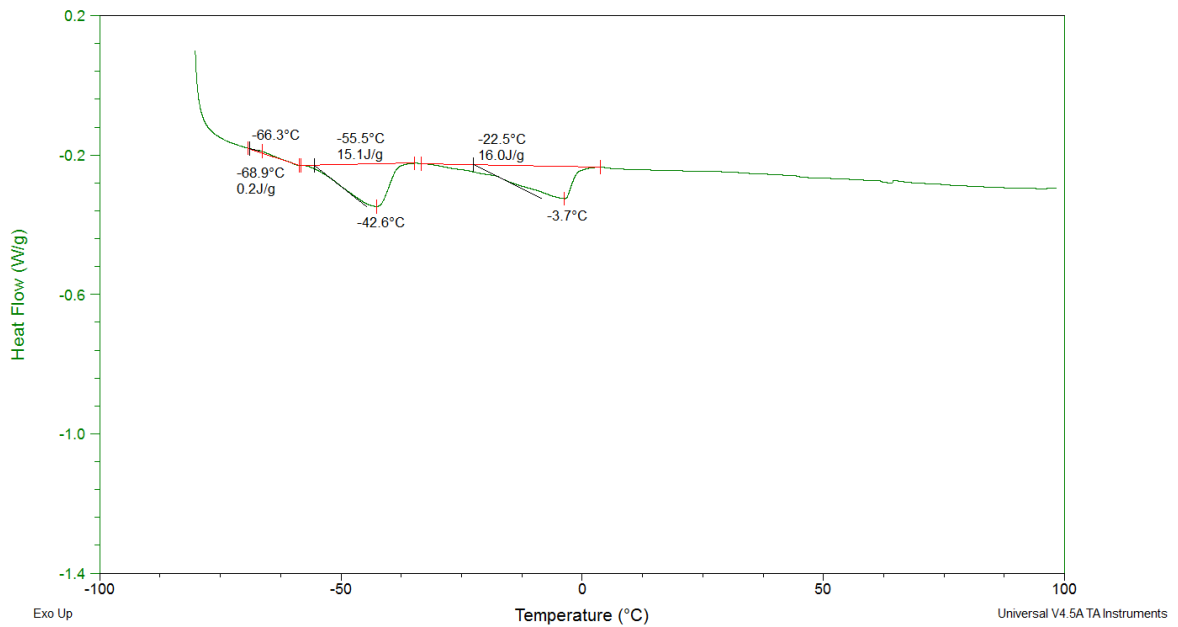


Figura 7.20: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão e cristalização dos ésteres que compõem o biodiesel etílico obtido a partir de óleo de linhaça.

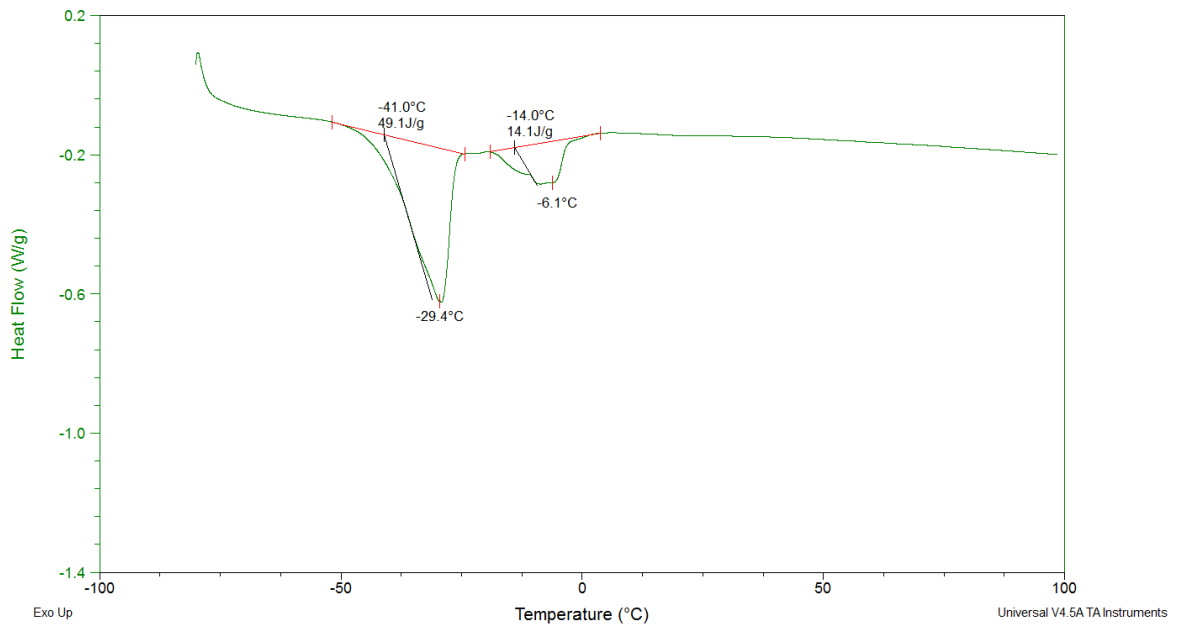


Figura 7.21: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão dos ésteres que compõem o biodiesel etílico obtido a partir de óleo de oliva.

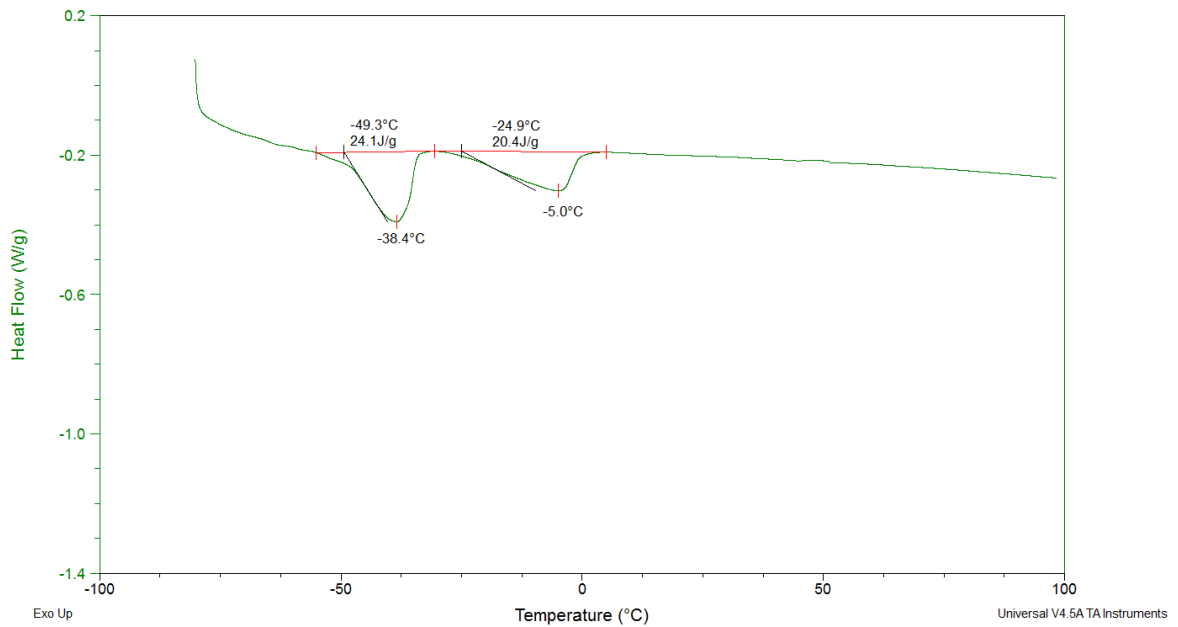


Figura 7.22: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão dos ésteres que compõem o biodiesel etílico obtido a partir de óleo de soja.

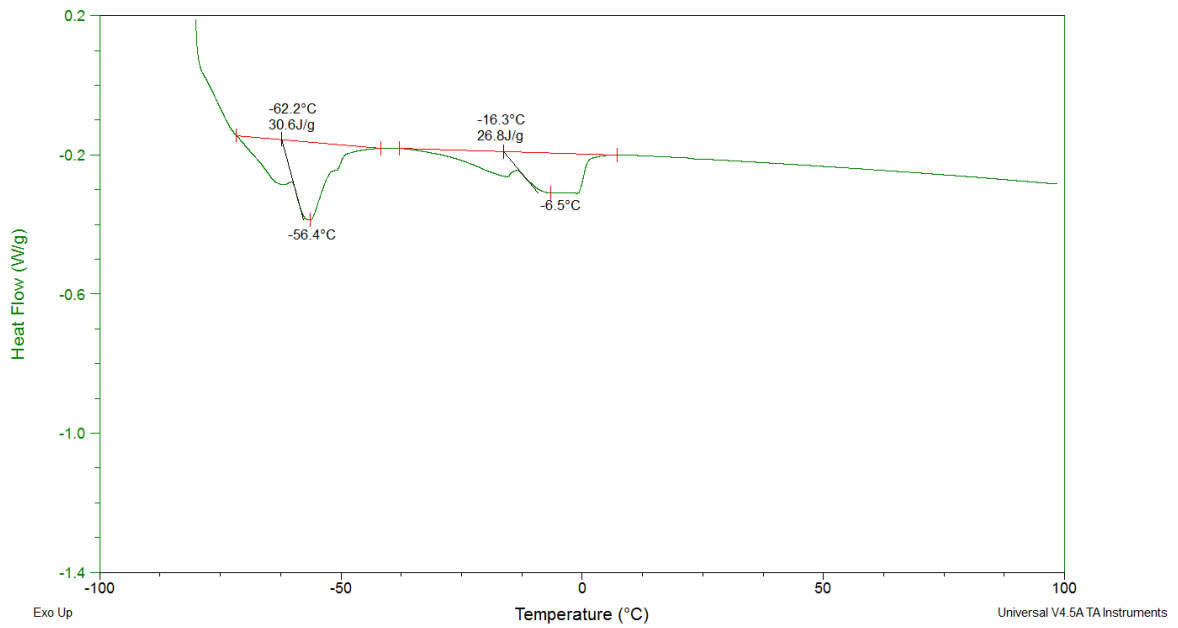


Figura 7.23: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão dos ésteres que compõem o biodiesel metílico obtido a partir de óleo residual de frituras.

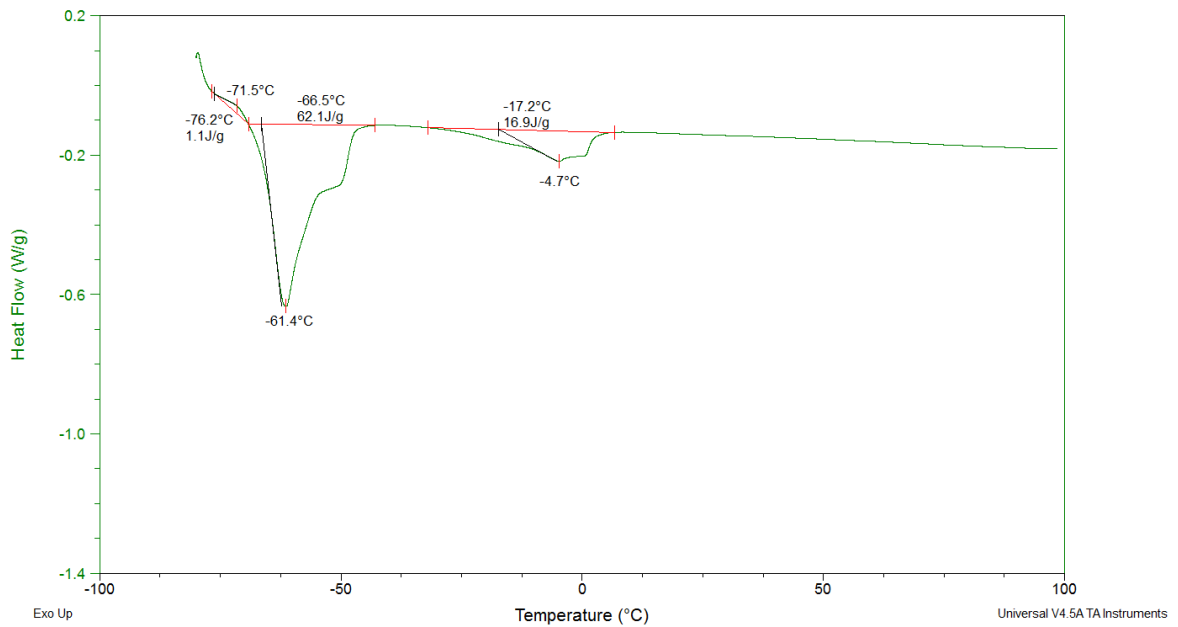


Figura 7.24: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão e cristalização dos ésteres que compõem o biodiesel metílico obtido a partir de óleo de linhaça.

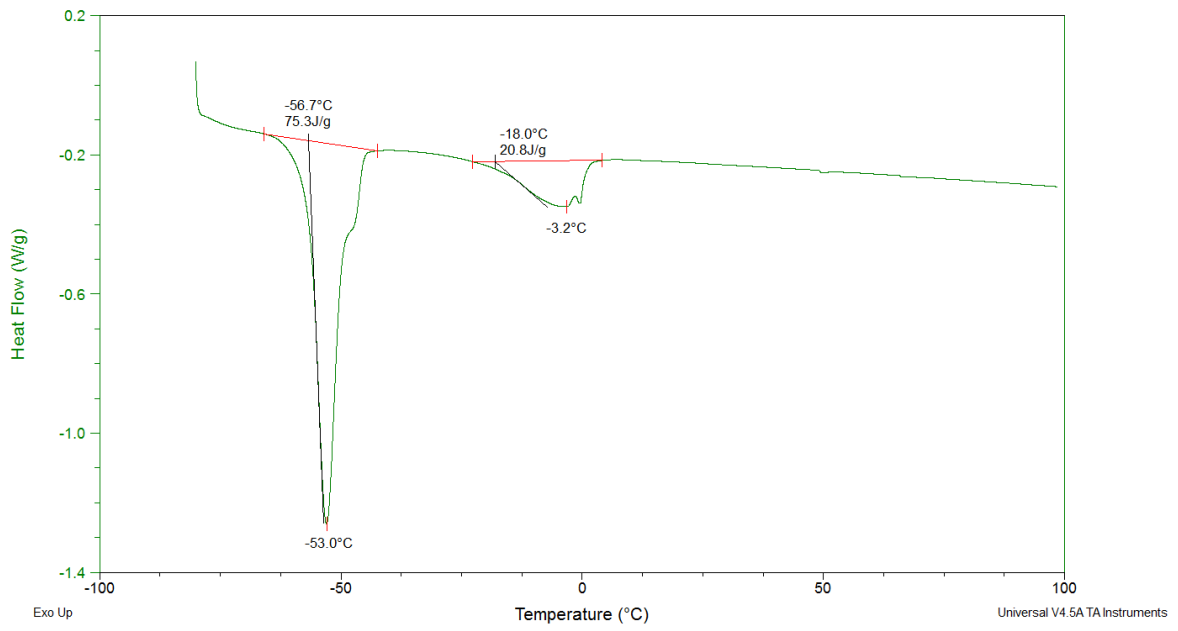


Figura 7.25: Gráfico de DSC referente às entalpias de fusão dos ésteres que compõem o biodiesel metílico obtido a partir de óleo de soja.