

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

DÉBORA ZENI VARGAS

**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES DAS FORMAS CIS E TRANS DO BIODIESEL**

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

DÉBORA ZENI VARGAS

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS FORMAS CIS E TRANS DO BIODIESEL**

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado junto à atividade “Projeto  
Tecnológico” do Curso de Química  
Industrial como requisito parcial para  
obtenção do grau de Químico  
Industrial.

Prof. Dr. Dimitrios Samios  
Orientador

Porto Alegre, 2012

## **Agradecimentos**

Aos meus pais e meu irmão pelo apoio incondicional ao longo destes anos e por serem meus maiores incentivadores;

Ao Prof. Dr. Dimitrios Samios pela receptividade, pela confiança e pela orientação;

À Aline Nicolau por compartilhar seu conhecimento, pelo tempo dedicado e pela ajuda, fundamentais para o desenvolvimento do trabalho;

Ao Diego Deferrari pela disponibilidade de tempo e ideias para o desenvolvimento deste projeto;

À Joyce Espíndola e ao Jones Limberger pelos experimentos de RMN;

À Prof. Marcia Martinelli pela ajuda na execução do ensaio de estabilidade à oxidação;

À Camila Lutckmeier Mattos e a Refap pelas análises de lubricidade;

Ao Rafael Guzatto e à Quelen Reiznautt pela ajuda na reta final do trabalho;

Ao gerente Aleksandro Helgueira pela ajuda e demais colegas do Labcom pelo incentivo e amizade;

Aos colegas do Lindim pela receptividade e coleguismo;

Aos meus amigos que participaram direta ou indiretamente desta conquista pelo apoio, em especial à Edilene Auzani e Katia Trindade;

Ao Rafael Japur pela ajuda nos últimos e mais difíceis semestres, pelo apoio, compreensão e carinho durante estes meses.

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - Esquema de uma molécula de triglicerídeo, onde R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> e R <sub>3</sub> representam cadeias de ácidos graxos .....	12
<b>Figura 2</b> - Transesterificação de triglicerídeos com metanol .....	16
<b>Figura 3</b> - Mecanismo sugerido da metodologia TDSP .....	19
<b>Figura 4</b> - Corpo de prova e contra-corpo utilizados no ensaio HFRR .....	24
<b>Figura 5</b> - Equipamento Rancimat .....	26
<b>Figura 6</b> - Esquema de funcionamento do Rancimat.....	27
<b>Figura 7</b> - a) espectro de <sup>1</sup> H RMN para o ácido oleico e b) espectro de <sup>1</sup> H RMN do oleato ou elaidato de metila.....	29
<b>Figura 8</b> - a) espectro de <sup>13</sup> C RMN para o ácido oleico e b) típico espectro de <sup>13</sup> C RMN do oleato ou elaidato de metila .....	30
<b>Figura 9</b> - Espectros no infravermelho dos isômeros após a separação por cromatografia em coluna .....	31
<b>Figura 10</b> - Espectro de <sup>1</sup> H RMN executado com eliminação de acoplamento .....	32
<b>Figura 11</b> - Ampliação da região do <sup>1</sup> H RMN dos hidrogênios sp <sup>2</sup> .....	32
<b>Figura 12</b> - Espectro de <sup>1</sup> H RMN ampliado com eliminação de acoplamento do isômero cis .....	33
<b>Figura 13</b> - Espectro de <sup>1</sup> H RMN ampliado com eliminação de acoplamento do isômero trans.....	33
<b>Figura 14</b> - Espectro de <sup>1</sup> H RMN ampliado com eliminação de acoplamento da mistura .....	34
<b>Figura 15</b> - Desgaste do corpo de prova obtido durante o ensaio HFRR .....	34
<b>Figura 16</b> - Gráfico de condutividade (μS/cm) versus tempo (s) e determinação do período de indução.....	37

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Estrutura química dos principais ácidos graxos em óleos vegetais .....	14
<b>Tabela 2</b> - Composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácido graxo .....	15
<b>Tabela 3</b> - Propriedades físicas de alguns ácidos graxos .....	15
<b>Tabela 4</b> - Condições do teste de lubricidade pelo método HFRR (ASTM D6079)...	25
<b>Tabela 5</b> - Características dos corpos de prova utilizados no método HFRR (ASTM D6079) .....	26
<b>Tabela 6</b> - Resultados obtidos na análise de lubricidade dos isômeros e sua mistura .....	35
<b>Tabela 7</b> - Períodos de Indução .....	37
<b>Tabela 8</b> - Matriz de avaliação de custos .....	38
<b>Tabela 9</b> - Comparação dos valores percentuais e globais dos combustíveis .....	40

## Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	<b>7</b>
<b>2. Situação Atual</b> .....	<b>8</b>
<b>3. Proposta Tecnológica</b> .....	<b>10</b>
<b>4. Estado da Arte</b> .....	<b>12</b>
<b>4.1. Óleos Vegetais e seus Ácidos Graxos</b> .....	<b>12</b>
<b>4.2. Biodiesel</b> .....	<b>16</b>
<b>4.2.1. Catálise Básica</b> .....	<b>17</b>
<b>4.2.2. Catálise Ácida</b> .....	<b>17</b>
<b>4.2.3. Técnica TDSP (Transesterification Double Step Process)</b> .....	<b>18</b>
<b>4.2.4. Biodiesel no Brasil</b> .....	<b>20</b>
<b>4.3. Lubricidade</b> .....	<b>21</b>
<b>5. Materiais e Métodos</b> .....	<b>23</b>
<b>5.1. Preparação do biodiesel</b> .....	<b>23</b>
<b>5.2. Técnicas Analíticas</b> .....	<b>24</b>
<b>5.3. Medidas de Lubricidade</b> .....	<b>24</b>
<b>5.4. Estabilidade à Oxidação</b> .....	<b>26</b>
<b>6. Resultados e Discussão</b> .....	<b>28</b>
<b>6.1. Análise de Custos</b> .....	<b>37</b>
<b>7. Conclusões</b> .....	<b>41</b>
<b>8. Referências Bibliográficas</b> .....	<b>43</b>

## 1. Introdução

A energia, independente de sua fonte, sempre foi um bem precioso para a humanidade. Através de seu conhecimento e aprimoramento é que as sociedades foram evoluindo e se transformando. Durante muitas décadas não se teve nenhum controle e nem se conhecia o efeito do uso dessas fontes energéticas para o sistema ambiental. Conforme a sociedade evoluiu, desenvolveu-se um sentimento global de proteção à natureza, onde as premissas são reuso, menor poluição e tecnologias limpas.

A demanda por combustíveis alternativos vem crescendo devido aos apelos por menores emissões de partículas poluentes, menor dependência de combustíveis de origem fóssil e também como incremento à produção agrícola. A produção de biodiesel vem sendo incorporada a matriz energética brasileira com este intuito, podendo substituir total ou parcialmente o diesel petroquímico, além de melhorar propriedades do mesmo.

Para se adaptarem às regras de comercialização de diesel, refinarias estão produzindo diesel com menor concentração de enxofre de forma gradativa. A diminuição do teor de enxofre diminui a capacidade lubrificante do diesel, e isso tem despertado interesse. O processo de hidrotreatamento reduz os níveis de enxofre e de alguns lubrificantes naturais do diesel. Dessa maneira, novos aditivos para lubricidade estão sendo desenvolvidos para compensar a perda de lubrificantes naturais.

O biodiesel produzido a partir do ácido oleico pode apresentar-se na forma *cis* ou *trans*. Como o biodiesel incorpora ao diesel de petróleo qualidades como aumento da lubricidade, ponto de fulgor e viscosidade, o estudo comparativo entre os isômeros pode definir qual contribui mais para essa melhoria e qual pode tornar-se concorrente ao diesel com índices altos de enxofre, visto que a produção deste é menos custosa em relação ao de baixo teor de enxofre.

## 2. Situação Atual

Para a comercialização do diesel, as refinarias estão passando por adaptações em sua produção. Órgãos reguladores ambientais vêm exigindo em diversos países a diminuição da concentração de enxofre no diesel petroquímico para redução de emissões. Além de valores ultra baixos de enxofre, está se diminuindo o teor de aromáticos. Desta forma, o melhoramento contínuo e outras adaptações nas refinarias serão exigidos com o passar dos anos. (MATTOS, 2012)

A diminuição da concentração de enxofre no diesel a valores ultra baixos ocorre através do processo de hidrodessulfurização, conhecido também como hidrotratamento. Nesta operação, as correntes de alimentação do diesel são tratadas a fim de diminuir a quantidade de enxofre e especificar o produto de acordo com a legislação vigente para diesel petroquímico. Este processo reduz as emissões de SO<sub>2</sub> para o meio ambiente, remove grande quantidade de nitrogênio, promove a diminuição de formação de goma através da hidrogenação catalítica de compostos insaturados e melhora o número de cetano.

Segundo a Resolução ANP nº 65 de 9 de dezembro de 2011, a partir de janeiro de 2013 o tipos de óleo diesel A S50 e B S50 serão substituídos pelos tipos A S10 e B S10, respectivamente. Estes tipos de diesel podem possuir no máximo 10 ppm de enxofre na sua composição, caracterizando um valor ultra baixo dessa substância.

O processo de hidrotratamento consiste numa rota bastante utilizada para a produção de combustíveis com baixo teor de enxofre e tende a reduzir também a quantidade de alguns compostos que conferem lubricidade natural ao diesel, podendo resultar em diesel de baixa lubricidade. Estudos mostram que a lubricidade do diesel é promovida por compostos polares de ocorrência natural que formam uma camada protetora na superfície do metal (ANASTOPOULOS *et al*, 2005). Estes compostos são aromáticos heterocíclicos e compostos de nitrogênio e oxigênio, que são também afetados durante a remoção do enxofre.

Na produção de óleo diesel com baixos valores de enxofre o esquema de refino não é o único fator determinante da lubricidade do produto final. O tipo de petróleo usado também influencia na lubricidade do produto obtido. Os aditivos que

promovem melhoras na lubricidade consistem em misturas de ácidos graxos ou de ésteres e atuam na restituição do poder lubrificante do diesel (Petrobrás Distribuidora, 2012).

No Brasil, a Petrobrás iniciou os estudos de lubricidade em 1998 para efeito de conhecimento da qualidade do diesel produzido por suas refinarias e depois devido à preocupação frente à futura produção de diesel com baixas quantidades de enxofre.

A lei Nº 11097/05 de 13 de janeiro de 2005 dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, em um percentual mínimo de mistura de biodiesel no diesel e monitoramento do combustível no mercado. Esta lei impõe a obrigatoriedade de adição de 2% de biodiesel no diesel petroquímico três anos após a publicação da referida lei e de 5% oito anos após a publicação desta.

Com a introdução do Plano Nacional de Biodiesel, em 2004, que adiciona gradualmente o biocombustível ao diesel mineral, o Brasil se tornou o segundo maior produtor de biodiesel do mundo, atrás apenas da Alemanha.

### 3. Proposta Tecnológica

A produção de diesel petroquímico com baixo teor de enxofre prejudica severamente as propriedades lubrificantes deste combustível. Isto que acarreta em falhas nas bombas de injeção do combustível já que estas são primeiramente lubrificadas pelo próprio diesel (ANASTOPOULOS *et al*, 2005). Aditivos para melhorar a lubricidade estão sendo desenvolvidos para compensar esta perda causada durante o processo de hidrotreamento.

Apesar de termodinamicamente menos estáveis, os ácidos graxos *cis* ocorrem predominantemente na natureza, devido à estereoespecificidade das enzimas que atuam na biossíntese de lipídios. Portanto, óleos vegetais possuem configuração *cis* de suas ligações insaturadas, já que estes são constituídos por três ácidos graxos.

O biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes óleos vegetais, sendo a catálise homogênea em meio básico ou ácido as mais utilizadas. Samios e co-autores desenvolveram a metodologia TDSP para a síntese de biodiesel etílico (GUZZATTO *et al.*, 2012) ou metílico (GUZZATTO *et al.*, 2011, SAMIOS *et al.*, 2009), a qual está baseada na utilização da catálise básica seguida e uma catálise ácida. Estudos preliminares em nosso laboratório têm demonstrado que pode haver a formação de isômeros *trans* durante a transesterificação de óleos vegetais ou esterificação de ácidos graxos, sob certas condições as quais ainda estão sendo determinadas.

A identificação qualitativa, assim como a análise quantitativa de isômeros *cis/trans* são relevantes do ponto de vista tecnológico para a área de combustíveis, pois importantes propriedades químicas e físico-químicas, como estabilidade à oxidação e a lubricidade estão intimamente relacionadas com a estrutura química destes materiais.

Portanto, a proposta deste trabalho é a avaliação da influência de isômeros *cis* e *trans* na lubricidade e estabilidade à oxidação do biodiesel. Sendo o biodiesel uma matriz complexa constituída por diferentes alquil ésteres de ácidos graxos, o ácido oleico esterificado foi utilizado como um “biodiesel modelo” a fim de facilitar o isolamento dos isômeros e a avaliação das referidas propriedades.

Esta proposta será alcançada através dos seguintes objetivos específicos:

- Esterificação do ácido oleico;
- Caracterização da estrutura química dos ésteres obtidos através das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Separação dos isômeros cis e trans por cromatografia preparativa;
- Caracterização dos respectivos isômeros através das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliação da lubricidade e estabilidade à oxidação dos isômeros.

## 4. Estado da Arte

Neste capítulo serão abordados conhecimentos relacionados à química dos óleos vegetais e biocombustíveis. Por fim, será apresentada revisão da literatura sobre a lubricidade e os aspectos que a influenciam.

### 4.1. Óleos Vegetais e seus Ácidos Graxos

.Os óleos vegetais são constituídos principalmente por moléculas de triglicerídeos. O termo “óleo” é utilizado para triglicerídeos que são líquidos a temperatura ambiente e são insolúveis em água. Os triglicerídeos são compostos por três ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa) ligados ao glicerol (NICOLAU, 2009), como mostra a Figura 1.

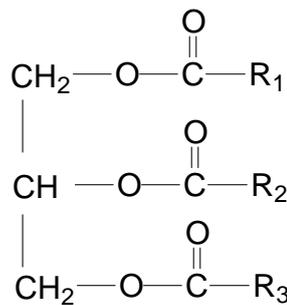


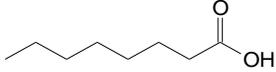
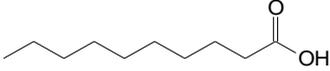
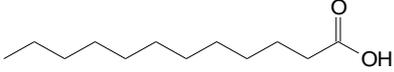
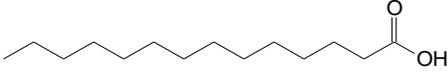
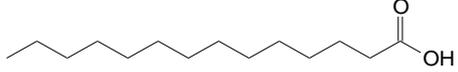
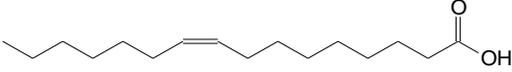
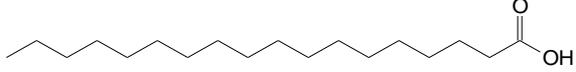
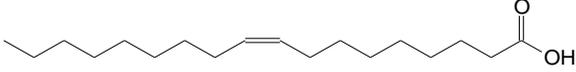
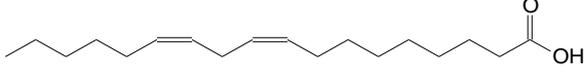
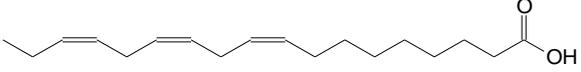
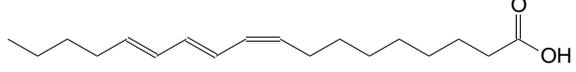
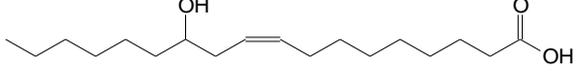
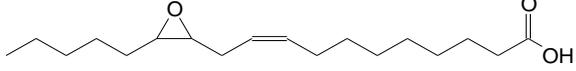
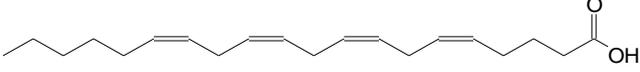
Figura 1 Esquema de uma molécula de triglicerídeo, onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam cadeias de ácidos graxos

Os ácidos graxos diferem-se pelo tamanho da cadeia carbônica, número e orientação das ligações duplas. Os óleos vegetais mais comuns possuem cadeias de 14 a 22 carbonos, podendo ser saturadas ou insaturadas, estas tendo de 1 a 3 ligações duplas. As ligações duplas são chamadas de isoladas quando são separadas por no mínimo dois átomos de carbono e chamadas de conjugadas quando ligações simples e duplas se alternam (GÜNER, 2006, SHARMA, 2006)

A variação da composição de ácidos graxos nas moléculas de triglicerídeos de óleos vegetais depende do tipo de planta de onde são extraídos e das condições de crescimento da planta como estação do ano, tipo de solo e irradiação solar. Os ácidos graxos contribuem com 94 a 96% do peso total de uma molécula de triglicerídeo e suas diferentes distribuições conferem diferentes propriedades físicas e químicas aos óleos vegetais e os produtos deles provenientes (REIZNAUTT,

2008). As Tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, a estrutura dos principais ácidos graxos e a composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácido graxo.

Tabela 1 - Estrutura química dos principais ácidos graxos em óleos vegetais

Ácido Graxo	NC:ND	Estrutura
Caprílico	8:0	
Cáprico	10:0	
Láurico	12:0	
Mirístico	14:0	
Palmítico	16:0	
Palmitoleico	16:1	
Estearico	18:0	
Oleico	18:1	
Linoleico	18:2	
Linolênico	18:3	
$\alpha$ – Eleostearico	18:3	
Ricinoleico	18:1	
Vernólico	18:1	
Araquidônico	20:4	

NC = número de carbonos

ND = número de duplas

Tabela 2 - Composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácido graxo

Ácido graxo	Soja	Girassol	Linhaça	Oliva	Canola
Ácido Palmítico	11,0	6,0	5,0	13,7	4,1
Ácido Esteárico	4,0	4,0	4,0	2,5	1,8
Ácido Oleico	23,4	42,0	22,0	71,1	60,9
Ácido Linoleico	53,3	47,0	17,0	10,0	21,0
Ácido Linolênico	7,8	1,0	52,0	0,6	8,8

Um dos parâmetros que mais afetam as propriedades dos óleos e dos ácidos graxos é o grau de insaturação. Além das diversas distribuições de insaturações, os ácidos graxos podem apresentar cadeias totalmente saturadas, ligações triplas grupos epóxi, hidroxila entre outros. Devido a essas diferenças de estrutura, os ácidos graxos possuem diferentes propriedades físicas, como mostra a Tabela 3 (GÜNER, 2006, SHARMA, 2006).

Tabela 3 - Propriedades físicas de alguns ácidos graxos

Ácido Graxo	Viscosidade (cp, 110°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> a 80°C)	Ponto de Fusão (°C)
Ácido Mirístico	2,78	0,8439	54,4
Ácido Palmítico	2,47	0,8414	62,9
Ácido Esteárico	4,24	0,8390	69,6
Ácido Oleico	3,41	0,850	16,3

## 4.2. Biodiesel

O biodiesel pode ser definido como mono-álquil ésteres de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. A transesterificação do óleo com um álcool de cadeia curta é o processo mais utilizado para a produção do biodiesel. Com relação aos catalisadores a reação pode ser realizada em meio ácido, básico ou ambos, entre muitas metodologias de síntese.

O biodiesel possui viscosidade semelhante ao diesel e maiores número de cetano e ponto de fulgor [PINZI *et al.*, 2009, PINTO *et al.*, 2005]. Além disso, é biodegradável, praticamente isento de aromáticos e enxofre, gera menos emissões de gases que provocam efeito estufa e de materiais particulados.

A procura por substituintes aos derivados de petróleo tem colocado o biodiesel em posição de destaque por apresentar características similares ao diesel petroquímico, tornando-se um potencial concorrente que leva a diminuição da dependência de petróleo externo.

Na transesterificação dos diversos tipos de óleo, os triglicerídeos reagem com um álcool, em geral metanol ou etanol, na presença de um catalisador para a produção de ésteres e glicerol, sendo os ésteres constituintes do biodiesel. A reação geral está representada na Figura 2. Um excesso de álcool é utilizado para deslocar a reação no sentido dos produtos. Primeiramente ocorre a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos. Após, os diglicerídeos passam a monoglicerídeos, que se convertem em glicerol, rendendo uma molécula de metil éster a cada etapa (MARCHETTI, 2007).

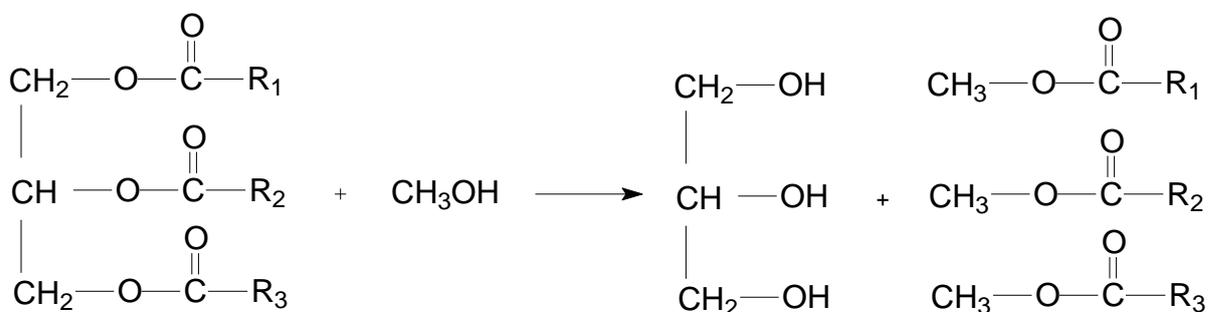


Figura 2 - Transesterificação de triglicerídeos com metanol

As variáveis relevantes na reação de transesterificação são temperatura de reação, razão de álcool para óleo vegetal, e quantidade de ácidos graxos livres presente no óleo de partida, quantidade e tipo de catalisador. Abaixo estão descritos os processos catalíticos para a produção do biodiesel em meio ácido, meio básico e metodologia (Transesterification Double Step Process)

#### **4.2.1. Catálise Básica**

A catálise básica é a mais utilizada industrialmente na produção de biocombustíveis. A eficácia, baixo custo e disponibilidade fazem do NaOH e do KOH os catalisadores mais comuns.

A catálise básica apresenta algumas vantagens em relação à catálise em meio ácido como menor tempo de reação, menor razão óleo/álcool e menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos.

A solução dos problemas associados à catálise homogênea pode ser o uso de catálise heterogênea, que ainda fornecem a possibilidade de recuperação do sistema catalítico. Porém, o desempenho destes catalisadores em geral são inferiores em relação aos mencionados anteriormente (BANCQUART *et al.*, 2001).

#### **4.2.2. Catálise Ácida**

A catálise ácida vem sendo estudada a fim de minimizar custos de produção devido às exigências quanto à matéria-prima em reações catalisadas por bases. São usados como catalisadores homogêneos os ácidos clorídrico, fosfórico, sulfúrico e ácidos sulfônicos (LIU, 1994, VERZIU *et al.*, 2008). Este tipo de catálise oferece elevado rendimento de ésteres, porém a velocidade de reação é muito baixa ou requer temperaturas elevadas, se comparada à catálise básica. A desvantagem deste tipo de catálise é o uso de catalisadores agressivos.

A quantidade de catalisador adicionada no processo pode variar de 0,5 a 1mol% (REIZNAUTT, 2008). Quando o óleo possui quantidades relativamente elevadas de ácidos graxos livres, a transesterificação ácida é a mais adequada para a produção de biodiesel.

### 4.2.3. Técnica TDSP (Transesterification Double Step Process)

A metodologia *Transesterification Double Step Process* (TDSP) utiliza uma etapa de transesterificação alcalina e outra consecutiva ácida. O mecanismo relacionado a esta metodologia envolve características e princípios da catálise ácida e básica (Figura 3). As reações  $r_1$  e  $r_2$  são reações típicas de catálise alcalina. Na segunda etapa, é adicionado ácido sulfúrico e uma quantidade a mais de álcool. Conforme a reação  $r_3$ , a adição do ácido produz uma espécie ativa  $H^+$ , que neutraliza e é responsável pela formação da espécie  $R_1^+$  que ataca o grupo carboxila.

A diferença entre a catálise ácida normal e a técnica TDSP é que o ácido é adicionado em um meio básico e não neutro. Assim, em meio alcalino, as espécies reativas  $R_1^+$  formadas reagem imediatamente, com os mono, di e triglicerídeos remanescentes, conforme mostrado na etapa  $r_4$ . Isto permite uma reação mais rápida e maior taxa de conversão (SAMIOS *et al.*, 2009).

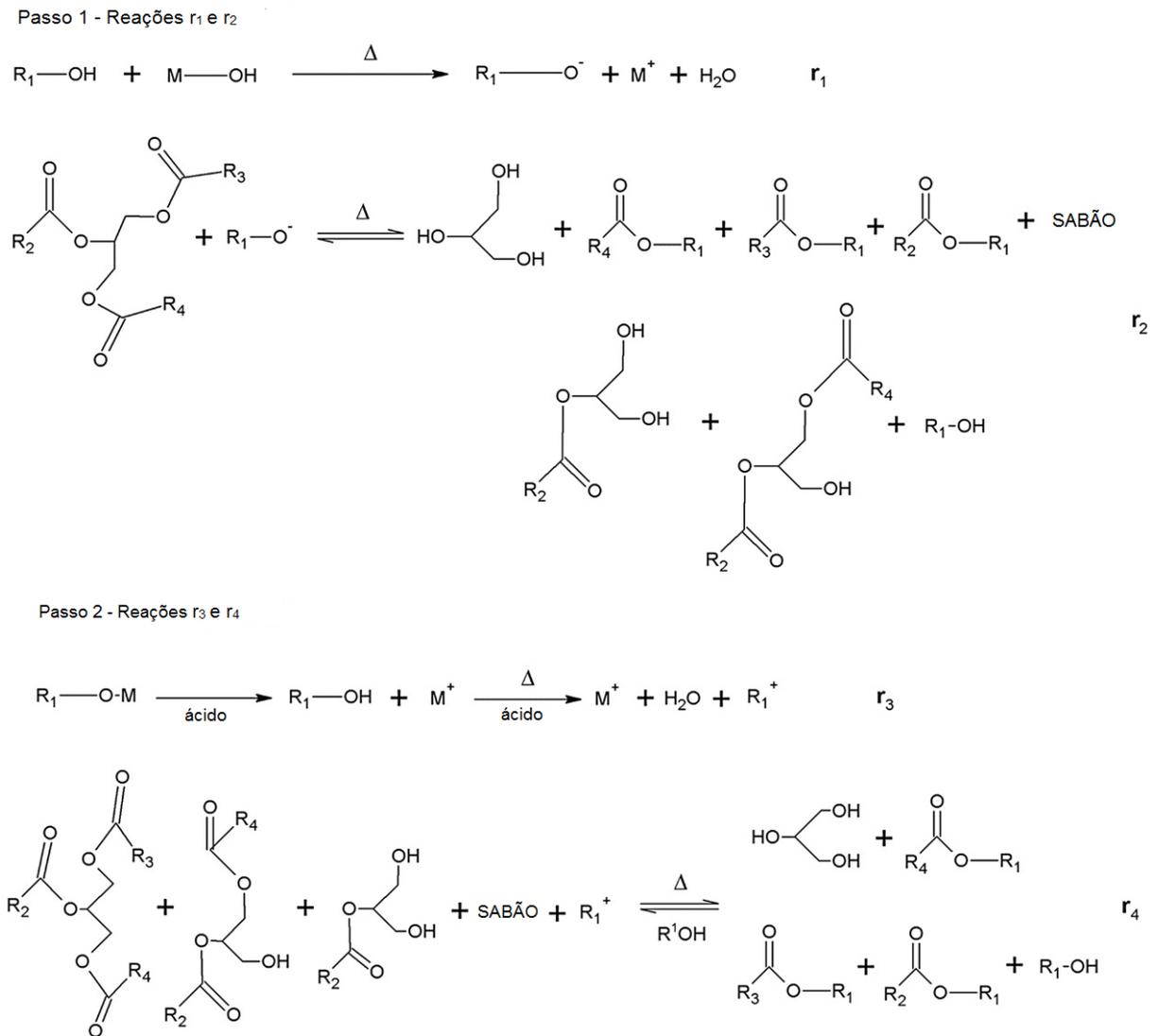


Figura 3 - Mecanismo sugerido da metodologia TDSP

Esta reação pode ser realizada utilizando-se diversos alcoóis. O metanol produz melhores resultados na esterificação de óleos e gorduras por requerer menores tempos de reação comparados a outros tipos de alcoóis. No Brasil o uso de etanol para a esterificação é mais frequente devido à maior oferta em território nacional (ANDRADE, 2009). Geografia, clima e economia são fatores decisivos para a escolha do tipo óleo ou gordura (KNOTHE, 2005).

O crescimento na produção mundial do biodiesel requer novos processos, que sejam rápidos, rentáveis, eficientes e que promovam tecnologia verde para a produção e distribuição do biodiesel, ou seja, que promovam crescimento sustentável (GUZZATTO, 2012).

#### 4.2.4. Biodiesel no Brasil

Por ser um país tropical com regularidade de chuvas e alta luminosidade, o Brasil tem grande potencial para a produção de energia renovável. Tendo dimensões continentais, o desafio é explorar as potencialidades de cada região.

A produção de óleos vegetais é favorecida pelo cultivo de diversos tipos de plantas oleaginosas no país, o que favorece a produção e uso de Biodiesel. A matéria-prima e processo escolhido para produção dependem da região considerada, levando em conta as diversidades sociais, econômicas e ambientais.

A produção de biodiesel incrementa o consumo de etanol, pois este é usado no processo de transesterificação. Desta maneira, o projeto de biodiesel estimula o desenvolvimento do setor sucroalcooleiro, gerando novos investimentos, emprego e renda.

A inserção do Biodiesel na matriz energética brasileira ocorre de forma gradual e focada em mercados específicos, para que a irreversibilidade do processo seja garantida. A produção brasileira de biodiesel é na ordem de 176 milhões de litros por ano, segundo a ANP (Portal do Biodiesel – disponível em <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>).

No Brasil está em vigor o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que é um programa interministerial do Governo Federal que visa implementar de forma sustentável a produção e uso de biodiesel, com enfoque em inclusão social e desenvolvimento regional através de geração de emprego e renda (PNPB – disponível em [http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos\\_diretrizes.htm](http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_diretrizes.htm) l). Desde o dia 1º de janeiro de 2010 tornou-se obrigatória a mistura de 5% de biodiesel ao diesel petroquímico comercializado, com a exceção do óleo diesel marítimo. O impacto inicial desta exigência, segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), é gerar economia com a redução de importação de óleo diesel e diminuir as emissões de CO<sub>2</sub> e materiais particulados. A fiscalização do cumprimento da exigência se dá pela apresentação de documentos que atestam a compra de biodiesel pelas distribuidoras e pelas análises feitas pela fiscalização da ANP nos pontos revendedores de combustíveis (Fiscalização ANP – disponível em <http://www.anp.gov.br> ).

### 4.3. Lubricidade

A lubricidade é definida como a capacidade de um fluido prevenir desgaste devido à adesão entre superfícies em contato (MUÑOZ, 2011). O interesse por esta propriedade no diesel teve grande aumento nos anos 90, pois se iniciou a comercialização de diesel com teor de enxofre ultra-baixo. O diesel considerado de valor ultra baixo de enxofre deve possuir no máximo 20 ppm da substância.

Com a comercialização na Europa e nos Estados Unidos do novo tipo de diesel, houve um aumento de incidência de falhas nas bombas de injeção de combustível e testes de durabilidade da bomba injetora mostraram que a lubricidade deste combustível era inaceitável (ANASTOPOULOS *et al*, 2005).

Bombas de injeção de diesel são lubrificadas primeiramente pelo próprio combustível (ANASTOPOULOS *et al*, 2005). Estudos mostram que a lubricidade do diesel é amplamente promovida por traços de compostos polares de ocorrência natural que formam uma camada protetora na superfície do metal. No diesel é encontrada uma mistura complexas de compostos polares, sendo uns mais ativos que outros. Compostos nitrogenados, oxigenados e poliaromáticos, seguidos por compostos sulfurados, mesmo em baixas concentrações, atuam como precursores naturais que conferem a lubricidade necessária ao bom desempenho do óleo diesel (MATTOS, 2012). Durante o processo de hidrotreatamento pelo qual passa o diesel, os níveis de enxofre são reduzidos e alguns lubrificantes naturais são destruídos. Outros processos de refinaria também influenciam na concentração de agentes lubrificantes.

A lubricidade é geralmente determinada pelo ensaio High Frequency Reciprocating Rig (HFRR). A análise consiste no deslizamento de um corpo de prova metálico com forma esférica sob uma placa metálica plana. O corpo de prova e a placa ficam imersos no combustível teste. Ao longo do ensaio ocorre a formação de um desgaste com forma elíptica no corpo de prova. A média aritmética do diâmetro maior e menor da elipse é conhecida como Diâmetro do Sinal de Desgaste (WSD).

Aditivos de lubricidade estão sendo desenvolvidos para suprir a falta de lubrificantes naturais em diesel com baixos teores de enxofre (ANASTOPOULOS *et al*, 2005). Dosagens moderadas de aditivos adequados são benéficas na maioria

dos casos, porém, se a dosagem é muito alta os aditivos podem causar depósitos na injetora de combustível ou entupimento prematuro do filtro.

Alguns estudos relatam o uso de biodiesel como aditivo de lubricidade em diesel petroquímicos de baixos valores de enxofre (ANASTOPOULOS *et al*, 2005, ANASTOPOULOS *et al*, 2001, WADUMESTHRIGE *et al.*, 2009). A eficiência deste aditivo de lubrificação pode ser atribuída à existência de ácidos graxos presente nos triglicerídeos dos óleos vegetais que dão origem ao biodiesel (ANASTOPOULOS *et al*, 2005). Vários autores relatam que adições de mais de 2% de biodiesel não apresentam grandes efeitos sobre o valor de Diâmetro do Sinal de Desgaste (WSD), que deve ser menor que 460  $\mu\text{m}$  a 60°C, medido pelo ensaio High Frequency Reciprocating Rig (HFFR) (WADUMESTHRIGE *et al.*, 2009, GELLER, 2004). O autor salienta que ocorre a formação de um regime de lubrificação por camada limite, onde o desgaste e a fricção são dependentes da natureza física e química de absorção molecular dos componentes aditivos de lubricidade pelo metal, levando a formação de um tribofilme. Depois de formado este tribofilme, a adição de mais agente aditivo, no caso a maior quantidade de biodiesel não apresenta mais aumento significativo sobre o valor do diâmetro de desgaste WSD.

## 5. Materiais e Métodos

### 5.1. Preparação do biodiesel

Para a produção do biodiesel foi utilizada a esterificação de Fischer modificada. A modificação se deu na utilização de um secante inerte, o sulfato de sódio anidro, pois na esterificação de Fischer convencional ocorre grande produção de água, e assim, o secante melhora os rendimentos da reação.

Os reagentes utilizados para preparação do biodiesel e a marca dos fabricantes estão relacionados abaixo:

Ácido Oleico - Synth<sup>®</sup>;

Metanol- Vetec<sup>®</sup>;

Ácido Sulfúrico- FMaia<sup>®</sup>;

Sulfato de sódio anidro- Nuclear<sup>®</sup>.

A produção do biodiesel ocorreu no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular. 200 mL de ácido oleico, 110 mL de metanol, 2 mL de ácido sulfúrico e 10 g de sulfato de sódio anidro foram introduzidos em um balão de reação equipado com um condensador de refluxo e mantido sob agitação constante e vigorosa durante quatro horas. A temperatura do sistema foi mantida em torno de 65°C.

Após o término da reação, esta foi resfriada a temperatura ambiente. O produto da reação foi concentrado no rota-evaporador para remoção do metanol residual. A fase orgânica foi lavada com água e seca com sulfato de sódio anidro.

Nesta esterificação é produzida uma mistura de isômeros, o oleato de metila e o elaidato de metila. Estes isômeros foram isolados em coluna cromatográfica usando como fase estacionária sílica-gel. Como fase móvel, foram usados diversos solventes: hexano, ciclohexano, benzeno. As alíquotas separadas foram concentradas em evaporador rotatório.

## 5.2. Técnicas Analíticas

A caracterização da estrutura química do biodiesel foi realizada através das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

As análises de ressonância nuclear magnética foram realizadas em um equipamento Varian modelo Inova-400 MHz. Todas as amostras foram preparadas em  $\text{CDCl}_3$ . A posição de um dado deslocamento químico ( $\delta$ ), expresso em partes por milhão, foi medida com referência ao pico do tetrametisilano (TMS,  $\delta=0$  ppm).

As análises no infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu-FTIR-8300, usando cristal de KBr. Os espectros foram obtidos por medidas de transmitância, na faixa de  $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ , com 32 varreduras.

## 5.3. Medidas de Lubricidade

A lubricidade dos isômeros foi determinada através de um equipamento de bancada HFRR com método baseado na ASTM D6079 (2011). O equipamento é do fabricante PCS Instruments Ltda modelo HFR2.

O ensaio High Frequency Reciprocating Rig (HFRR) determina os efeitos da lubricidade por oscilação com golpes de 1 mm, amplitude de  $1000\text{ }\mu\text{m}$  e frequência de 50 Hz de um corpo de prova esférico sobre um disco como base (Figura 4), imerso em 2 mL de amostra. Tanto o corpo de prova como o disco de base possuem características geométricas e físicas (ranhuras e dureza) definidas e controladas pela ASTM D6079.



Figura 4 - Corpo de prova e contra-corpo utilizados no ensaio HFRR

O resultado do ensaio foi verificado pela formação de um desgaste no contra-corpo esférico. Este desgaste tende a ter uma aparência elíptica devido à aplicação do movimento alternadamente em uma única direção. Essa formação elíptica gerada foi visualizada em microscópio óptico, com capacidade de aumento de 100 vezes, e o diâmetro de desgaste foi medido com auxílio de um micrômetro, nas direções vertical e horizontal. A média aritmética dos dois diâmetros é a medida de desgaste como resultado da capacidade lubrificante do combustível. Este valor é conhecido como WSD que é a expressão do resultado do ensaio HFRR. Quanto maior o valor de WSD, maior o desgaste ocasionado pelo combustível e pior sua capacidade lubrificante.

Na Tabela 4 e Tabela 5 encontram-se as especificações da análise.

Tabela 4 - Condições do teste de lubricidade pelo método HFRR (ASTM D6079)

Condições de teste	
Volume de fluido	$2,0 \pm 0,2$ mL
Comprimento do golpe	$1 \pm 0,02$ mm
Amplitude do movimento	$1000 \pm 20$ $\mu$ m
Frequência	$50 \pm 1$ Hz
Umidade Relativa	$\geq 30$ %
Temperatura do Fluido	$60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$
Carga aplicada	$200 \pm 1$ g
Duração do teste	$75 \pm 1$ min
Superfície do banho	$6 \pm 1$ cm <sup>2</sup>

Tabela 5 - Características dos corpos de prova utilizados no método HFRR (ASTM D6079)

Corpos de Prova	
Corpo de prova esférico	6,0 mm
Material	AISI E52100
Dureza	58 a 66 HRC
Rugosidade	< 0,05 $\mu\text{m Ra}$
Contra corpo disco	10,0 mm
Material	AISI E52100
Dureza	30 HV
Rugosidade	< 0,02 $\mu\text{m Ra}$

#### 5.4. Estabilidade à Oxidação

O teste de estabilidade à oxidação foi realizado nas dependências do Labcom utilizando o equipamento Rancimat, marca Metrohm, modelo 743 (Figura 5).



Figura 5 - Equipamento Rancimat

Neste método as amostras sofreram aceleração do processo de oxidação pela ação da temperatura e do oxigênio do ar. Alíquotas de 3 g de cada amostra foram submetidas a fluxo de ar (10L/h a 110°C) em célula de medição abastecida por água Milli-Q. Os produtos formados pela oxidação são levados pelo fluxo de ar para a célula de condutividade. A Figura 6 representa um esquema do funcionamento do Rancimat.

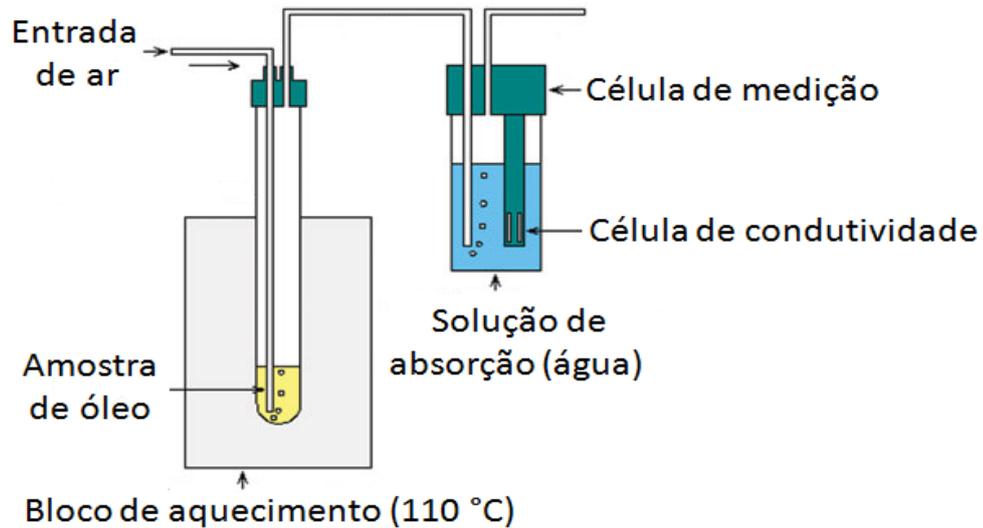


Figura 6 - Esquema de funcionamento do Rancimat

## 6. Resultados e Discussão

A esterificação de Fischer é um dos principais métodos de obtenção de ésteres. Esta reação é baseada no aquecimento de um ácido carboxílico e um álcool na presença de um catalisador ácido, produzindo éster e água. Ela ocorre lentamente sem a presença de ácidos fortes, mas atinge o equilíbrio em pouco tempo quando um ácido carboxílico e um álcool são refluxados com uma pequena quantidade de ácido sulfúrico ou clorídrico concentrados. Como esta reação é reversível, o secante inerte foi usado a fim de deslocar o equilíbrio pela remoção de água do meio reacional.

A separação dos possíveis isômeros foi realizada por meio de cromatografia em coluna utilizando sílica gel como fase estacionária. Diferentes solventes foram testados como fase móvel para separar o elaidato de metila (forma trans) e o oleato de metila (forma cis), como ciclohexano, hexano, éter de petróleo, tolueno, benzeno e etanol absoluto. Entre os solventes testados como fase móvel os melhores resultados foram obtidos utilizando como eluente benzeno para a separação do elaidato de metila e etanol absoluto como dessorvente do oleato de metila.

Os extratos isolados foram caracterizados através das técnicas espectroscópicas de  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN e infravermelho. Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN e  $^{13}\text{C}$  RMN obtidos para o oleato de metila e para o elaidato de metila são idênticos, indicando que estas técnicas não possibilitaram a distinção entre os isômeros. A Figura 7a mostra o espectro de  $^1\text{H}$  RMN para o ácido oleico, enquanto que a Figura 7b representa um típico espectro de  $^1\text{H}$  RMN do oleato e elaidato de metila. A esterificação do ácido oleico em oleato de metila foi confirmada pelo aparecimento do pico em  $\delta=3,66$  ppm, referente aos prótons da metila da função éster. Os sinais em  $\delta=0,88$  ppm e  $\delta=1,3-2,8$  ppm correspondem, respectivamente, aos hidrogênios dos grupos metila terminais e dos grupos metilênicos internos. Os picos em  $\delta=2,3$  ppm e  $\delta=1,6$  ppm correspondem aos hidrogênios metilênicos  $\alpha$  e  $\beta$  adjacentes ao grupo carboxila. O sinal de ressonância em  $\delta=2,01$  ppm é atribuído aos hidrogênios adjacentes às ligações duplas. O sinal em  $\delta=5,3$  aos hidrogênios ligados a carbonos  $\text{sp}^2$ .

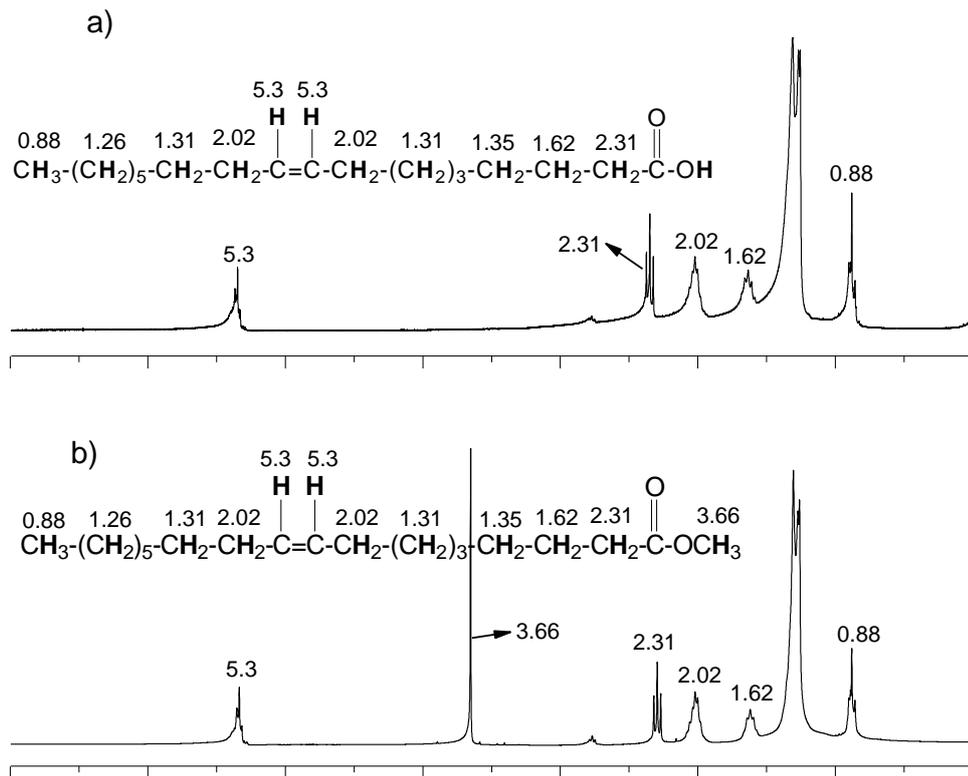


Figura 7 - a) espectro de  $^1\text{H}$  RMN para o ácido oleico e b) espectro de  $^1\text{H}$  RMN do oleato ou elaidato de metila

A Figura 8a mostra o espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN para o ácido oleico, enquanto que a Figura 8b representa um típico espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do oleato ou elaidato de metila. A esterificação do ácido oleico é evidenciada pelo desaparecimento do pico em 180 ppm (carbono carboxílico de ácidos) e o aparecimento do pico em 174 ppm (carbono carboxílico de ésteres). O picos em  $\delta = 14$  ppm é devido ao carbono da metila terminal. Os sinais de ressonância entre  $\delta = 22,4 - 34,1$  ppm foram atribuídos aos carbonos de grupos  $\text{CH}_2$  internos das cadeias. O pico em  $\delta=51$  ppm corresponde ao carbono da metila da função éster, enquanto que  $\delta=130$  ppm é um típico deslocamento químico de carbonos insaturados.

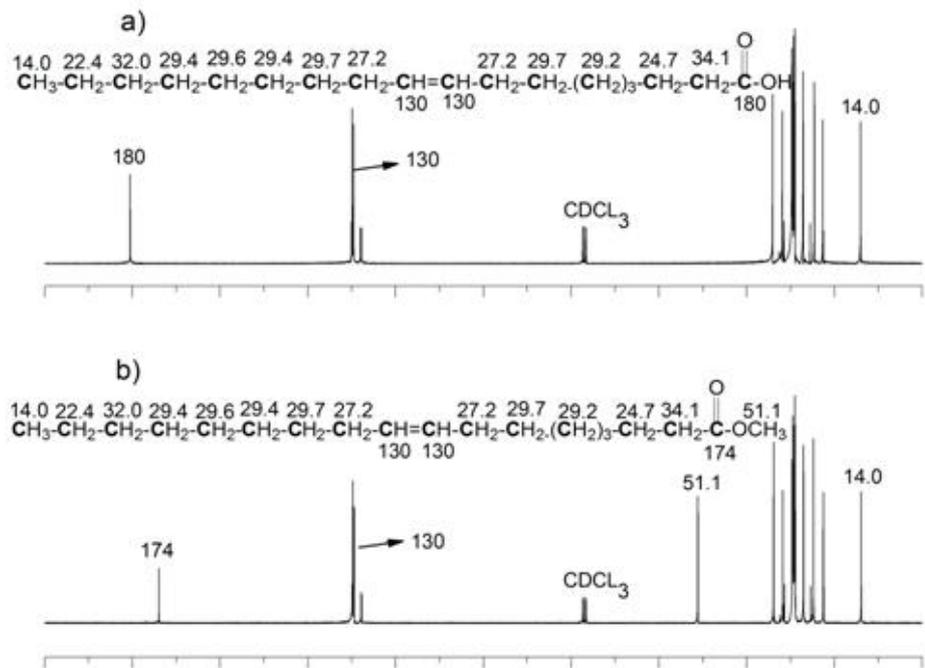


Figura 8 - a) espectro de <sup>13</sup>C RMN para o ácido oleico e b) típico espectro de <sup>13</sup>C RMN do oleato ou elaidato de metila

Na Figura 9 estão apresentados os espectros de infravermelho dos isômeros após separação por cromatografia em coluna, utilizando sílica como fase estacionária e benzeno para a fração trans e etanol para a fração cis como fase móvel. Nesta figura podem ser observadas as bandas típicas de metil ésteres de ácidos graxos: estiramento =C-H em 3015 cm<sup>-1</sup>, estiramento -C=O em 1745 cm<sup>-1</sup>, estiramento -C-O- em 1250 e 1170 cm<sup>-1</sup>. Além disso, é notável a presença da banda de deformação angular fora do plano -HC=CH- (trans) no espectro do elaidato de metila em 970 cm<sup>-1</sup>. No espectro do oleato de metila, não pode ser observada a deformação -HC=CH- (cis), pois esta é uma banda de absorção muito fraca.

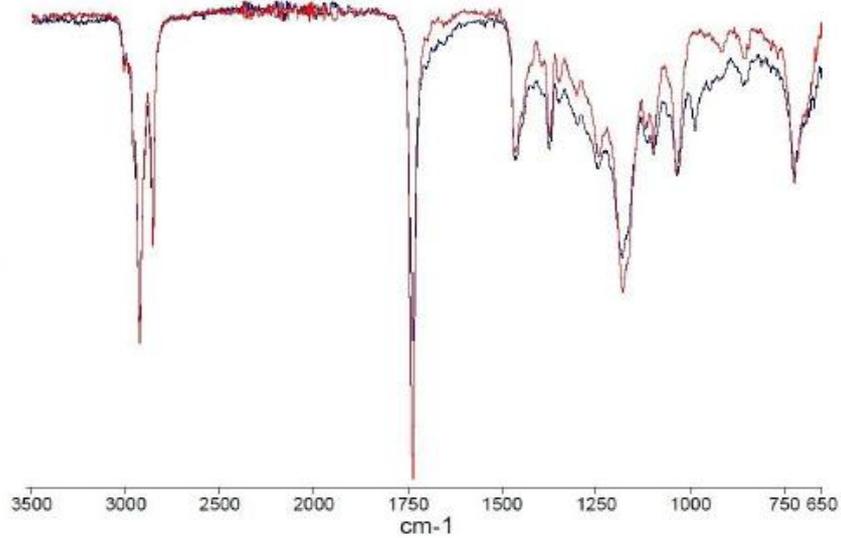


Figura 9 - Espectros no infravermelho dos isômeros após a separação por cromatografia em coluna

Na literatura não consta a quantificação de isômeros cis/trans através de técnicas de ressonância magnética nuclear. Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para avaliação qualitativa destes materiais a partir de  $^1\text{H}$  RMN. Esta metodologia baseia-se em eliminar o acoplamento entre os hidrogênios vinílicos e seus vizinhos por meio de irradiação em frequências específicas. A Figura 10 mostra um espectro de  $^1\text{H}$  RMN, para o qual a irradiação foi feita na frequência de ressonância dos hidrogênios adjacentes às ligações duplas ( $\delta=2,01$  ppm). A ampliação na região de  $\delta=5,3$  ppm indica que o desacoplamento não foi eficiente, pois provavelmente ainda ocorreu o acoplamento entre os hidrogênios vinílicos e os hidrogênios em posição  $\beta$  à ligação dupla ( $\delta=1,31$  ppm).

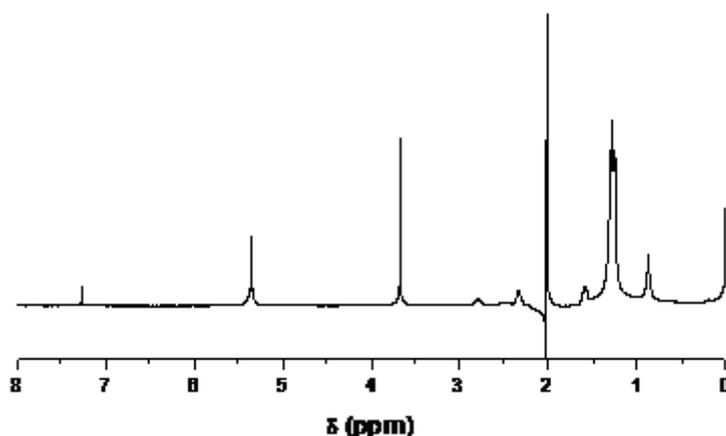


Figura 10 - Espectro de  $^1\text{H}$  RMN executado com eliminação de acoplamento

Foi efetuado um novo experimento no qual a irradiação deu-se numa janela ampla de 600 Hz para que os hidrogênios em posição  $\beta$  à ligação dupla tenham seus spins irradiados e seu sinal saturado, impedindo-os de acoplar. Na Figura 11 é mostrada a região ampliada irradiada no experimento. Neste espectro, os hidrogênios cis e trans não podem ser diferenciados devido ao acoplamento dos hidrogênios vizinhos à dupla.

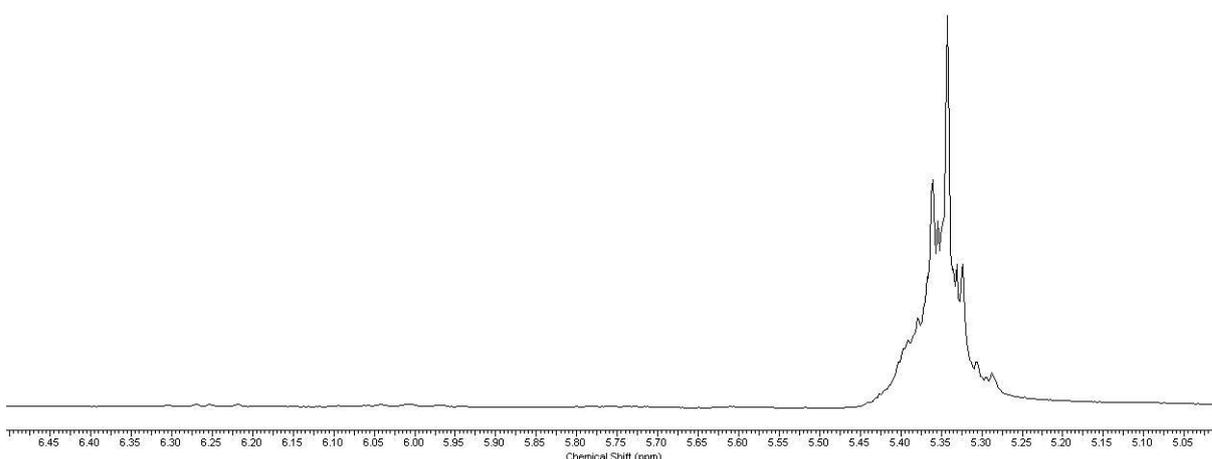


Figura 11 - Ampliação da região do  $^1\text{H}$  RMN dos hidrogênios  $\text{sp}^2$

Nas Figuras 12 e 13 são apresentados os espectros de  $^1\text{H}$  RMN dos isômeros cis e trans, respectivamente, nas quais o experimento de irradiação foi realizado. Na região de  $\delta=5,6$  ppm aparece um singlete do isômero cis. O isômero

trans aparece na região de  $\delta=5,9$  ppm. A Figura 14 representa a irradiação da mistura de isômeros, onde podem ser observados os picos dos isômeros cis e trans bem separados.

Não foi possível observar as constantes de acoplamento  $J_{cis}$  e  $J_{trans}$ . Embora os isômeros cis/trans sejam quimicamente equivalentes, não são eletronicamente e por isto ocorre a diferença de deslocamento químico.

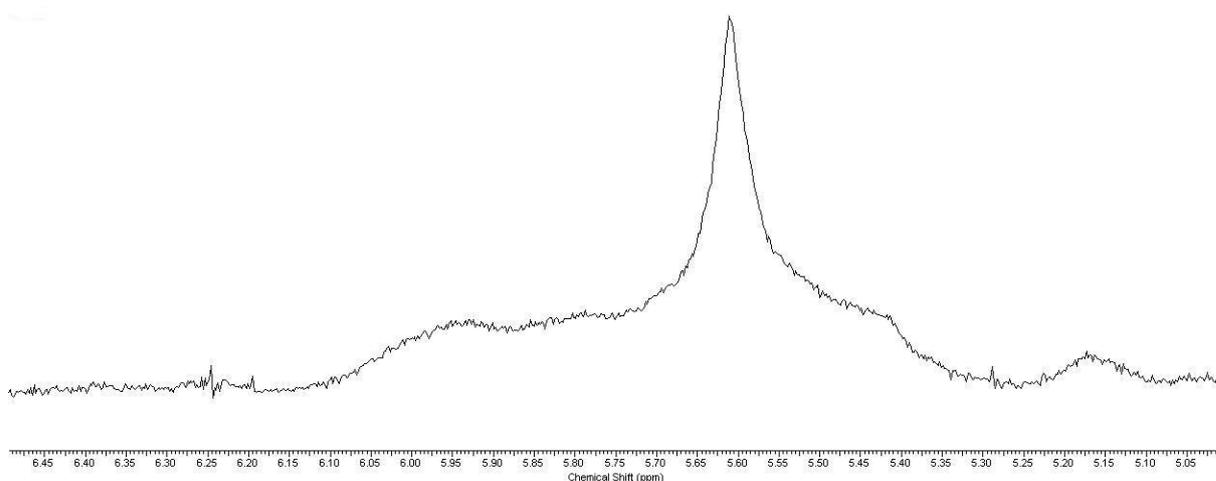


Figura 12 - Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ampliado com eliminação de acoplamento do isômero cis

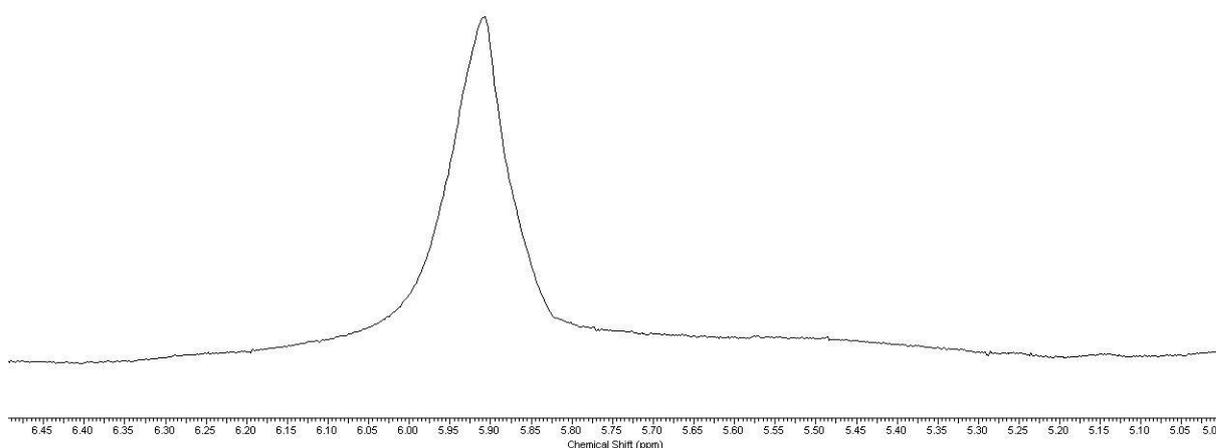


Figura 13 - Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ampliado com eliminação de acoplamento do isômero trans

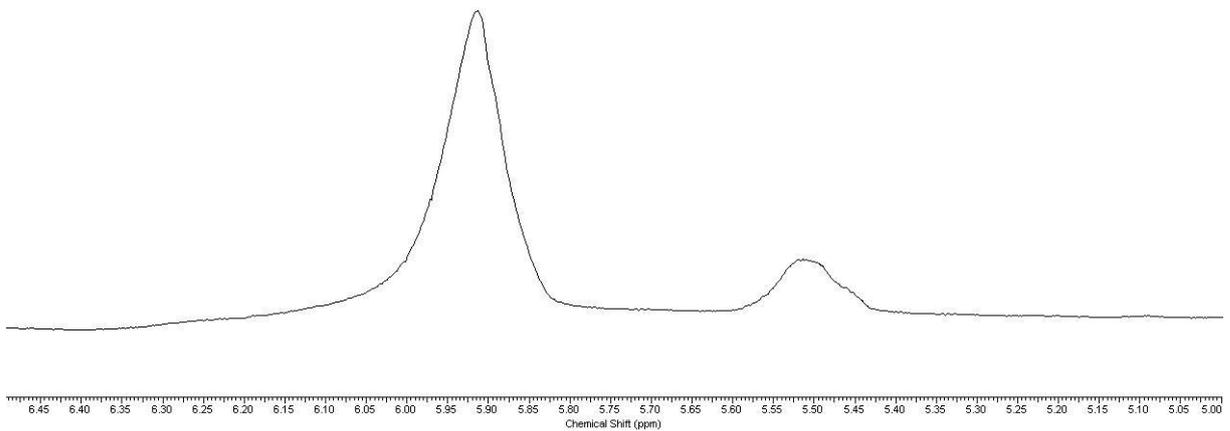


Figura 14 - Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ampliado com eliminação de acoplamento da mistura

A lubrificidade de três diferentes amostras foi avaliada: oleato de metila, elaidato de metila e a mistura de ambos. O desgaste é formado através do contato entre as duas superfícies e, em decorrência da aspereza do material, gera uma força de contato contrária que se opõe ao movimento conhecida como força de atrito ou de fricção. A eficiência do filme lubrificante do fluido interfere diretamente no coeficiente de atrito. Quando a espessura do filme não é suficiente para separar as superfícies ocorre contato entre as asperezas e o coeficiente de atrito aumenta. A Figura 15 uma típica área de desgaste do corpo de prova, obtida durante um ensaio de lubrificidade. A imagem foi obtida através de microscópio óptico com aumento de 100 vezes. A Tabela 6 mostra os resultados na análise em termos do diâmetro de desgaste.

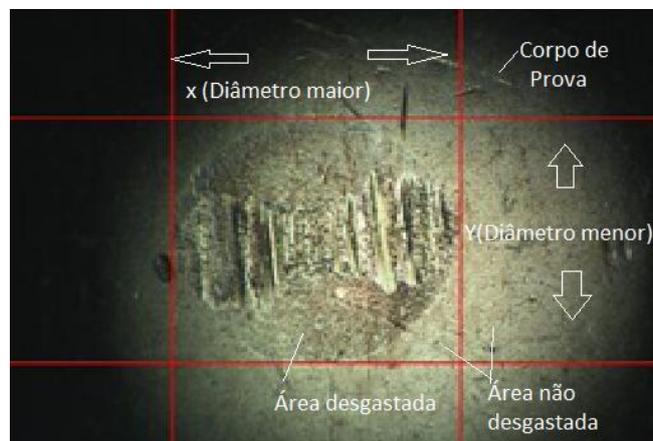


Figura 15 - Desgaste do corpo de prova obtido durante o ensaio HFRR

Tabela 6 - Resultados obtidos na análise de lubrificidade dos isômeros e sua mistura

Amostra	Diâmetro de desgaste ( $\mu\text{m}$ )
Mistura de isômeros	242,5
Isômero cis	233,0
Isômero trans	392,0

.Pode-se considerar que nestes ensaios ocorreu um regime de lubrificação por camada limite, onde as asperezas das camadas metálicas são separadas pela formação de um filme lubrificante de grandeza molecular na superfície metálica devido às características do fluido lubrificante. A carga externa é suportada tanto pelo contato entre as superfícies como pela interação entre as moléculas formadoras do filme, assumindo-se que o maior componente da força de fricção é a componente de adesão entre as asperezas (MATTOS, 2012) No ensaio de lubrificidade o contato da superfície é pontual na forma de uma esfera contra uma superfície plana evitando o regime de lubrificação hidrodinâmico. A existência de componentes polares em maior ou menor quantidade explica a variação de lubrificidade (JOAQUIM, 2007), sendo a polaridade da substancia essencial para o mecanismo de lubrificação. A estrutura molecular, a posição do grupo polar na molécula e o tamanho da mesma influenciam na eficiência do regime de lubrificação. Cadeias de ácidos carboxílicos com menos de 8 carbonos não mostram ter efeito lubrificante (STACHOWIAK *et al*, 2001, MATTOS, 2012).

A amostra do isômero cis apresentou a menor valor do diâmetro de desgaste, sendo assim, este isômero possui a melhor lubrificidade entre as amostras analisadas, seguida pela mistura e pelo isômero trans.

O resultado obtido na análise do isômero cis pode ser explicado pelo fato de suas cadeias carbônicas não se encontrarem “empacotadas” e sua distribuição não ser bem definida. Isto provocou um menor dano na superfície do corpo de prova, pois os golpes não conseguiram romper o emaranhado de cadeias não-orientadas uma vez que é mais fácil propagar uma trinca ao longo de uma orientação, separando as cadeias carbônicas (CANEVAROLO, 2007) Este fato justifica o menor diâmetro de desgaste na análise do isômero cis.

De acordo com os dados da literatura a adição de biodiesel ao diesel, realmente, confere a este combustível um aumento de lubricidade (KNOTHE, 2005, GELLER, 2004, WADUMESTHRIGE, 2009). Alquil ésteres constituintes do biodiesel possuem cerca de 80-85% (w/w) de ésteres insaturados (GÜNER, 2006, SHARMA, 2006). Sendo assim, um dos maiores problemas relacionados ao uso de biodiesel como compensador da lubricidade é a suscetibilidade das suas insaturações ao processo de oxidação (KNOTHE, 2007). A oxidação de biodiesel é um processo complexo, o qual envolve um número de mecanismos que produzem aldeídos, ácidos, cetonas e compostos oligoméricos. Estes compostos aumentam a viscosidade e depósito no combustível para além de níveis aceitáveis (BANNISTER, 2011). Entre os parâmetros que afetam a estabilidade térmica dos óleos vegetais, assim como do biodiesel, a temperatura tem um efeito significativo na degradação oxidativa. Como o biodiesel fica em contato com o motor, este é aquecido levando ao decréscimo da estabilidade do combustível. A Figura 16 apresenta o resultado do teste de Rancimat para o oleato de metila. Nessa figura é observado um aumento abrupto da condutividade em um determinado instante. O instante a partir do qual ocorre esse aumento de condutividade é chamado de período de indução, o qual está relacionado com o começo dos processos oxidativos da amostra. Os resultados do teste de Rancimat obtidos para as outras amostras tem a mesma forma apresenta na Figura 16, no entanto foram observados diferentes tempos de indução. A Tabela 7 apresenta os valores de período de indução obtidos para o oleato de metila, elaidato de metila e a mistura de isômeros. Estes períodos foram determinados a partir de intersecção da extrapolação das regiões lineares, como exemplificado na Figura 16. Os valores de período de indução determinados para cada uma das amostras indicam que os isômeros trans possuem uma estabilidade à oxidação superior aos respectivos isômeros cis. Este resultado pode ser atribuído ao fato de a estrutura do isômero trans favorecer interações entre as cadeias carbônicas e resultar em força de atração maior, visto que isto se reflete em propriedades como ponto de fusão e viscosidade, que apresentam valores mais altos quanto maior for a atração entre as cadeias (VIANNI, 2006). No entanto, novas medidas de teste de Rancimat serão realizadas para confirmar estes resultados.

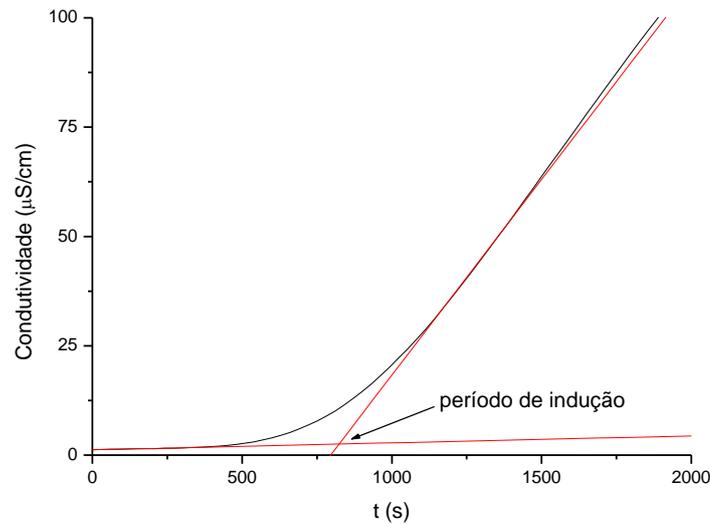


Figura 16- Gráfico de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) versus tempo (s) e determinação do período de indução

Tabela 7 - Períodos de Indução

Amostra	Período de Indução (h)
Oleato de Metila (isômero cis)	0,23
Elaidato de Metila (isômero trans)	0,57
Mistura	0,59

### 6.1. Análise de Custos

Uma análise comparativa entre o diesel e o biodiesel foi realizada através de uma Análise de Custos Completos. Este instrumento, baseado no trabalho de Udaeta *et al*, considera questões como uso eficiente de energia aos aspectos naturais, econômicos e humanos que incorpora, na avaliação de um determinado investimento, todos os custos sujeitos em sua realização, impactos e custos sócio-ambientais.

A avaliação foi realizada de forma qualitativa. Para a avaliação, quatro áreas de comparação de uso dos dois combustíveis: Ambiental, Técnico-Econômica, Política e Social. Cada área subdivide-se em itens que são objetos da análise. É

atribuído um valor de influencia (FIR) exercido por cada indicador com pesos 1 (baixa influência) a 4 (alta influencia), conforme relevância de um fator na tomada de decisão sobre uma das fontes de energia. A cada item é atribuída uma classificação, com pontuações variando de 2 (ruim) a 10 (bom), conforme desempenho de cada item. O valor final de cada item é obtido através da multiplicação da classificação pelo FIR atribuído ao item.

A pontuação de cada área é obtida a partir do somatório dos itens referentes à mesma. Após a comparação dentro de cada área, obtém-se uma comparação unificada dos dois combustíveis, obtendo-se uma pontuação global. A pontuação global do recurso possibilita uma conceituação final para cada combustível, sendo o recurso mais vantajoso aquele que obtiver maior pontuação.

Tabela 8 - Matriz de avaliação de custos

	FATOR CONSIDERADO	NÍVEIS DE VALORAÇÃO RELATIVA					FIR	BIODIESEL (B)	DIESEL (D)
		2 Ruim	4 Insatisfatório	6 Indiferente	8 Satisfatório	10 Bom			
TÉCNICO-ECONÔMICO	Custo do litro de combustível*	R\$ 2,30 (B)		R\$ 1,19 (D)			4	4*2 = 8	4*6 = 24
	Domínio da tecnologia necessária			Experiência média de operação (B)		Grande Experiência Tecnológica (D)	3	3*6 = 18	3*10 = 30
	Disponibilidade do combustível		Disponibilidade ainda dificultada (B)			Amplamente disponível (D)	3	3*4 = 12	3*10 = 30
	Performance				Eficiência satisfatória (B)	Boa eficiência (D)	4	4*8 = 32	4*10 = 40
	Confiabilidade				Equivalente para ambos (B) e (D)		2	2*8 = 16	2*8 = 16
	Vida útil do motor			Vida útil moderada (D)	Durabilidade do motor (B)		2	2*8 = 16	2*6 = 12
	Perspectivas de viabilidade econômica			Perspectiva estacionária (D)		Bom potencial de viabilidade futura (B)	2	2*10 = 20	2*6 = 12
	AMBIENTAL	Emissões	Altos níveis de emissões (D)			Emissões baixas (B)		4	4*8 = 32
Impactos sobre a saúde humana			Prejudicial (D)		Pouco prejudicial (B)		3	3*8 = 24	3*4 = 12

	Balanco energético		Baixo balanço energético (D)			Alto balanço energético (B)	2	$2 \cdot 10 = 20$	$2 \cdot 4 = 8$
	Biodegradabilidade e renovabilidade	Não-renovável (D)				Renovável (B)	2	$2 \cdot 10 = 20$	$2 \cdot 2 = 4$
	Segurança do combustível		Riscos quanto à segurança (D)			Combustível seguro (B)	2	$2 \cdot 10 = 20$	$2 \cdot 4 = 8$
	Ruídos dos motores			Ruído regular para ambos (D) e (B)			1	$1 \cdot 6 = 6$	$1 \cdot 6 = 6$
POLÍTICO	Fornecimento estratégico de combustível	Não há fornecimento comercial (B)		Combustível parcialmente importado (D)			3	$3 \cdot 2 = 6$	$3 \cdot 6 = 18$
	Programas governamentais				Programas governamentais em crescimento (B)	Programas efetivos de incentivo (D)	3	$3 \cdot 8 = 24$	$3 \cdot 10 = 30$
	Obrigações contratuais com o combustível			Não há obrigações contratuais			1	$1 \cdot 6 = 6$	$1 \cdot 6 = 6$
SOCIAL	Desenvolvimento local				Positivo para comércio e indústria (D)	Energia gera desenvolvimento (B)	3	$3 \cdot 10 = 30$	$3 \cdot 8 = 24$
	Contribuição para a qualidade de vida			Sem alteração significativa (D)		Melhorias na qualidade de vida (B)	3	$3 \cdot 10 = 30$	$3 \cdot 6 = 18$

\*puros e sem impostos

Com a atribuição de valor e a descrição de cada item, obtém-se um panorama global de comparação entre os combustíveis. Não se pode somar pontuações de áreas diferentes, sendo necessária uma ponderação para que os quatro fatores sejam considerados de forma igualitária de importância. As pontuações de cada área foram recalculadas em valorações percentuais, obtendo-se a pontuação global para cada recurso. Os valores percentuais e os valores globais podem ser vistos na Tabela 9.

Tabela 9 - Comparação dos valores percentuais e globais dos combustíveis

Área Recurso	Técnico/ Econômica	Ambiental	Política	Social	Total
Biodiesel	122 74,4 %	122 100 %	36 66,7%	60 100 %	341,1
Diesel	164 100 %	46 37,7 %	54 100 %	42 70 %	307,7

O resultado global aponta que o biodiesel apresenta vantagem sobre o diesel petroquímico. O biodiesel apresenta vantagem nas áreas Ambiental e Social, e o diesel, nas áreas Técnico-Econômica e Política, sendo a escolha feita de acordo com a área de se deva dar mais ênfase. Os resultados do biodiesel podem ter melhoras com o aumento da disponibilidade do combustível a médio e longo prazo, tendo um futuro mais promissor quando comparado ao diesel petroquímico.

A adequação da lubricidade das blendas de combustível diesel através da mistura diesel/biodiesel utilizando conhecimento das diferenças entre biodiesel cis e biodiesel trans, resulta em grande benefício ambiental (valor dificilmente calculável).

## 7. Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo sobre propriedades do biodiesel obtido a partir da esterificação do ácido oleico e dos isômeros oleato de metila (cis) e elaidato de metila (trans). A partir deste estudo foi possível chegar as seguintes conclusões:

- A esterificação do ácido oleico utilizando a técnica de Fischer modificada foi bem sucedida, como pode ser observado no espectro de  $^1\text{H}$  RMN, no espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN e no espectro de Espectroscopia no Infravermelho.
- A presença da banda de deformação angular fora do plano  $-\text{HC}=\text{CH}-$  (trans) no espectro do elaidato de metila em  $970\text{ cm}^{-1}$  indica que a esterificação de Fisher, realizada em meio ácido sob condições apresentadas neste trabalho, pode levar à isomerização trans da dupla de parte dos ésteres.
- As tentativas de separação com diferentes eluentes resultaram na definição de qual solvente é o mais adequado para a separação dos isômeros.
- Análise qualitativa dos isômeros cis e trans através de técnica de  $^1\text{H}$  RMN onde os hidrogênios vizinhos as duplas sofrem irradiação sendo impedidos de acoplarem-se foi eficiente, pois se percebe que o sinal ficou limpo para os dois isômeros que se encontra em regiões diferentes, caracterizando a separação.
- As medidas de lubricidade indicam que a configuração da dupla ligação afeta o diâmetro da área de desgaste. Sendo assim, o oleato de metila mostrou-se um lubrificante mais eficiente que o seu respectivo isômero trans.
- Os ensaios de estabilidade à oxidação indicam que a configuração da dupla ligação afeta os valores de tempo de indução. Os valores de período de indução determinados para cada uma das amostras indicam que os isômeros trans possuem uma estabilidade à oxidação superior aos respectivos isômeros cis.
- Os resultados de estabilidade à oxidação foram pouco conclusivos, pois o período de indução teve um baixo valor, sendo necessárias mais análises para confirmação deste resultado.

- A produção de biodiesel por catálise ácida pode levar a isomerização trans da dupla de parte dos ésteres. Sendo assim, a presença de isômeros trans no biodiesel, pode melhorar importantes propriedades físico-químicas do combustível diesel, como a estabilidade à oxidação e a lubricidade, pois estas estão intimamente relacionadas com a estrutura química destes materiais.
- As análises de custos apontam que o biodiesel leva vantagem em relação ao diesel petroquímico, sendo que esta vantagem tende a ser cada vez mais relevante ao longo dos anos.

## 8. Referências Bibliográficas

- 1 Anastopoulos, G. Lois, E. Zannikos, F. Kalligeros, S. Karonis, D. Impacto f oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuels. *Energy*, v. 30, p. 415-426. 2005.
- 2 Anastopoulos, G. Lois, E. Zannikos, F. Kalligeros, S. Teas, C. Influence of aceto acetic esters and di-carboxylic acid esters on diesel fuel lubricity. *Tribology International*, v. 34, p. 749-755. 2001.
- 3 Andrade, R. D. A. Calor de combustão de blendas do tipo diesel/biodiesel e diesel/bio-óleo. 2009. 91 p. Dissertação - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília. 2009.
- 4 Bancquart, S. Vanhove, C. Pouilloux, Y. Barrault, J. Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalyst. *Applied Catalysis*, v. 218, p. 1-11. 2001.
- 5 Bannister, C. D. Chuck, C. J. Bounds, M. Proceedings of the institution of mechanical engineers part D-journal of automobile engineering. V. 225-D1, p. 99-114. 2011.
- 6 Canevarolo, S. V. Ciência dos Polímeros. 2ª edição. Editora Artliber, 2007. 184 p.
- 7 Geller, D. P. Goodrum, J. W. Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity. *Fuel*, v. 83, p. 2351-2356. 2004.
- 8 Güner, F. S. Yagci, Y. Erciyas, A. T. Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, v. 31, p. 633-670. 2006

- 9 Guzatto, R. Martini, T. L. Samios, D. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 2083-2088. 2011
- 10 Guzatto, R. Deferrari, D. Reiznautt, Q. B. Cadore, I. R. Samios, D. Transesterification Double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. *Fuel*, v. 92, p. 197-203. 2012.
- 11 Joaquim, Celso R. O. Verificação do Comportamento da Lubricidade do Óleo Diesel Veicular com Adição de Etanol. 2007. 103 p. Dissertação – Departamento de Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007.
- 12 Knothe, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, v. 88, p. 669-677. 2007.
- 13 Knothe, G. Staidley, K. R. Lubricity of components of biodiesel and petrodiesel. The origin of biodiesel lubricity. *Energy & Fuels*, v. 19, p. 1192 – 1200. 2005.
- 14 Liu, K. S. Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 71, p. 1179-1187. 1994.
- 15 Marchetti, J. M. Miguel, V. U. Errazu, A. F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1300 – 1311. 2007.
- 16 Mattos, C. V. L. Estudo da correlação das propriedades do diesel, biodiesel e suas blendas com a lubricidade. 2012. 133 p. Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012.
- 17 Nicolau, A. Polímeros obtidos a partir do ácido oleico: obtenção e caracterização físico-química no estado sólido e em solução. 2009. 130 p. Tese – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2009.

- 18 Petrobrás Distribuidora. Manual Técnico do Diesel S-50. 2012
- 19 Pinto, A. C. Guarieiro, L. L. N. Rezende, M. J. C. Ribeiro, N. M. Torres, E. A. Lopes, W. A. Pereira, P. A. P. Andrade, J. B. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, p. 1313–1330. 2005.
- 20 Pinzi, S. Garcia, I. L. Lopez-Gimenez, F. J. Castro, M. D. L. Dorado, G. Dorado, M. P. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social, economical and technical implications. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 2325–2341. 2009.
- 21 Reiznautt, Q. B. Oligômeros de ésteres e poliésteres derivados de epóxi-ésteres do óleo de girassol: Preparação e caracterização química e físico-química. 2008. 102 p. Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2008
- 22 Samios, D. Pedrotti, F. Nicolau, A. Reiznautt, Q. B. Martini, D. D. Dalcin, F. M. A Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 599–605. 2009
- 23 Sharma, V. Kundu P. P. Addition polymers from natural oils—A review. *Progress in Polymer Science*, v. 31, p, 983-1008. 2006.
- 24 Stachowiak, G. W. Batchelor, A.W. Engineering Tribology. Oxford: Butterworth-Heinemann. 2001. 744p.
- 25 Udaeta, M.E.M. Baitelo, L. R. Burani, G. F. Grimoni, J. A. B. Comparação da produção de energia com diesel e biodiesel analisando os custos envolvidos. Encontro de Energia no Meio Rural e Geração Distribuída, 5., 2004, Campinas. Disponível em:  
<[http://www.seeds.usp.br/pir/arquivos/AGRENER2004\\_RicardoBaitelo.pdf](http://www.seeds.usp.br/pir/arquivos/AGRENER2004_RicardoBaitelo.pdf)>  
Acesso em 20 dez. 2012.

- 26 Vianni, R. Braz-Filho, R. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. *Química Nova*, v. 19, p. 400-407. 1996.
- 27 Wadumesthrige, K. Ara, M. Salley, O. S. Simon, K. Y. Investigation of lubricity characteristics of biodiesel in petroleum and synthetic fuel. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 1201-1208. 2009.