



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS  
QUÍMICA E BIOLÓGICA**

**BLENDAS DE BIODIESEL E DIESEL: DIFICULDADES  
DO MERCADO DE COMBUSTÍVEIS E POSSÍVEIS  
SOLUÇÕES**

**David Mark Mendes Pinho**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

**Brasília-DF**

**2013**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E BIOLÓGICA**

**BLENDAS DE BIODIESEL E DIESEL: DIFICULDADES  
DO MERCADO DE COMBUSTÍVEIS E POSSÍVEIS  
SOLUÇÕES**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

**David Mark Mendes Pinho**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

**Brasília-DF**

**2013**



---

Universidade de Brasília – Instituto de Química

## COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **David Mark Mendes Pinho**, matrícula nº **12/0078741**, intitulada **“Blendas de Biodiesel e Diesel: Dificuldades do Mercado de Combustíveis e Possíveis Soluções”**, apresentada no Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 12 de novembro de 2013.

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Mário Roberto Meneghetti  
Membro Titular (UFAL)

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Fabrício Machado Silva  
Membro Titular (IQ/UnB)

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Fábio Moreira da Silva  
Membro Titular (IQ/UnB)

Em 12 de novembro de 2013.

# Dedicatória

“É necessário sempre acreditar que o sonho é possível,  
Que o céu é o limite e você é imbatível.  
Que o tempo ruim vai passar é só uma fase,  
E o sofrimento alimenta mais a sua coragem.”

Racionais Mc's

*Ao meu pai*

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que fizeram parte diretamente ou indiretamente do meu trabalho.

Agradecimentos especiais:

A minha família...

Mãe, Daniel, Dennis, Daphinne e Lucas. Pela paciência e compreensão com meus afazeres.

Aos meus tios...

Josemy (teco), Janisval (minuza) e Welington, pelo apoio e por serem pessoas que admiro muito.

Aos meus outros irmãos...

Tainara, Hudson, Janderson, Mark, Jhonatan, Eduardo e Mykaella podem contar comigo sempre.

A galera do riacho (G14)...

Michael, Marcio (perna), Fernando (dudu) e Tiago, bem como minhas segundas mães... Celia (tia), Mirian (tia mirinha), Maria e meus segundos pais... Anilo (tio Danilo) e Silvano. Por nossa história juntos que perdura a mais de uma década.

Aos amigos do meu pai...

Stênio e Eliude. Por todo apoio e suporte dado ao meu pai e para minha família após os fatos acontecidos.

Aos meus aprendizes...

Vitor e Maria Clara. Pela competência, seriedade, compromisso e principalmente pela amizade e companhia nos momentos de trabalho e fora dele.

Aos amigos do LMC...

Anderson (farofa), Arilson, Betânia, Cristiano, Eduardo, Fábio, Fernando (fernandim), Guilherme (Gaúcho), Gustavo (dupla), Hugo (punk), Ivan (fronha), kojiro (miyagui), Marcelo (marcelão), Melquizedeque (melqui), Myller, Renato, Sarah, Vanda (wandinha), Vianey e Yuri. Por tornar os dias de trabalho mais divertidos, pelas ajudas profissionais e pessoais.

A Bia, Lyvia e Vinícius...

Pelos conselhos. Na hora das dúvidas sempre os procuro, e sempre que os escutei, as coisas deram certo.

Ao Paulo...

Por me aturar como aluno, IC, estagiário, funcionário, sócio, pós-graduando e principalmente...como amigo.

Aos amigos das antigas...

André (pitta), Felipe (ratinho), Roberto (Tibério) e Fernando (Freitas). Pelas horas de vídeo game, futebol, cola nas provas e pulagem de muro da escola.

Aos amigos da geologia...

Detlef, Dermeval, Evelyn, Taís, Juliana, Maylson e Marcos por todo o conhecimento, experiência transferida e principalmente pela grande admiração que criei por vocês.

Aos amigos da UnB...

Gisele, Renata, Lourdes, Luana, Jaques, Rogério, Marcela e Mari (quemel) pela amizade, convivência e convites para qualquer coisa durante todos estes anos de UnB.

Ao amor da minha vida...

Priscila. Pelo apoio e por me mostrar que este mundo pode ser um lugar bom, que a felicidade existe.

Ao meu pai...

Jeúdes. Hoje vejo que tudo que ele fez por mim foi ensinamento. Ensinamento para um dia eu conseguir não deixar nada me machucar ou me fazer desistir. Ensinamento para um dia, eu atingir todos meus objetivos independente das barreiras. Eu o admiro, ele tinha visão além do alcance, fazia tudo calculado, parece que até o dia de partir foi pensado, e ainda hoje, fico impressionado como ainda hoje tudo acontece como ele planejou.

Por fim...

Estão aqui listadas nem a metade das pessoas que já fizeram algo por mim. As vezes me pergunto...será que mereço tudo isso? Me lembro de tudo...desde o dia em que me deram um notebook para eu deixar de estudar nos computadores dos equipamentos do laboratório, até o dia em que me deram um par de meias dizendo que as minhas estavam horríveis. Estou evoluindo, mas ainda estou longe do fim, e lá na frente, tudo que quero é ser igual a essas pessoas e fazer o mesmo a outras pessoas.

## Resumo

Em 2005 o Brasil implementou o uso blends de biodiesel e diesel na matriz energética brasileira. Quando o teor de biodiesel passou a ser 5 %, o que ocorreu em 2010, foram verificados em todo o país problemas com a formação de borras e nos parâmetros de qualidade, principalmente relacionadas com o aspecto da blenda e o teor de biodiesel, geralmente acima do estipulado. Com a oxidação acelerada através da utilização do método ASTM D-5304 foi possível verificar o aumento significativo no teor de biodiesel da blenda B5 quando calculado utilizando o método EN14072, onde os resultados apontam um aumento de até 4 %. Por análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas foi possível verificar que o aumento aparente no teor de biodiesel se devia a formação de compostos carboxilados durante a oxidação, que absorvem na mesma região dos ésteres do biodiesel. Além destes, outros problemas foram verificados como a formação de sólidos e a alteração em todas as propriedades físico-químicas estudadas. Um exemplo é a análise de uma amostra de biodiesel puro que pela técnica de Rancimat foi observado que o período de indução do biodiesel caiu de 8,08 h para 0,21 h após 4 semanas de estocagem em condições ambiente em recipiente lacrado na presença de cobre metálico. Para solucionar tais problemas, a proposta apresentada é a hidrogenação parcial do biodiesel através da utilização de nanopartículas de Paládio estabilizadas com surfactante zwitterionico [3-(1-dodecil-3-imidazolio)propanosulfonato] suportadas em alumina e solventes como os líquidos iônicos. No caso da hidrogenação do biodiesel de soja utilizando essa metodologia, foi verificado que a hidrogenação dos produtos poli-insaturados (18:3 e 18:2) não forma como produto principal o produto saturado, e sim o monoinsaturado (18:1). A análise térmica diferencial (DSC), mostra que a diferença do ponto de fusão do produto parcialmente hidrogenado para o biodiesel de partida é de apenas 4 °C. Já os testes realizados pela técnica Rancimat, apontaram um aumento de cerca de 30 vezes na estabilidade oxidativa do produto.

**Palavras-chave:** Diesel / Biodiesel / Hidrogenação / Líquido Iônico



## **Abstract**

In 2005, Brazil implemented the use of biodiesel blended to diesel in the Brazilian energy matrix. After 2010 when the biodiesel content achieved 5 %, the non-conformities in diesel fuel increased significantly in Brazil, mainly related to the visual aspect and the biodiesel content, usually higher than 5 %. After accelerated oxidation of biodiesel and its blend with diesel by using ASTM D-5304, it was possible to verify a significant increase in the biodiesel content in the blends if calculated by EN14072 method, where the results show an increase of up to 4 %. However, using gas chromatography coupled to mass spectroscopy was possible to detect that the apparent increase in biodiesel content was the result of the presence of carboxylated compounds formed during biodiesel oxidation that absorbed in the same region of esters. In addition, other problems were observed, such as a variation in all physicochemical properties studied. For instance, the Rancimat induction time of biodiesel fell down from 8.08 h to 0.21 h after 4 weeks of storage at ambient conditions in sealed container in the presence of metallic copper. As a possible solution it was proposed the partial hydrogenation of biodiesel through the use of palladium nanoparticles stabilized with a zwitterionic surfactant [3-(1-dodecyl-3-imidazolium)propanesulfonate] supported on alumina as catalyst and ionic liquids as solvents. In the case of the hydrogenation of soybean biodiesel using this method it was found that the hydrogenation products of poly-unsaturated (18:3 and 18:2) leded selectively to monounsaturated (18:1) compounds, avoiding the total hydrogenation. Differential Scanning Calorimetry (DSC) shows that the melting point of the partially hydrogenated product of biodiesel was not importantly affected, varying only 4 °C after hydrogenation. On the other hand, the Rancimat test showed an increase of about 30 times in the oxidative stability of the product.

**Keywords:** Diesel/ Biodiesel/ Hydrogenation/ Ionic Liquid

# Sumário

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1- Introdução.....	2
1.2- Objetivo.....	2
1.2.2- Objetivos Específicos .....	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2- Revisão Bibliográfica .....	5
2.1- Petróleo .....	5
2.2- Refino do petróleo .....	6
2.3- Óleo diesel.....	7
2.4- Óleos e gorduras .....	9
2.5- Biodiesel .....	13
2.6- Motor Diesel .....	16
2.7- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e a regulamentação dos combustíveis líquidos no Brasil .....	18
2.8- Algumas Análises de controle de qualidade .....	20
2.8.1- Combustão .....	21
2.8.2- Acidez.....	21
2.8.3- Estabilidade Oxidativa .....	22
2.8.4- Fluidez.....	24
2.8.5- Volatilidade.....	26
2.8.6- Composição .....	28
2.9- Degradação do biodiesel via oxidação .....	31
2.10- Hidrogenação de combustíveis.....	34
2.11- Líquidos iônicos .....	35
MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3- Materiais e Métodos.....	38

3.1- Reagentes .....	38
3.2- Preparação das amostras de biodiesel.....	38
3.3- Preparação do Líquido iônico .....	39
3.4- Catalisador .....	40
3.5- Reações de hidrogenação.....	41
3.6- Análises Físico-Químicas .....	42
3.7- Análises químicas.....	42
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4- Resultados e Discussão .....	47
4.1- Análises Físico-Químicas das blendas .....	47
4.2- Análises Químicas das blendas.....	51
4.3- Estudo da Reação de Hidrogenação do Biodiesel de Soja .....	57
4.4- Análises FQ do biodiesel hidrogenado .....	61
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	63
5- Conclusões e Perspectivas.....	64
REFERÊNCIAS.....	66
6- Referências.....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM- American Society for Testing and Materials

BMI.NTf<sub>2</sub>- bis-(trifluorometilsufonil)imida de 1-*N*-butil-3-*N*-metilimidazólio

CEN- Comitté Européen de Normalisation

CG-EM- Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry

CG-EM-SIM- Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry Using Selected Ion Monitoring

*Cis*- Ácido graxo com configuração *cis*

DSC- Differential Scanning Calorimetry

EMAG- Éster Metílico de Ácidos Graxos

EN- European Normalization

FTIR- Fourier Transform Infrared Spectroscopy

HDT- Hidrotratamento

HPLC- High Performance Liquid Chromatography

ICP-OES- Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

ImS3-12- 3-(1-dodecil-3-imidazólio)propanosulfonato

ISO- International Organization for Standardization

IV- Infravermelho

LI- Líquido Iônico

LMC- Laboratório de Materiais e Combustíveis

MDA- Ministério do Desenvolvimento Agrário

NBR- Norma Brasileira

NC- Número de cetanas

PMQC- Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis

PNPB- Programa Nacional de Produção de Biodiesel

*Trans*- Ácido graxo com configuração *trans*

UFRJ- Universidade Federal do Rio de Janeiro

UV-VIS- Ultravioleta-visível

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Resultados de estabilidade oxidativa.....	47
<b>Tabela 2:</b> Resultados dos parâmetros físico-químicos de blends de diesel (Petrobras AS500) com biodiesel de soja. ....	49
<b>Tabela 3:</b> Alteração das propriedades físico química do B100 de soja na presença de Cu. Legenda: Ma- massa antes do período em contato com o biodiesel; Md- massa depois do período em contato com o biodiesel. ....	50
<b>Tabela 4:</b> Comparação da alteração das propriedades físico química do B100 de soja na presença e ausência de Cu após a 4 semana.....	51
<b>Tabela 5:</b> Teor de biodiesel calculado através do método EN 14078.....	53
<b>Tabela 6:</b> Teor de biodiesel em diesel utilizando método de quantificação por CG-EM-SIM.....	54
<b>Tabela 7:</b> Composição da amostra de B100 antes e após o envelhecimento.	55
<b>Tabela 8:</b> Porcentagem dos EMAG da hidrogenação de biodiesel de soja. Condições: 80 °C; 75 bar de H <sub>2</sub> ; 4 h; 6 mL de biodiesel; 1 mL de BMI.NTf <sub>2</sub> ; 25 mg de catalisador. No somatório total é acrescido 11, que é a porcentagem de 16:0 presente no biodiesel de soja que permanece após a reação de hidrogenação.....	57
<b>Tabela 9:</b> Porcentagem dos EMAG da hidrogenação do biodiesel de soja em diferentes condições reacionais. Condições: 4 h; 25 mg do catalisador Pd/ImS3-12@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 6 mL de biodiesel e 1 mL de BMI.NTf <sub>2</sub> .....	58

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Esquema do soterramento da matéria orgânica e formação do petróleo. <sup>1</sup> .....	5
<b>Figura 2:</b> Esquema de um reservatório de petróleo. ....	6
<b>Figura 3:</b> Destilação atmosférica do Petróleo.....	7
<b>Figura 4:</b> Processo de obtenção de óleo diesel. <sup>9</sup> .....	8
<b>Figura 5:</b> Total de óleo diesel consumido no país ao longo dos anos. ....	9
<b>Figura 6:</b> Triacilglicerídeo e suas etapas de hidrolise na formação de ácidos graxos onde os grupos R são cadeias carbônicas (adaptado de 13).....	10
<b>Figura 7:</b> Diferentes ácidos graxos presentes nos óleos. (a) ácido palmítico (16:0); (b) ácido oléico (18:1); (c) ácido linolênico (18:3); (d) ácido ricinoléico. 11	
<b>Figura 8:</b> Comparativo entre ácidos graxos <i>cis</i> e <i>trans</i> . (a) ácido oléico (18:1); (b) ácido elaídico (18:1 <i>trans</i> ).....	12
<b>Figura 9:</b> Repartição da oferta interna de energia segundo o MME em 2012. 13	
<b>Figura 10:</b> Porcentagem das oleaginosas com representação inferior a 8 % utilizadas na produção de biodiesel ao longo do tempo segundo a ANP. ....	14
<b>Figura 11:</b> Reações de produção de biodiesel: (a) transesterificação; (b) esterificação (adaptado de 25). ....	16
<b>Figura 12:</b> Estágios do motor diesel. <sup>31</sup> .....	17
<b>Figura 13:</b> Índice de não conformidade para amostras de diesel segundo dados do PMQC. (a) até 2012; (b) amostras em 2013.....	19
<b>Figura 14:</b> Índice de não conformidade para o óleo diesel por natureza de análise. <sup>35</sup> .....	20
<b>Figura 15:</b> Aparato para o teste de corrosão ao cobre. (a) placa de cobre; (b) tubo de ensaio; (c) tubo de amostra; (d) banho termostático; (e) padrão ASTM. ....	22
<b>Figura 16:</b> Aparato utilizado na análise de estabilidade oxidativa de diesel: (a) reator para envelhecimento; (b) sistema de filtração.....	23
<b>Figura 17:</b> Exemplo do resultado da análise de Rancimat de uma amostra de biodiesel. ....	23
<b>Figura 18:</b> Sistema de análise de entupimento de filtro a frio: (a) frasco de teste; (b) aparato para a análise do ponto de entupimento. ....	24

<b>Figura 19:</b> Aparato experimental para medida de viscosidade: (a) viscosímetro Ubbdelohde; (b) banho termostático. ....	25
<b>Figura 20:</b> Densímetro automático digital. ....	26
<b>Figura 21:</b> Equipamento para teste de destilação: (a) balão contendo amostra; (b) proveta onde é recuperado o destilado. ....	27
<b>Figura 22:</b> Equipamento utilizado para análise de Ponto de Fulgor. (a) válvula de abertura; (b) chama piloto e chama auxiliar. ....	28
<b>Figura 23:</b> Princípio de separação de uma mistura de A e B em uma coluna cromatográfica. ....	28
<b>Figura 24:</b> Análise de teor de enxofre. (a) equipamento utilizado; (b) porta amostra com diesel S-1800; (c) diesel S-500; (d) diesel S-10. ....	30
<b>Figura 25:</b> Etapas do processo de autoxidação (adaptado de 54). ....	32
<b>Figura 26:</b> Esquema de um tanque de diesel de um posto de combustível. (ref com adaptações).....	33
<b>Figura 27:</b> Mecanismo de hidrogenação utilizando como catalisador um composto de metal de transição (adaptado de 62). ....	35
<b>Figura 28:</b> Líquido iônico 1,3-dialquilimidazólio, onde o anion $X^-$ pode ser $PF_6^-$ , $BF_4^-$ , $NTf_2^-$ , $AlCl_4^-$ , dentre outros, e os grupos R são cadeias carbônicas. ....	36
<b>Figura 29:</b> Etapas da síntese do líquido iônico BMI.NTf <sub>2</sub> . ....	40
<b>Figura 30:</b> Etapas da síntese do surfactante ImS3-12. ....	41
<b>Figura 31:</b> Cromatograma típico de biodiesel utilizando o primeiro método. ....	43
<b>Figura 32:</b> Cromatograma do biodiesel de soja. ....	44
<b>Figura 33:</b> Alguns materiais utilizados no teste de estabilidade oxidativa: (a) placa de cobre; (b) copo do reator; (c) membrana de filtração usada; (d) membrana usada na reação com a presença de cobre. ....	48
<b>Figura 34:</b> Espectro de infravermelho com ênfase na região de estiramento C=O. ....	52
<b>Figura 35:</b> Espectro de infravermelho da blenda B5 após o envelhecimento. ....	53
<b>Figura 36:</b> Espectro de massas dos produtos de oxidação do biodiesel de soja. (A) 10-oxo-decenoato; (B) 9-oxo-nonanoato de metila. ....	56
<b>Figura 37:</b> Estudo cinético da reação de hidrogenação do biodiesel de soja: (a) reação sem líquido iônico; (b) reação com 1 mL de BMI.NTf <sub>2</sub> . Condições: 80 °C; 75 bar de H <sub>2</sub> ; 6 mL de biodiesel de soja; 25 mg do catalisador Pd/ImS3-12@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	59

<b>Figura 38:</b> Resultado da hidrogenação do biodiesel de soja em função do reciclo. Condições: 27 °C; 75 bar de H <sub>2</sub> ; 6 mL de biodiesel de soja; 1 mL de BMI.NTf <sub>2</sub> ; 25 mg do catalisador Pd/ImS3-12@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	60
<b>Figura 39:</b> Resultado da análise de Rancimat para o biodiesel antes (entrada 1 da Tabela 9) e depois da hidrogenação parcial (entrada 6 da Tabela 9). .....	61
<b>Figura 40:</b> Resultado de DSC para o biodiesel antes da hidrogenação, após a hidrogenação parcial e após hidrogenação total. ....	62



# **INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

## **1.1- Introdução**

Para o bom funcionamento dos motores é necessário que os combustíveis tenham propriedades físicas e químicas específicas. Então, para evitar adulterações nos combustíveis que podem acarretar em mau funcionamento ou danos, o governo federal através da lei 9.478 de 1997 criou a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) que é o órgão responsável pela fiscalização dos combustíveis comercializados no país.

Para a fiscalização dos combustíveis, a ANP edita resoluções que especificam parâmetros de qualidade e criou o PMQC (Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis), o qual fiscaliza a qualidade dos combustíveis comercializados. Para o diesel, a resolução em vigor que descreve todos os parâmetros físico-químicos é a Resolução ANP 65 de 2011 e para o biodiesel é a Resolução ANP 14 de 2012.

Após a introdução do biodiesel, vários problemas vêm ocorrendo, como a formação de borras, entupimento de tubulações, redução do tempo de prateleira, dentre outros efeitos. A hipótese inicial deste trabalho foi que estes efeitos podem estar ligados a processos de oxidação do biodiesel. Assim, foram feitos testes para observar os efeitos causados pela oxidação do biodiesel.

Outro aspecto deste trabalho foi propor a hidrogenação como tecnologia para contornar os problemas oriundos da oxidação. Esta reação é muito difundida nas indústrias de alimentos e do petróleo como forma de estabilizar produtos frente a processos oxidativos, melhorando a estabilidade térmica e química dos mesmos.

## **1.2- Objetivo**

O trabalho tem como objetivo investigar alguns problemas relacionados a blenda diesel/biodiesel comercializada no país e propor o desenvolvimento de uma tecnologia que permite a adequada armazenagem da mistura diesel/biodiesel.

### 1.2.2- Objetivos Específicos

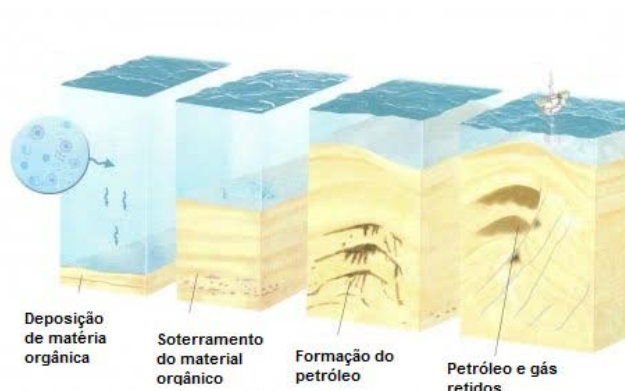
- Analisar a alteração das propriedades físico-químicas da blenda diesel/biodiesel em função do envelhecimento;
- Identificar a razão da alteração do teor de biodiesel em diesel B.
- Avaliar a atividade do catalisador Pd/ImS3-12@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em comparação com o catalisador comercial Pd/C na hidrogenação parcial do biodiesel de soja com a utilização do líquido iônico BMI.NTf<sub>2</sub>.

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2- Revisão Bibliográfica

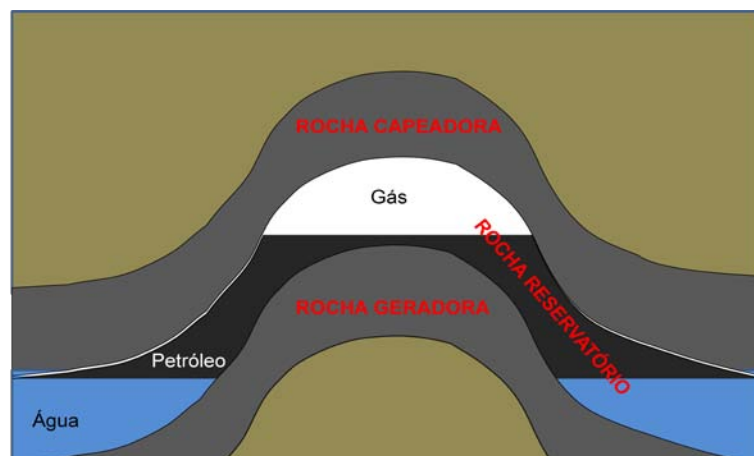
### 2.1- Petróleo

O petróleo é formado a partir da deposição de matéria orgânica proveniente de seres vivos mortos depositados no fundo de mares e lagos. Durante milhões de anos este material orgânico foi coberto por sedimentos, que por efeito de empilhamento, convertem-se em rochas sedimentares. Devido ao empilhamento, a matéria orgânica é submetida a condições de elevada temperatura e pressão, que, através de reações químicas na ausência de oxigênio, acaba por formar a complexa mistura de hidrocarbonetos chamada de petróleo. Este processo está resumido na Figura 1.



**Figura 1:** Esquema do soterramento da matéria orgânica e formação do petróleo.<sup>1</sup>

O petróleo é uma substância líquida com cheiro característico e coloração variável partindo do preto ao castanho. É encontrado em grandes reservatórios localizados no subsolo tal como mostra a Figura 2. Tais reservatórios partem de rochas porosas que se comprimem chamadas de rochas geradoras. Devido ao soterramento, o aumento da pressão força os hidrocarbonetos formados na rocha geradora a migrarem para regiões de menores pressões encontrando a rocha reservatório. Na rocha reservatório o petróleo se acumula por ser impedido que chegue a superfície ao ser barrado por uma rocha muito densa e impermeável chamada rocha capeadora, formando grandes bolsões.<sup>2</sup>



**Figura 2:** Esquema de um reservatório de petróleo.

O petróleo já é conhecido desde os primórdios da humanidade. Estudos arqueológicos já encontraram evidências do uso de petróleo há mais de 6000 anos antes do presente (AP). Era usado pelos egípcios para embalsamar os mortos e chegou a ser utilizado como laxante e para o tratamento de doenças que assolavam a humanidade daquela época. Já no século XVIII a iluminação e a lubrificação impulsionavam a utilização do petróleo, o que foi a porta de entrada para a participação do petróleo na economia mundial. Nos dias de hoje, respira-se petróleo, pois até durante o abastecimento do carro em um posto de combustíveis, se sente o cheiro de derivados de petróleo.<sup>3</sup>

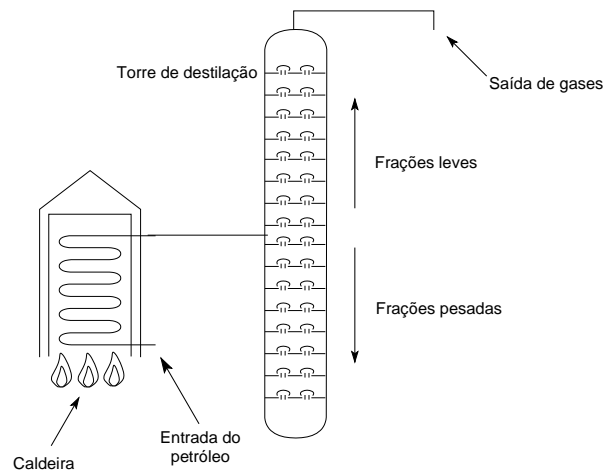
## 2.2- Refino do petróleo

Durante a revolução industrial iniciada no século XVIII, ocorreu uma larga substituição da energia humana e animal pela energia mecânica, por esta ser mais barata e disponível durante tempo indeterminado. Em 1850 o químico escocês James Young desenvolveu o processo de refino do petróleo, que consiste na sua destilação para separar o petróleo em diferentes faixas de carbono.<sup>4</sup> Com o desenvolvimento dos motores de combustão interna, foi gerada uma explosão no consumo do petróleo, a qual não para de crescer até hoje.

O petróleo cru contém grandes quantidades de compostos inorgânicos como sais e sedimentos. Nos processos industriais de refino, os sais aumentam a formação de coque que causa incrustações nas tubulações e afeta a atividade dos catalisadores. Por este motivo, o primeiro tratamento dado ao petróleo é a dessalgação. O processo de dessalgação consiste em misturar petróleo com água para que sejam dissolvidos os sais

presentes no petróleo e posteriormente, a água é separada do petróleo por processos químicos e/ou físicos.<sup>5</sup>

Nos dias de hoje, após a extração do petróleo, este precisa ser processado para o uso. Uma das etapas mais importantes deste processo é o seu fracionamento em faixas de carbono. Este processo é realizado através da destilação fracionada que está resumido na Figura 3. Nesta etapa, o óleo cru entra em uma fornalha onde é convertido em vapor que é diretamente inserido em torre vertical de pratos onde as frações são condensadas e separadas por diferentes temperaturas de condensação. Os produtos retirados nos pratos podem ser misturados (blending process) para se obter produtos com propriedades específicas como o óleo diesel.<sup>6</sup>



**Figura 3:** Destilação atmosférica do Petróleo.

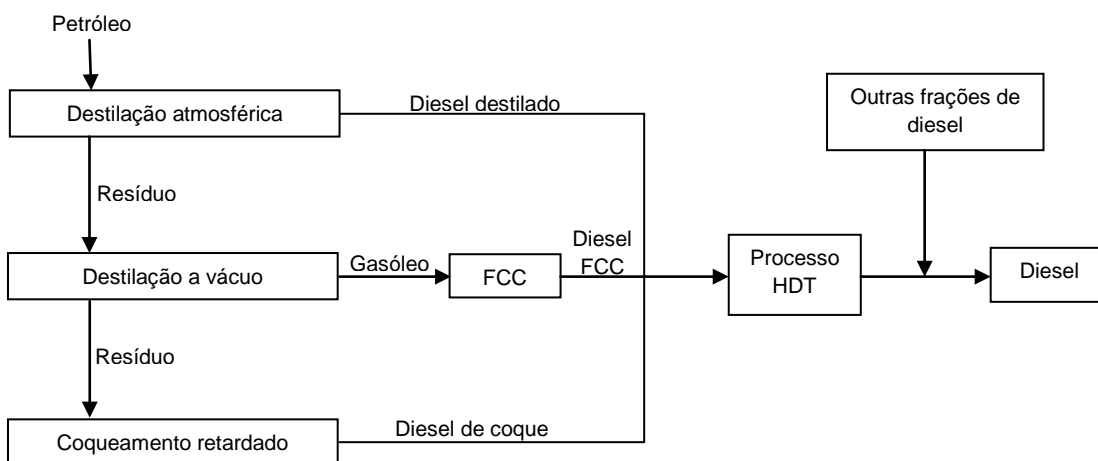
Além da destilação atmosférica, outros processos também são muito importantes para se aproveitar ao máximo os produtos originários do petróleo. Alguns desses processos são<sup>7</sup>: (i) a destilação a vácuo, que consiste na destilação do resíduo da destilação atmosférica; (ii) coqueamento retardado, que é o craqueamento do resíduo da destilação a vácuo; (iii) craqueamento catalítico, que é o craqueamento com a utilização de catalisadores, geralmente zeólitas.

## 2.3- Óleo diesel

Em 1892 Rudolf Diesel inventou o motor de combustão interna, que era movido a carvão em pó. Durante o desenvolvimento de seu motor, Diesel fez alterações para que fosse movido a combustível de petróleo, isto em 1895. Até os dias de hoje, estes motores, são chamados de motores diesel em homenagem ao seu inventor.

Hoje, os motores diesel, são altamente confiáveis e utilizados no transporte, na geração de energia elétrica, em manufaturas, na agricultura entre outros. Em comparação com a gasolina, o diesel possui maior potencial energético, que por ser mais denso, este possui mais energia por volume de combustível. Outra peculiaridade sobre este combustível, é que os motores movidos a este combustível têm eficiência energética da ordem de 15 % superior aos motores a gasolina.<sup>8</sup>

O óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos que variam entre 10 e 22 carbonos, com propriedades específicas de escoamento e ignição adequadas aos motores diesel. É pouco inflamável, e com forte odor e cor.<sup>7</sup> O processo de obtenção do óleo diesel está ilustrado na Figura 4. O óleo diesel obtido nos três processos durante o refino do petróleo, já discutidos anteriormente, seguem para a unidade de Hidrotratamento (HDT). Durante este processo, o diesel é submetido à pressão de hidrogênio que reage com compostos contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio, olefinas e metais. Após o processo de HDT, o produto obtido é um combustível de alta pureza, podendo ser misturado a outras frações de derivados não tratados, desde que o combustível final atenda às especificações estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

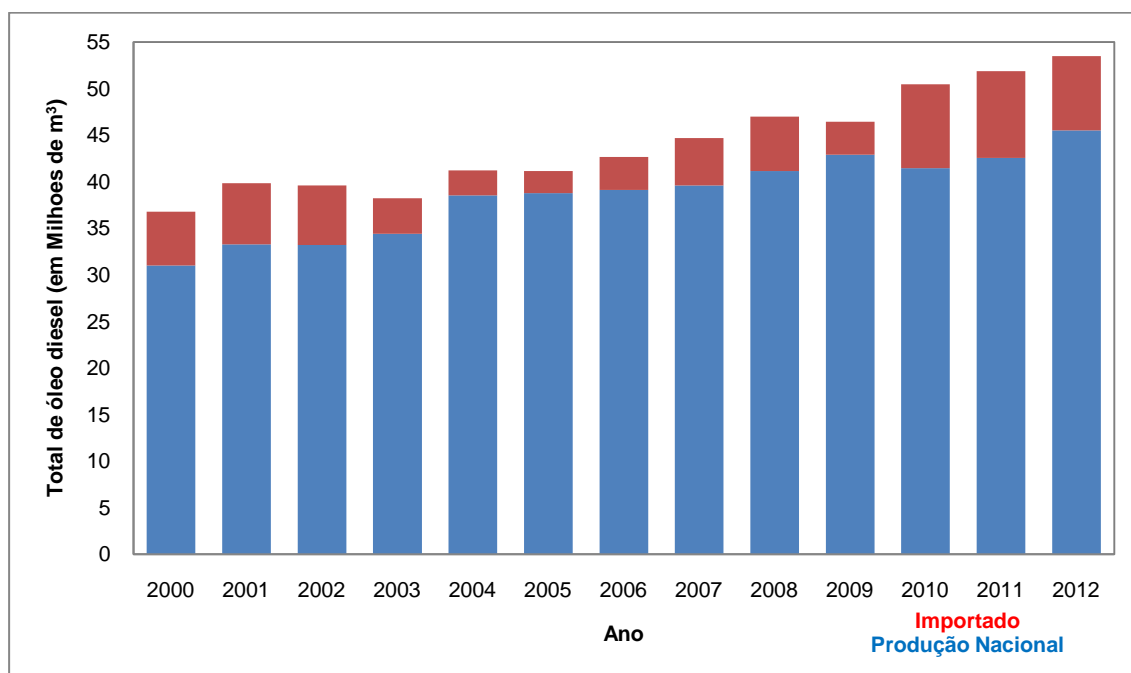


**Figura 4:** Processo de obtenção de óleo diesel.<sup>9</sup>

Segundo o Ministério das Minas e Energia (MME), 18,3 % de toda energia consumida no país advém do óleo diesel.<sup>10</sup> Isso se deve, principalmente, ao transporte rodoviário de cargas e passageiros no país, que é realizado por veículos movidos por este combustível.



Apesar da alta produção de óleo diesel no país, ao observar o gráfico apresentado na Figura 5, verifica-se que o Brasil ainda não é auto-suficiente na produção deste combustível. Segundo os dados disponíveis no portal da ANP, o Brasil importou no último ano quase 8 milhões de m<sup>3</sup> deste combustível. Mesmo com o crescente aumento na produção, pode ser observado no gráfico que a demanda por este combustível aumenta a cada ano.



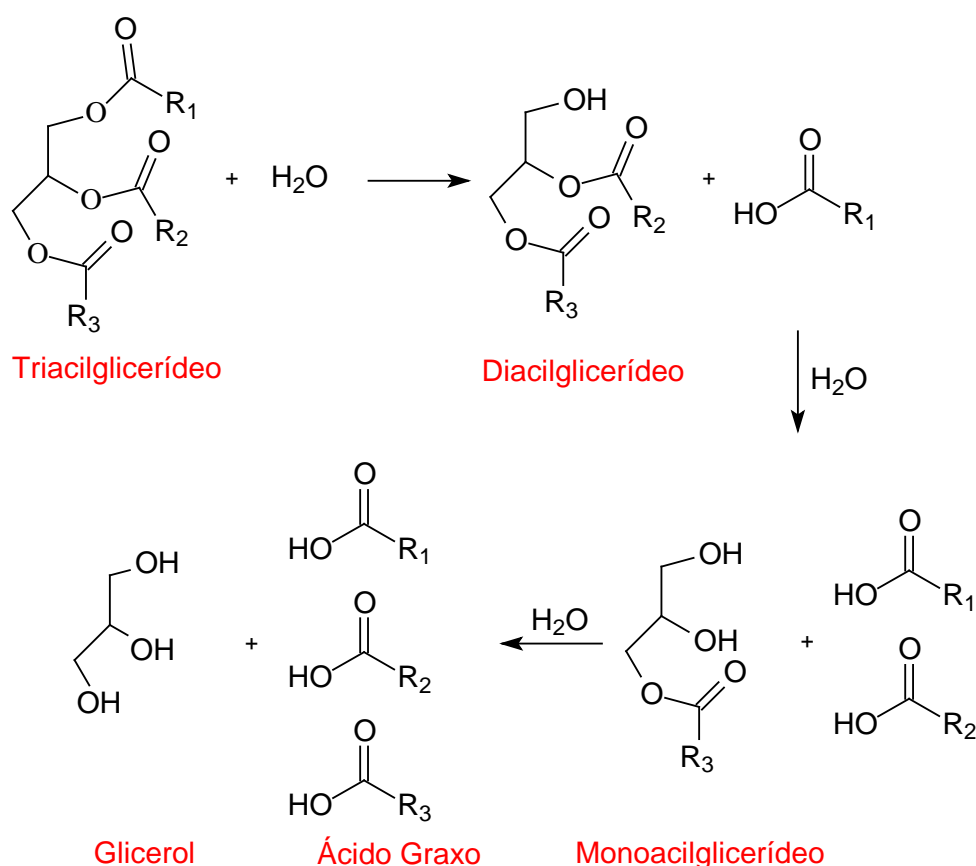
**Figura 5:** Total de óleo diesel consumido no país ao longo dos anos.

O óleo diesel distribuído no país é classificado em diesel A e diesel B. Essa diferença está relacionada a presença de biodiesel em sua fórmula. O diesel A não contém biodiesel e o diesel B contém. O nome da mistura é BX, onde o X representa o teor de biodiesel em volume. Segundo a legislação vigente, o diesel comercializado no Brasil hoje deve conter 5 % em volume de biodiesel (B5). Outra classificação do diesel está relacionada ao teor de enxofre, sendo chamado de S-10 o combustível com 10 ppm de enxofre, S-500 com 500 ppm de enxofre e S-1800 com 1800 ppm de enxofre.

## 2.4- Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são derivados de ácidos graxos que podem estar na forma livre ou combinados. Sua composição é principalmente de triacilglicerídeos sendo que de sua hidrólise são formados diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos, ácidos graxos e

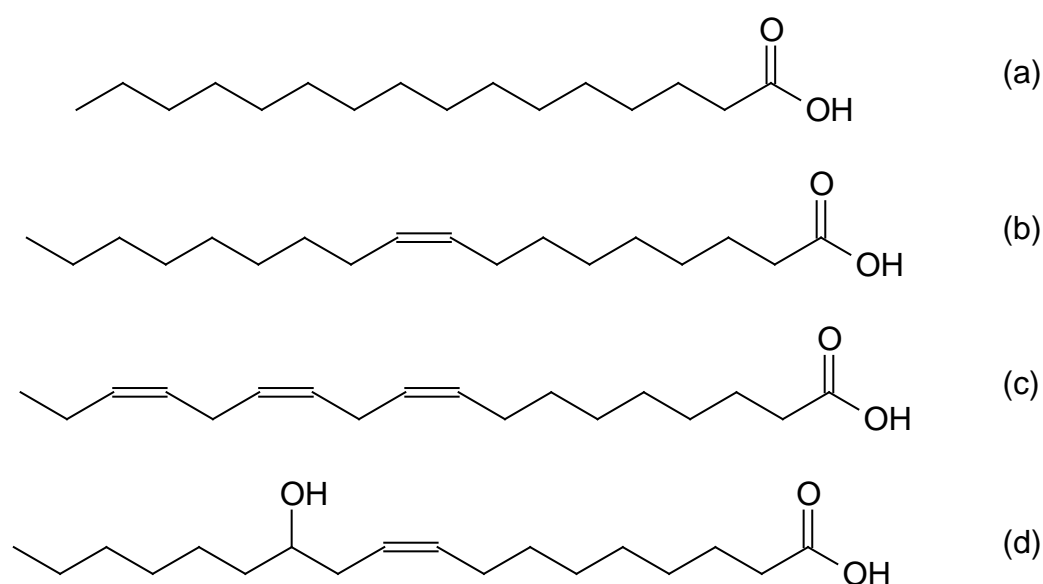
glicerol.<sup>11</sup> Esta reação pode ser vista na Figura 6. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa.<sup>12</sup> Suas características é de geralmente não terem ramificações e podem ter na sua cadeia carbônica diferentes números de insaturações e quantidade de carbonos. As cadeias graxas costumam ter número par de carbonos devido a sua rota sintética, mas em casos raros ocorrem cadeias com número impar.<sup>12</sup>



**Figura 6:** Triacilglicerídeo e suas etapas de hidrólise na formação de glicerol e de ácidos graxos, onde os grupos R são cadeias carbônicas (adaptado de 13).

Então, os óleos são compostos principalmente por triacilglicerídeos formados pela combinação de diferentes ácidos graxos que se ligam ao glicerol de forma aleatória, sendo que, as características dos ácidos graxos irão depender da origem do óleo.

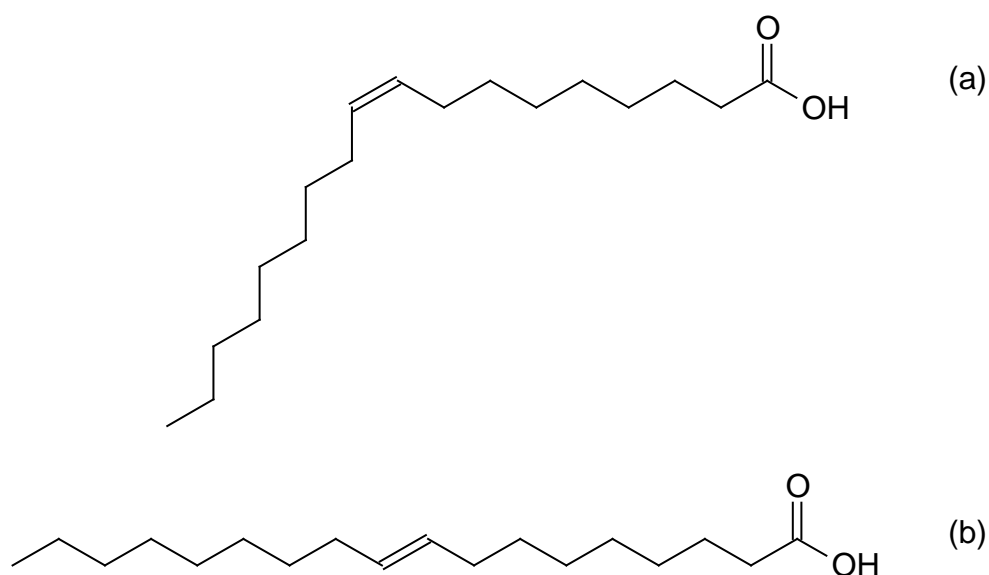
Os óleos ou gorduras são classificados em saturados, insaturados e poli-insaturados. Esta classificação irá depender da ausência ou do número de duplas ligações na cadeia graxa. No caso dos saturados não se tem a presença de duplas ligações, enquanto nas insaturadas e poli-insaturadas existem uma ou mais de uma dupla ligação, respectivamente. Alguns exemplos de ácidos graxos podem ser observados na Figura 7.



**Figura 7:** Diferentes ácidos graxos presentes nos óleos. (a) ácido palmítico (16:0); (b) ácido oléico (18:1); (c) ácido linolênico (18:3); (d) ácido ricinoléico.

A presença de duplas ligações irá interferir diretamente em suas propriedades a frio e na estabilidade oxidativa. Os ácidos graxos saturados tem maior ponto de fusão em comparação com os ácidos graxos insaturados devido ao melhor empacotamento das cadeias graças a sua linearidade e livre rotação das ligações simples, que conferem à molécula uma maior superfície de interação por forças atrativas de Van Der Waals com as moléculas vizinhas. Isto leva a um aumento do ponto de fusão do ácido graxo, por exemplo, ao se comparar o ponto de fusão do ácido esteárico (18:0), que é de 71 °C, com o do ácido oléico (18:1), que é de 13 °C, nota-se uma grande diferença no ponto de fusão pela presença da dupla ligação.<sup>14</sup> Isso fica evidente ao se observar que a interação entre duas cadeias graxas é menor quando se tem a presença da dupla ligação.

Outro ponto interessante é observado ao se comparar os isômeros de um mesmo ácido graxo, como o caso do ácido oléico, com seu isômero ácido elaídico (18:1 *trans*) que tem ponto de fusão de 45 °C, a configuração *trans* confere a molécula uma maior linearidade na molécula, melhorando assim, o empacotamento, mesmo com a presença da dupla ligação. A questão da linearidade do isômero *trans* pode ser vista ao se imaginar a forma tridimensional deste composto, que pode ser visto ao se observar a Figura 8.

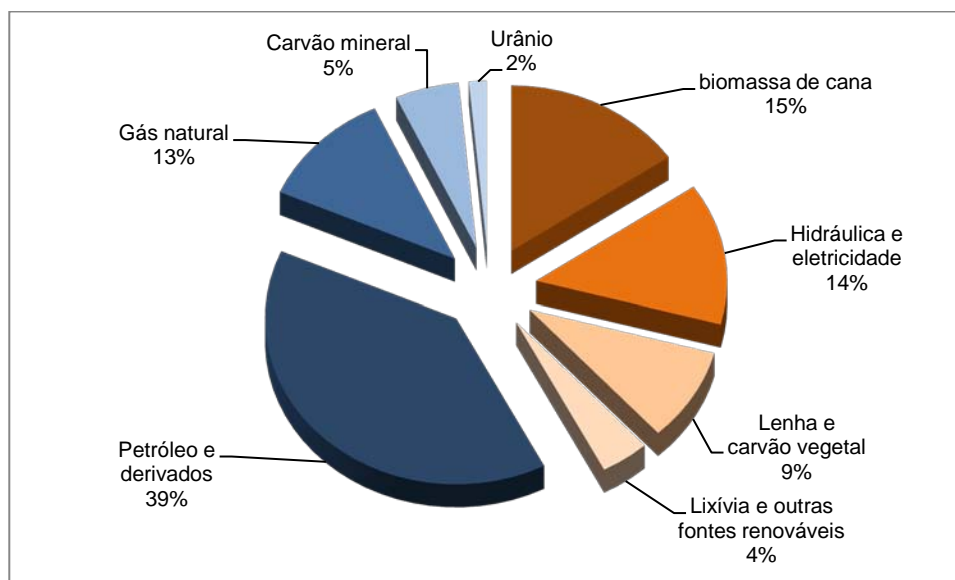


**Figura 8:** Comparativo entre ácidos graxos *cis* e *trans*. (a) ácido oléico (18:1); (b) ácido elaídico (18:1 *trans*).

Segundo o regulamento técnico para óleos e gorduras descrito na resolução N° 85 de 2004 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é considerado óleo as misturas de materiais graxos com ponto de fusão inferior a 25 °C e como gordura as misturas graxas com ponto de fusão superior ou igual a 25 °C. Então a presença de duplas ligações e o tamanho das cadeias são pontos determinantes para conferir ao material graxo a característica de óleo ou uma gordura, no caso dos óleos esses se apresentam na forma líquida, e no caso das gorduras, essas se apresentam na forma sólida ou pastosa. Assim, a presença de duplas ligações interfere não somente no ponto de fusão, mas também em todas as outras propriedades físicas como estabilidade oxidativa, densidade, viscosidade e no poder calorífico.<sup>15</sup> Por outro lado, o biodiesel apresenta um elevado índice de cetano devido às suas cadeias carbônicas, geralmente lineares e de tamanho maior que aquelas dos hidrocarbonetos presentes no óleo diesel.

O interesse nos combustíveis renováveis começou no primeiro choque do petróleo ocorrido em 1973 quando os países do oriente médio ao descobrir que o petróleo não é renovável, diminuíram sua produção e aumentaram os preços. Para se ter uma noção, os preços dos barris de petróleo subiram de US\$ 2,90 para US\$ 11,65 em três meses.<sup>16</sup> Outro grande choque, ocorreu em 1979 quando o Irã suspende a produção de petróleo. Neste período o barril passou a custar US\$ 80,00. Este preço perdurou até 1986 quando os preços novamente tornaram a reduzir.<sup>17</sup> Após estas graves crises de desabastecimento mundial, verificou-se que o mundo é altamente

dependente do oriente médio. Para reduzir tal dependência, o Brasil começou a investir em tecnologias com a utilização de biomassa.<sup>18</sup> A situação hoje é de dar inveja a outros países, pois como pode ser visto na Figura 9, 42,0 % de toda energia utilizada no país advém de matéria renovável (região laranja do gráfico), enquanto a média mundial é de apenas 13,2 %.<sup>10</sup>



**Figura 9:** Repartição da oferta interna de energia segundo o MME em 2012.

Hoje, o que preocupa não são as guerras, ou tensões entre os árabes, e sim uma crise mundial de um possível desabastecimento por aumento de demanda e falta de estoque gerado pela elevada dependência e consumo.<sup>19</sup> Com os atuais problemas do petróleo, a introdução do biodiesel em 2005 cria um novo mercado, e por vir de energia renovável, o biodiesel participa diretamente do ciclo do carbono não contribuindo para o aumento das emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera.<sup>20</sup>

## 2.5- Biodiesel

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira através da lei federal N° 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Esta lei obriga a mistura de biodiesel ao diesel, sendo que a partir de janeiro de 2010 tornou-se obrigatório o uso do B5. Inicialmente a adição de biodiesel seria na proporção de 2 % (v/v) sendo aumentado gradativamente, mas devido ao aumento na produção, a mistura foi aumentada para 5 % (v/v) já em 2010.

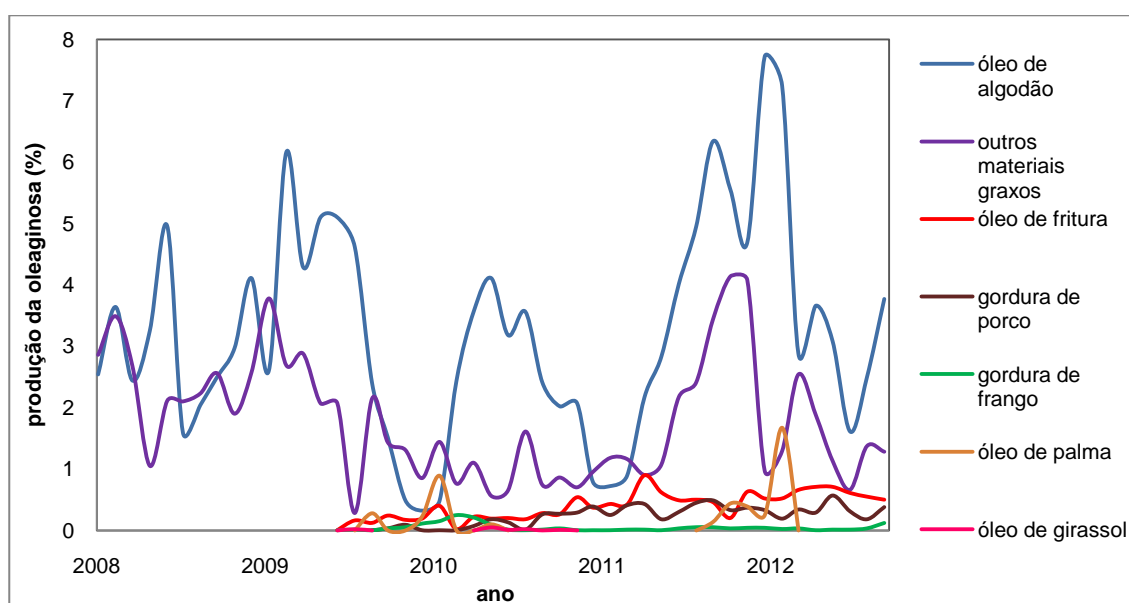
O biodiesel é um combustível oriundo de fontes renováveis que pode substituir parcialmente o diesel de petróleo, gerando assim, diminuição nas emissões de gases

poluentes que contribuem com o aumento de fenômenos como a chuva ácida e o efeito estufa, além de reduzir o uso de diesel no Brasil, uma vez que hoje 5 % do volume comercializado ser referente ao biodiesel.<sup>21</sup> A definição de biodiesel segundo a Resolução N°14 de 11 de maio de 2012 da ANP é descrita abaixo:

Art 2º- “Biodiesel: combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte integrante desta Resolução.”

Através da interpretação desta definição, entende-se que o biodiesel independe da matéria prima e álcool utilizado em sua síntese. No Brasil, a soja responde por cerca de 80 % da produção nacional de biodiesel. Este domínio da soja se deve à alta produção deste grão (90 % de todo óleo produzido no país).<sup>22</sup> Segundo os relatórios mensais da ANP, que mostra as matérias primas utilizadas na produção de biodiesel, 20 % da produção deste combustível está dividido em várias outras matérias primas, que estão apresentadas na Figura 10.<sup>23</sup>

Na Figura 10 é apresentado o gráfico das oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil. Verifica-se que, ao longo do tempo, outros tipos de matérias primas começam a ter presença cada vez mais significativa na produção deste combustível. Isso está ocorrendo pelo desenvolvimento e pesquisa em oleaginosas, e por incentivo do governo através da criação de programas sociais.

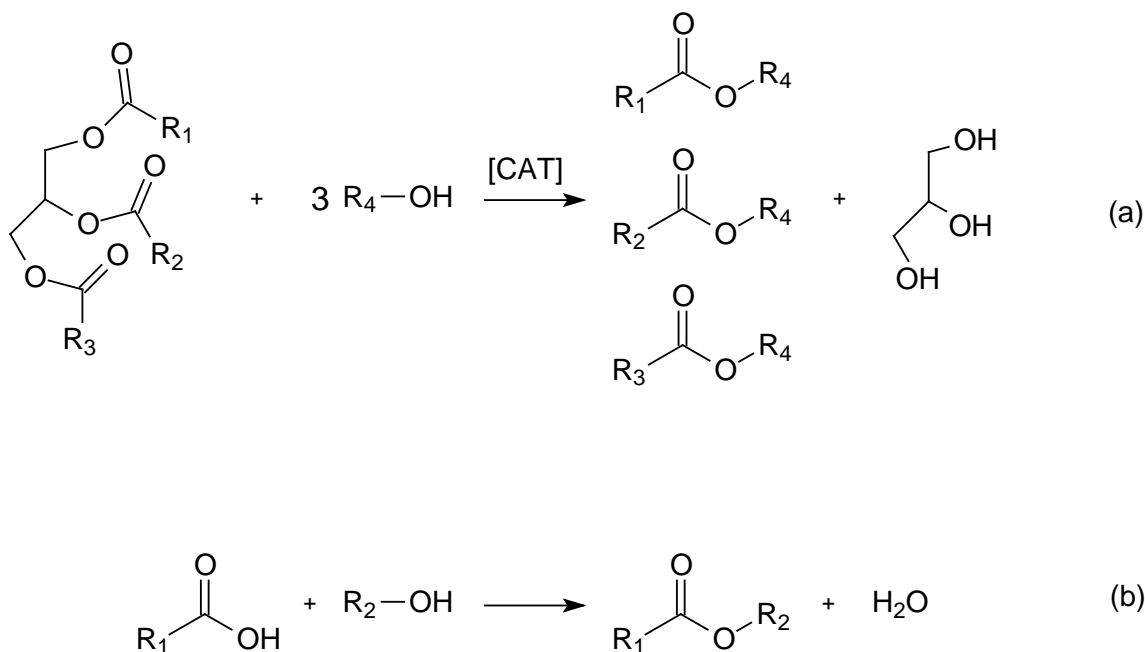


**Figura 10:** Porcentagem das oleaginosas com representação inferior a 8 % utilizadas na produção de biodiesel no Brasil ao longo do tempo segundo a ANP.

Em 2004 foi criado o PNPB (Programa Nacional de Produção de Biodiesel) que objetiva a inclusão social, geração de emprego e distribuição de renda para os agricultores familiares. Ao MDA (Ministério do Desenvolvimento Agrário) cabe a concessão e o gerenciamento do Selo Combustível Social, que incentiva os produtores de biodiesel a adquirir matéria prima de produtores familiares. Com isso, os produtores recebem facilidade em financiamentos, participação em leilões de venda de biodiesel, além de serem bem vistos no mercado por possuir o selo.<sup>24</sup>

O processo de produção do biodiesel é realizado através de reações de transesterificação e esterificação, que consistem na reação do triacilglicerídeo ou ácido graxo, respectivamente, com um álcool, geralmente mono-álcoois de cadeia curta principalmente metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), na presença de um catalisador. Estas reações estão apresentadas na Figura 11.<sup>25,26</sup> No caso da reação de esterificação, esta ocorre também na ausência de catalisador, uma vez que a reação é autocatalisada, que é gerada pelo grupo ácido presente no ácido carboxílico do ácido graxo, que gera acidez suficiente no meio reacional, catalisando a reação.

Os catalisadores utilizados na indústria para a produção de biodiesel são catalisadores homogêneos, principalmente hidróxido de potássio (KOH) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) por estes catalisadores serem altamente ativos para estas reações. Outros catalisadores heterogêneos também podem ser utilizados com rendimentos consideráveis como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{SnO})$  e  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{ZnO})$ .<sup>27</sup>



**Figura 11:** Reações de produção de biodiesel: (a) transesterificação; (b) esterificação (adaptado de 25).

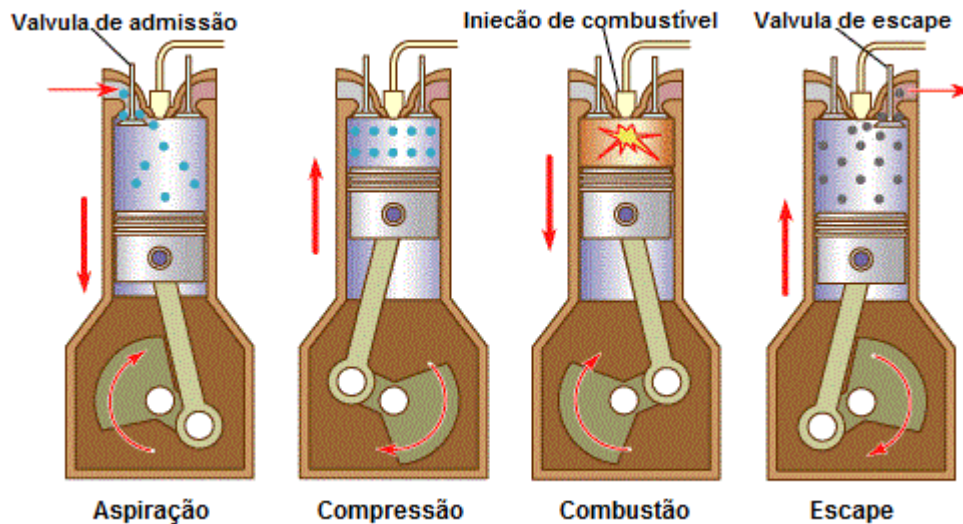
O biodiesel adicionado ao diesel é obtido a partir de reações de esterificação e transesterificação de óleos e gorduras. O objetivo de se realizar estas reações não é aumentar a capacidade energética do combustível, uma vez que a capacidade calorífica do óleo de soja (39,62 J/g) é muito próxima à do biodiesel (38,09 J/g), sendo ambas aproximadamente 10 % inferiores às do diesel (43,35 J/g).<sup>15,28</sup> Tendo isto em vista, o objetivo da transesterificação/esterificação é ajustar as propriedades físico-químicas do combustível obtido para que se assemelhe as do diesel, como por exemplo: viscosidade e a densidade.<sup>29</sup>

## 2.6- Motor Diesel

O motor diesel existente hoje advém do desenvolvimento daquele criado por Rudolf Diesel. Seu funcionamento é realizado em quatro estágios, que são chamados de: aspiração, compressão, combustão e escape. O primeiro estágio é a aspiração, neste estágio, apenas o ar entra no cilindro através do coletor de admissão. No segundo estágio, chamado de compressão, o ar é comprimido. No terceiro estágio o combustível é adicionado na forma de um spray, que realiza a atomização do combustível no ar. Neste momento, devido a alta temperatura, pressão e presença de oxigênio, o diesel entra em combustão espontânea, liberando grande quantidade de energia e movendo o



pistão, sendo esta etapa chamada de combustão. Após a combustão, a válvula de escape é aberta e os produtos da combustão saem reiniciando o ciclo. Estes motores são chamados de motores quatro tempos, nome dado por conterem quatro estágios. Estes estágios são demonstrados na Figura 12.<sup>30</sup>



**Figura 12:** Estágios do motor diesel.<sup>31</sup>

Os motores diesel diferem dos motores movidos a gasolina, chamados de motores do Ciclo Otto, porque estes, durante a etapa de admissão, são dosados no cilindro ar e combustível juntos. Outra diferença é que após a etapa de compressão, para a ignição do combustível é necessário uma centelha (gerado pela vela), enquanto no motor diesel ocorre a autoignição. Pois nos motores do ciclo Otto, a pressão gerada na câmara de combustão não é suficiente para promover a autoignição, tornando-se necessário a utilização da vela.<sup>32</sup>

Para o correto funcionamento dos motores, a relação combustível oxigênio tem que ser em proporção estequiométrica, pois havendo excesso de oxigênio a combustão pode acontecer antes do esperado e diminuindo a potência, e no caso do excesso de combustível, ocorrerá a combustão incompleta, gerando assim, perda de potência e emissão de hidrocarbonetos não queimados e de fuligem (fumaça).

Além dos fatores mecânicos, para o correto funcionamento dos motores, é necessário que o combustível tenha propriedades físicas e químicas específicas. Então, a fim de se evitar adulterações nos combustíveis, que podem acarretar em mau funcionamento ou dano nos motores, o governo federal criou a ANP (Agência Nacional

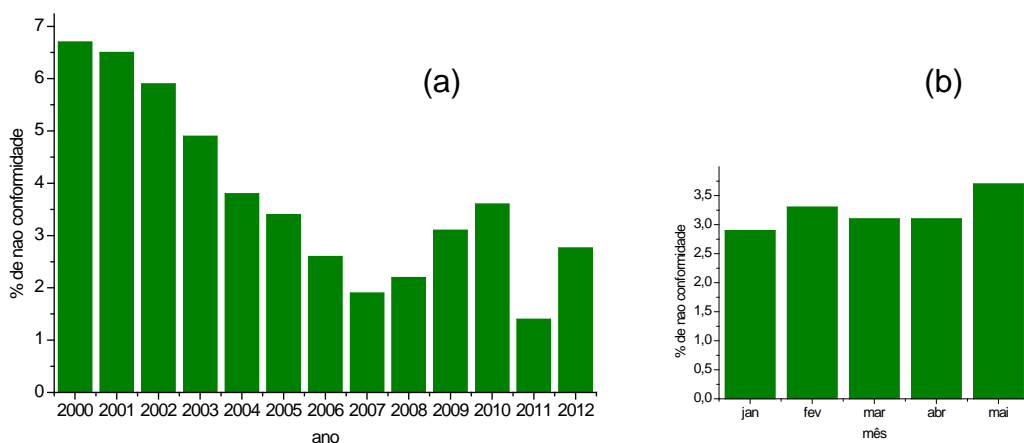
do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) que é o órgão responsável pela fiscalização dos combustíveis comercializados no país.

## **2.7- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e a regulamentação dos combustíveis líquidos no Brasil**

A ANP é uma agência reguladora criada através da Lei N° 9.478 de 6 de agosto de 1997 e alterada pela Lei N° 12.351 de 22 de dezembro de 2010, após a descoberta das reservas de petróleo na área pré-sal. Segundo a Lei 11.097 de 2005, art. 8º, diz que a ANP tem a finalidade de regular através de portarias e resoluções, podendo contratar em nome da União os exploradores de petróleo, sendo necessário sua autorização para transporte e estocagem, além de ser a responsável pela fiscalização das atividades econômicas das indústrias do petróleo, gás natural e biocombustíveis.

Ainda sobre a Lei 11.097, art. 8º, o inciso I, descreve que cabe a ANP proteger os interesses dos consumidores, quanto a preço, qualidade e oferta de produtos. Com o objetivo de fiscalizar a comercialização dos combustíveis líquidos através da localização de combustíveis em não conformidade com as especificações, em 1998 a ANP criou em caráter piloto o PMQC (Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis). O sucesso foi tanto, que já em 2005 o programa cobria todo o território nacional.<sup>33</sup>

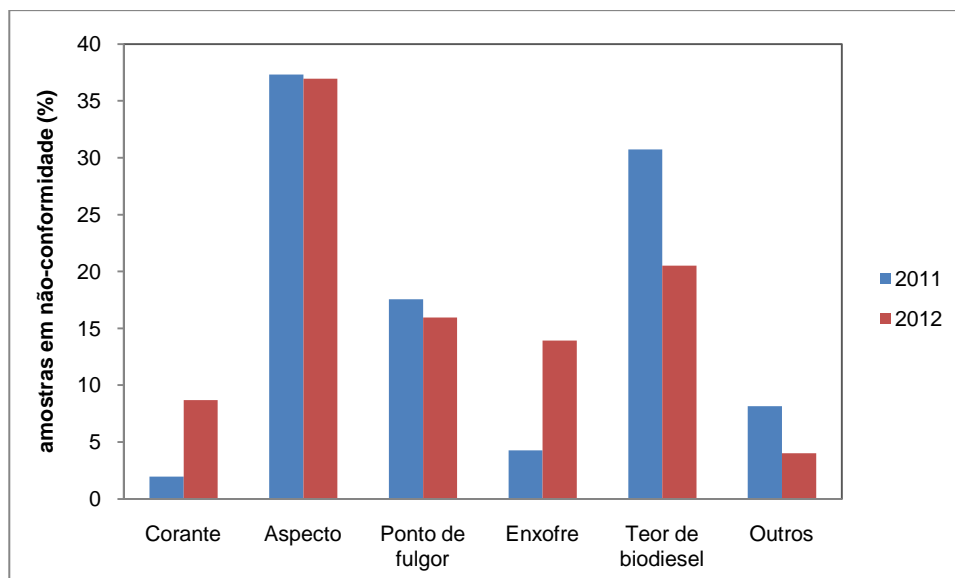
O PMQC funciona através da contratação de Universidades e Centros de Pesquisa que monitoram a qualidade dos combustíveis em sua região, sendo mensalmente emitido pela ANP um boletim com dados gerados a partir do monitoramento. Para a fiscalização, ocorrem nas contratadas sorteios dos postos de combustíveis a serem inspecionados. Os resultados do monitoramento para o óleo diesel estão dispostos na Figura 13, em que são mostradas as porcentagens de amostras em não conformidade ao longo dos anos. Pode-se notar que, após o início do monitoramento, o índice de não conformidade foi reduzindo até 2007. Em 2008, ano no qual o uso de biodiesel misturado ao diesel passou a ser obrigatório, o índice de não conformidade começa a aumentar novamente, o que pode estar relacionado com a adição do biocombustível. Pode ser notado que mesmo com a queda ocorrida em 2011, o índice volta a subir nos períodos seguintes.



**Figura 13:** Índice de não conformidade para amostras de diesel segundo dados do PMQC. (a) até 2012; (b) amostras em 2013.

A Figura 14 mostra a porcentagem de não conformidade para o diesel em relação a natureza da irregularidade. Das irregularidades detectadas, as com os maiores índices são relacionadas ao aspecto visual, que podem estar relacionado à adição do biocombustível, e ao teor de biodiesel. Além disso, nos resultados apresentados no gráfico chama a atenção o grande aumento das não-conformidades na análise do teor de enxofre no ano de 2011 para 2012, o que pode ter ocorrido com o aumento da abrangência no país do diesel S-50 e sua posterior substituição pelo diesel S-10.

Outro ponto interessante observável na Figura 14 é que na análise de corante também houve um grande aumento no número de inconformidades. Antes de 1 de julho de 2012 era obrigatório a adição de corante vermelho ao diesel S-1800. A partir desta data, essa obrigatoriedade passou a ser do diesel S-500, sendo proibida a adição de corante ao diesel S-1800.<sup>34</sup> Esta medida foi tomada para evitar que os distribuidores comercializem o diesel S-500 como S-50 ou S-10.



**Figura 14:** Índice de não conformidade para o óleo diesel por natureza de análise.<sup>35</sup>

Para a determinação dos parâmetros físico-químicos a ANP adota normas técnicas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), ASTM International, Comitté Européen de Normalisation (CEN) e International Organization for Standardization (ISO). As normas técnicas, bem como os parâmetros de qualidade para o biodiesel puro (B100) estão descritas na resolução ANP N° 14 de 11 de maio de 2012. Já a comercialização de diesel puro (diesel A) e da blenda deste combustível com biodiesel (diesel B) é regulamentada pela resolução ANP N° 65 de 9 de dezembro de 2011. Isto significa que, para os diversos combustíveis estarem apropriados para a comercialização, terão de atender a todos os parâmetros físico-químicos e limites descritos na resolução específica.

## 2.8- Algumas Análises de controle de qualidade

As características dos combustíveis devem atender a parâmetros de qualidade para que promovam nos veículos melhores desempenhos sem diminuir a vida útil dos motores ou causar danos, lesando assim, seus consumidores. A resolução ANP 65 de 2011 descreve além dos métodos de análise, as características que o óleo diesel deve ter para que, além de promover o bom funcionamento dos motores, também evitar adulterações fraudulentas realizadas com o objetivo de aumento de lucros por parte dos distribuidores. Nesta parte do manuscrito serão descritas algumas características físicas e químicas relacionadas às propriedades de combustão, acidez, estabilidade oxidativa, fluidez, volatilidade e composição dos combustíveis líquidos.

### 2.8.1- Combustão

a) índice de cetano:

Essa propriedade mede a capacidade do combustível iniciar ignição espontânea ao entrar em contato com ar a temperatura e pressão de funcionamento do motor. Quanto menor o índice de cetano, maior é o tempo para a ignição, causando perda de potência e podendo gerar danos ao motor. Quanto maior o índice de cetano, menor é o tempo necessário após a injeção do combustível para a sua combustão, gerando melhor desempenho do motor.<sup>36</sup>

O índice de cetano é dado em uma escala de 0 a 100, sendo zero quando o desempenho do alfa-metil-naftaleno e 100 o do *n*-hexadecano (cetano). Então, um combustível com cetanagem 60, funciona como se fosse uma mistura com 40 % de alfa-metil-naftaleno e 60 % de *n*-hexadecano. Moléculas parafínicas costumam ter índice de cetano elevado, enquanto moléculas com duplas ligações tendem a ter o índice de cetano menores.<sup>37</sup>

Atualmente, o alfa-metil-naftaleno foi substituído pelo heptametilnonano (NC=15) por ser menos tóxico. Os combustíveis comercializados no país têm índice de cetano na faixa de 60, sendo calculado adicionando o combustível a um motor padrão (ASTM D-613) monocilíndrico em que se compara o seu atraso a ignição em comparação ao padrão, ou calculado a partir de dados de densidade e destilação em fórmula descrita no método ASTM D-4737.<sup>38</sup>

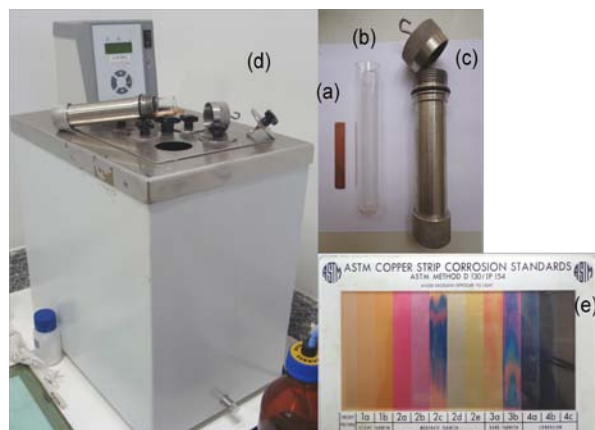
### 2.8.2- Acidez

a) Corrosividade ao cobre:

Nos sistemas motores, o combustível a partir do momento que sai do tanque até ter eliminado seus produtos da combustão, passa por toda uma linha de peças e tubulações feitas dos mais diversos materiais. Esse teste mede a capacidade corrosiva do combustível em uma placa de cobre padrão. Deve-se ressaltar que é utilizado cobre por este ser um metal facilmente oxidável, gerando resultado em tempo menor do que se fossem utilizados os mesmos materiais que compõe os motores.<sup>39</sup>

O teste de corrosividade ao cobre descrito na resolução da ANP é o método ASTM D-130. A análise é realizada mergulhando uma placa de cobre padrão (Figura 15a) no combustível, para isso o combustível é adicionado em um tubo de ensaio (Figura 15b). O tubo de ensaio é acondicionado em um suporte (Figura 15c) que mantém o sistema suspenso em um banho termostático (Figura 15d) por 3 h a

temperatura de 50 °C. A corrosão na placa pode variar de acordo com os compostos presentes no combustível, podendo ocorrer depósitos em sua superfície gerada por moléculas derivadas do enxofre, que são as principais responsáveis por corrosão em combustíveis derivados de petróleo. Após o teste, o resultado é dado na comparação da placa com um modelo padrão da ASTM (Figura 15e).



**Figura 15:** Aparato para o teste de corrosão ao cobre. (a) placa de cobre; (b) tubo de ensaio; (c) tubo de amostra; (d) banho termostático; (e) padrão ASTM.

### 2.8.3- Estabilidade Oxidativa

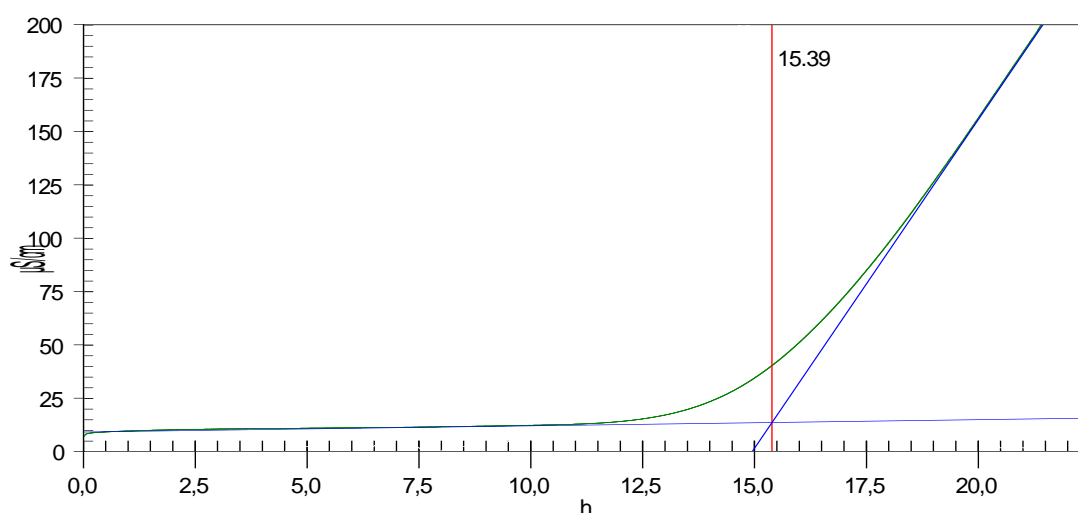
Com o tempo, os combustíveis tendem a oxidar, pois possuem grupos funcionais, principalmente as insaturações, que são instáveis quando expostos a luz, umidade e oxigênio. No caso do diesel, é importante que este tenha um mínimo de estabilidade, pois com a oxidação em excesso, material particulado é formado alterando suas propriedades químicas e físicas, comprometendo assim, o correto funcionamento do motor e do sistema de injeção, podendo ainda causar entupimento de tubulações e filtros nos postos de abastecimento.

Pela resolução da ANP, a norma que descreve o teste de estabilidade oxidativa para o diesel, é a norma ASTM D-5304. Esta análise é realizada submetendo o combustível a pressão de oxigênio (8 atm) durante 16 h a 90 °C. Este teste pode ser realizado em aparato apresentado na Figura 16. Após 16 h o combustível é filtrado (Figura 16b) e a massa de material retido no filtro é o resultado da análise. A resolução da ANP descreve o limite máximo de insolúveis formados de 2,5 mg/100 mL para o diesel S-10.



**Figura 16:** Aparato utilizado na análise de estabilidade oxidativa de diesel: (a) reator para envelhecimento; (b) sistema de filtração.

Para o biodiesel o método descrito na resolução ANP 14 de 2012 é o método EN 14112. O método utiliza o equipamento chamado Biodiesel Rancimat. Este equipamento promove a auto-oxidação do biodiesel de forma acelerada. Nesta análise, é borbulhado ar em 3 g de biodiesel a 110 °C. O ar após passar no biodiesel é borbulhado em água destilada e o resultado é dado pela variação da condutividade elétrica da água em função do tempo. No gráfico de condutividade elétrica pelo tempo (Figura 17), o resultado final é o ponto de inflexão da curva que é chamado de Tempo de Indução. Este é o tempo em que o biodiesel começa a oxidar e a liberar voláteis oxigenados solúveis em água, que aumentam sua condutividade elétrica. Para o biodiesel estar dentro do limite permitido pela ANP, seu tempo de indução não pode ser inferior a 6 h.<sup>40</sup>



**Figura 17:** Exemplo do resultado da análise de Rancimat de uma amostra de biodiesel.

#### 2.8.4- Fluidez

(a) Ponto de fusão:

A vazão dos combustíveis está diretamente relacionada com a temperatura, uma vez que com a redução da temperatura o combustível fica mais denso e mais viscoso comprometendo o correto fluxo de combustível nos sistemas de alimentação dos motores e na partida a frio.<sup>41</sup> Na resolução em vigor, o método adotado para determinar esta propriedade para o diesel é o ASTM D-6371, conhecido como Ponto de Entupimento de Filtro a Frio. Este método determina a menor temperatura em que o combustível realiza vazão livre. Durante a análise, a amostra é colocada em banho termostatizado mostrado na Figura 18b. Nesta análise, a amostra é derramada no frasco de teste (Figura 18a) e o tempo de escoamento é medido. A temperatura é reduzida em 1 °C e o procedimento é repetido. O resultado é obtido quando o tempo de escoamento for superior a 1 minuto tomando como ponto de entupimento a temperatura anterior.



**Figura 18:** Sistema de análise de entupimento de filtro a frio: (a) frasco de teste; (b) aparato para a análise do ponto de entupimento.

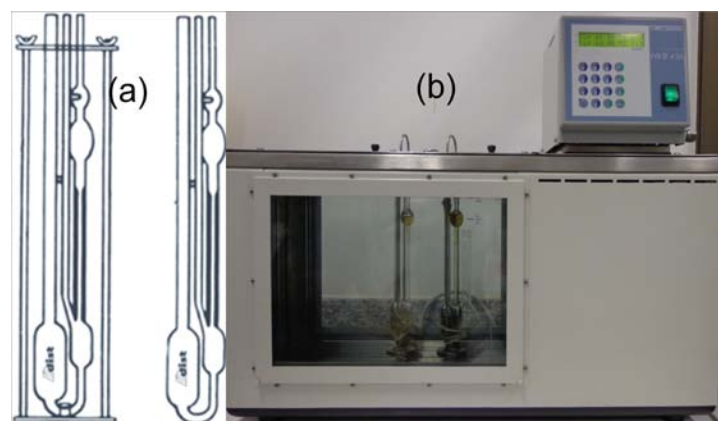
Segundo a resolução da ANP que descreve os parâmetros para o diesel (RANP 65 de 2011) e o biodiesel (RANP 14 de 2012), o limite no ponto de entupimento de filtro a frio irá depender da estação do ano e do Estado da Federação onde ele será comercializado. Isso é claro, se deve a variação de temperatura ao longo do ano e da região do país, necessitando que o combustível tenha sempre um ponto de cristalização inferior à temperatura esperada para a localidade em que será usado.



## (b) Viscosidade

A Viscosidade é a resistência do líquido ao escoamento. Ao entrar na câmara de combustão, o combustível é nebulizado, preenchendo toda a câmara de combustão em um processo chamado de atomização. Valores de viscosidade superiores ao especificado, poderão acarretar problemas na combustão devido a uma atomização ineficiente, que acabam por resultar em perda de potência e geração de depósitos na câmara de combustão e fumaça escura. A alta viscosidade também pode acarretar problemas na bomba de injeção de combustível. Por outro lado, valores abaixo do especificado resultam em problemas na auto-lubrificação do sistema injetor.<sup>42</sup>

A viscosidade, tanto para o biodiesel quanto para o diesel e suas blends, é calculada através do método ASTM D-445. Para este experimento é utilizado um viscosímetro Ubbdelohde. Durante a realização do experimento, o combustível escoar por um capilar (Figura 19a) que se encontra imerso em um banho termostático (Figura 19b) a temperatura fixa de 40 °C. A viscosidade final é determinada pelo tempo de escoamento corrigido pela calibração do viscosímetro. O resultado é dado em  $\text{mm}^2/\text{s}$ . O limite permitido pela resolução ANP 65 de 2011 é de 2,0 a 4,5  $\text{mm}^2/\text{s}$  para o diesel S-10 e 2,0 a 5,0  $\text{mm}^2/\text{s}$  para o S-500 e S1800.



**Figura 19:** Aparato experimental para medida de viscosidade: (a) viscosímetro Ubbdelohde; (b) banho termostático.

## (c) Densidade

Nos motores, os bicos injetores injetam um volume determinado de combustível por ciclo. Se a densidade do combustível é diferente da qual o motor foi projetado para trabalhar, o volume injetado poderá ter diferente quantidade de massa de combustível, gerando diferença na mistura ar/combustível. Valores de densidade superior ao

especificado, aumentam a quantidade de combustível na mistura ar/combustível levando a uma combustão incompleta, aumentando o consumo e as emissões de compostos orgânicos. Valores abaixo da densidade especificada diminuem a quantidade de combustível na mistura gerando perda de potência.

O método adotado para a análise da densidade de biodiesel, diesel e suas blendas é o método NBR 7148. Neste método é utilizado um densímetro, como o digital mostrado na Figura 20. No caso do diesel, a resolução ANP 65 de 2011 descreve os limites de densidade a 20 °C de 820 a 850 g/cm<sup>3</sup> para o S-10, 820 a 865 g/cm<sup>3</sup> para o S-500 e 820 a 880 g/cm<sup>3</sup> para o S-1800.



**Figura 20:** Densímetro automático digital.

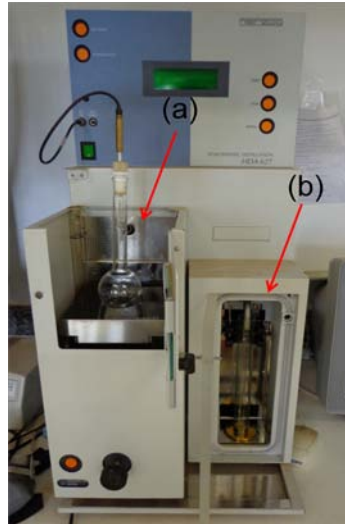
### 2.8.5- Volatilidade

#### (a) Destilação

A destilação é um método de separação através de evaporação seguida de condensação. Quando maior e menos ramificada for a cadeia carbônica maior será o seu ponto de ebulição, pois maior será a interação do tipo van der Waals. Por exemplo, o metano tem ponto de ebulição de -162 °C enquanto o etano tem ponto de fusão de -89 °C. Já a presença de insaturações também diminui a interação do tipo van der Waals, sendo mais evidenciado este fenômeno para duplas ligações do tipo *cis* do que para as do tipo *trans*.

Para análise de diesel e blendas desse combustível com biodiesel, esta análise é realizada colocando 100 mL da amostra em um balão (Figura 21a), sendo o sistema aquecido a uma taxa controlada. Com o aumento da temperatura ocorre a ebulição do combustível, sendo logo a seguir condensado em uma proveta (Figura 21b). Como

resultado se obtém gráficos mostrando a relação da temperatura com o volume de combustível recuperado na proveta. Na resolução N° 65 de 2011 da ANP o método adotado para a análise é o D-86 da ASTM, sendo os limites estabelecidos expressos em faixas de temperatura para determinado volume de recuperado.

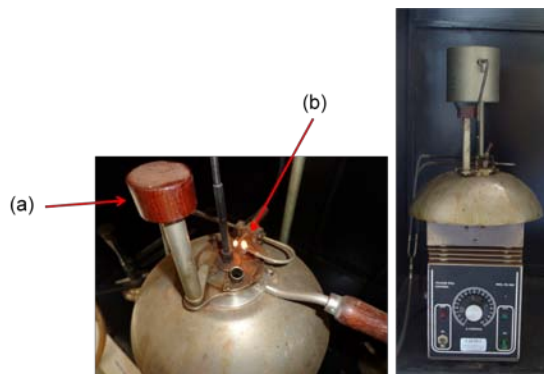


**Figura 21:** Equipamento para teste de destilação: (a) balão contendo amostra; (b) proveta onde é recuperado o destilado.

#### (b) Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura em que o vapor do combustível inflama quando submetido a uma chama em condições controladas. Este teste trás informações sobre as frações leves do combustível e, portanto, da sua inflamabilidade, ditando assim, cuidados a serem tomados no seu transporte, manuseio e armazenagem, bem como informar sobre contaminação com materiais voláteis.<sup>43</sup>

Para esta realizar a análise de diesel, biodiesel e suas blendas, é utilizado o equipamento mostrado na Figura 22. A amostra é posta dentro de um copo acondicionado sobre uma manta de aquecimento do equipamento, sendo posteriormente tampado. Ao ligar o equipamento a amostra é aquecida. Durante o aquecimento, a válvula (Figura 22a) é aberta em intervalos de 1 °C, neste momento a chama (Figura 22b) é automaticamente direcionada ao interior do copo. O ponto de fulgor (flash point) é obtido quando os vapores inflamam produzindo uma leve e rápida chama, que se extingue rapidamente, e neste momento a temperatura é anotada e o teste encerrado.



**Figura 22:** Equipamento utilizado para análise de Ponto de Fulgor. (a) válvula de abertura; (b) chama piloto e chama auxiliar.

### 2.8.6- Composição

#### (a) Cromatografia

A cromatografia é um método de separação realizado através da utilização de uma fase estacionária e uma fase móvel. Uma analogia do princípio da cromatografia é um monte de abelhas e moscas voando na mesma direção até aparecer a sua frente um monte de esterco, as moscas tendem a fazer paradas e as abelhas continuam o caminho, separando assim, abelhas de moscas.<sup>44</sup> Um outro exemplo é demonstrado na Figura 23, ao entrar na coluna cromatográfica uma mistura de A+B em um tempo  $t_0$ , a mistura é arrastada pela fase móvel. Ao longo do percurso na coluna cromatográfica, a mistura tende a se separar pelas diferentes interações de seus componentes com a fase estacionária e a fase móvel, chegando ao final da coluna cromatográfica separados. Outro método cromatográfico muito difundido é a cromatografia gasosa, neste caso, a diferença principal para a líquida é que sua fase móvel é um gás.<sup>45,46</sup>



**Figura 23:** Princípio de separação de uma mistura de A e B em uma coluna cromatográfica.

#### (b) Teor de biodiesel

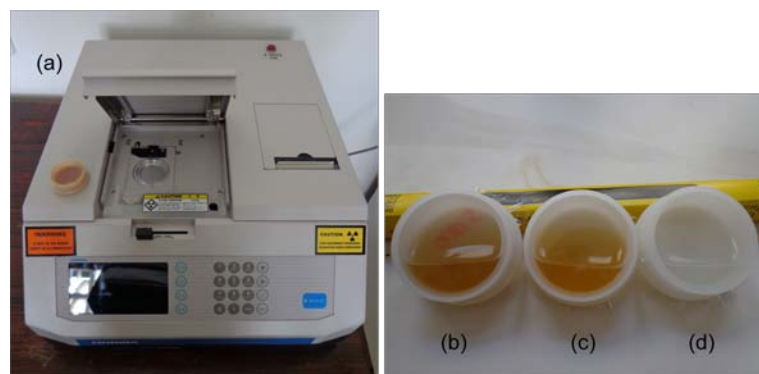
Para o óleo diesel, a legislação vigente (ANP 65 de 2011), obriga a adição de 5 % em volume de biodiesel ao diesel, sendo aceita uma variação máxima de 0,5 %. Uma vez que o diesel é composto basicamente de hidrocarbonetos e o biodiesel de ésteres,

somente o último tem a presença do grupo carboxila. Com isso, o método adotado pela ANP para a determinação do teor de biodiesel no diesel é o método EN 14078. Neste método, o teor de biodiesel é determinado através da técnica de infravermelho médio, utilizando curva de calibração univariada pela altura da absorção em  $1745\text{ cm}^{-1}$ , referente ao grupo carboxila, sendo a linha base uma reta entre  $1820$  a  $1680\text{ cm}^{-1}$  e utilizando ciclohexano como referência.

### (c) Enxofre

O enxofre presente no diesel tem ação corrosiva e é eliminado na forma de compostos com a fórmula  $\text{SO}_x$  que na presença de água são convertidos em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) que é o principal causador da chuva ácida.<sup>47</sup> Os compostos de enxofre ganharam atenção pelos seus riscos ambientais e para a saúde.<sup>48</sup> Então, a redução do teor de enxofre traz grandes vantagens no funcionamento dos motores e em questões ambientais. Desde o dia 1 de janeiro de 2013, a ANP obriga a substituição do diesel S-50 pelo diesel S-10 e em 1 de janeiro de 2014 o diesel S-1800 de uso rodoviário deverá ser totalmente substituído pelo S-500.<sup>34</sup>

A resolução em vigor da ANP descreve alguns métodos para a determinação do teor de enxofre, sendo um deles é o método ASTM D-4294. Este método utiliza um equipamento de fluorescência de raios X próprio (Figura 24a) para determinação de teor de enxofre. Nesta análise, um feixe de raios X é emitido pelo equipamento e feito incidir na amostra, devidamente acondicionada em recipiente próprio para a análise (Figura 24b, c e d). Os raios X excitam alguns átomos como os de enxofre gerando fluorescência. O detector emite pulsos elétricos de forma amplificada proporcional a fluorescência irradiada pela amostra. O sinal emitido pelo detector é adicionado na curva de calibração preparada previamente no equipamento, determinando o resultado final do teor de enxofre.



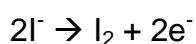
**Figura 24:** Análise de teor de enxofre. (a) equipamento utilizado; (b) porta amostra com diesel S-1800; (c) diesel S-500; (d) diesel S-10.

Uma das vantagens da adição do biodiesel no diesel é no que se refere às reduções das emissões de enxofre, uma vez que o biodiesel não tem enxofre, a blenda formada com o diesel tem redução no teor de enxofre, reduzindo assim, o investimento em unidades de tratamento nas refinarias.<sup>49</sup>

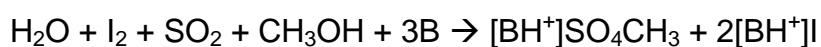
#### (d) Água

A presença de água no diesel prejudica sua combustão e sua presença nos tanques promove aumento na formação de borras e produtos de oxidação. A presença do biodiesel no diesel agrava mais ainda o problema, uma vez que o biodiesel é mais higroscópico que o combustível fóssil, aumentando, assim, a higroscopicidade da blenda B5. Além disso, o biodiesel pode ser hidrolisado pela água, formando ácidos graxos e aumentando a acidez do combustível.<sup>50</sup>

A determinação da quantidade de água pode ser feita através do método coulométrico de Karl Fisher, sendo o método adotado nas resoluções da ANP 65 de 2011 e 14 de 2012 o ASTM D-6304. A titulação de Karl Fisher é um método de titulação coulométrica.<sup>51</sup> Neste método tem-se a formação de iodo no catodo, como mostra a reação:



A quantidade de água é determinada pela reação da água com iodo e dióxido de enxofre na presença de uma base (B, geralmente uma amina) e álcool, segundo a reação abaixo:



Enquanto houver água na célula de titulação o iodo será consumido. Quando toda a água reagir, aparecerá excesso de iodo no anodo, que será detectado pelo eletrodo

de platina e sua produção será interrompida. Pode ser verificado na reação acima, que o  $I_2$  e  $H_2O$  reagem entre si na proporção de 1:1.<sup>51</sup>

De acordo com a Lei de Faraday, a quantidade de iodo produzida é proporcional à corrente gerada. Desta maneira, um mol de água (18 g) é equivalente a  $2 \times 96500$  C, ou 10,72 C/mg de  $H_2O$ . O total de umidade pode então ser determinado pela medição do consumo total de eletricidade.<sup>51</sup>

## 2.9- Degradação do biodiesel via oxidação

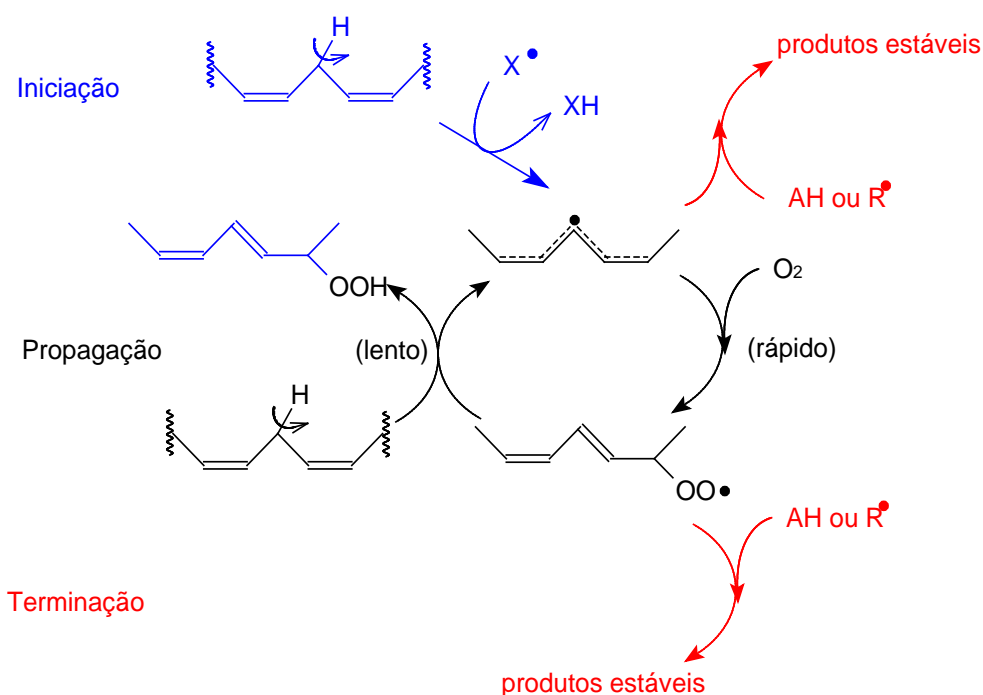
Uma degradação que ocorre com óleos e gorduras e seus derivados, como o biodiesel, é a hidrolítica. Este processo, que ocorre através da enzima lipase ou através do efeito de temperatura e umidade, leva a formação de ácidos graxos.

Outra forma de degradação de óleos e gorduras é a oxidação, que ocorre devido a presença de grupos olefínicos presentes nas cadeias graxas que servem de sítios ativos para diversas reações químicas. Desta forma, quanto maior o número de duplas ligações, maior é a reatividade da olefina, Isso pode ser um ponto favorável, se o objetivo é, por exemplo, realizar a polimerização dos óleos e gorduras. Por outro lado, a presença de duplas ligações torna a molécula mais suscetível à oxidação, reduzindo, assim, o tempo que o produto pode ficar estocado sem modificar apreciavelmente suas propriedades. Na degradação oxidativa, ocorre a reação das insaturações com o oxigênio formando peróxidos e hidroperóxidos, os quais reagem para formar diversos produtos oxigenados.<sup>52</sup> Um dos maiores problemas relacionados aos óleos, no que diz respeito a estabilidade oxidativa, é que sua oxidação leva a um aumento da acidez e à formação de ranço, gerando cheiro e sabor ruim, além de alteração na cor.<sup>53</sup>

Um desses possíveis processos oxidativos é a autooxidação de óleos e gorduras, cujo mecanismo é mostrado na Figura 25. Este mecanismo é realizado em três etapas.<sup>54,55</sup>

1. Iniciação: Um hidrogênio do carbono alílico é retirado por um agente iniciador, que pode ser o oxigênio singleto, na presença de luz ou calor formando radicais livres estabilizados por ressonância, como mostrado em azul na Figura 25. No caso de duas duplas ligações, como no caso do ácido linolêico na estrutura de ressonância formada, existem duas formas canônicas. Ao se aumentar o número de duplas ligações, as formas canônicas aumentam, aumentando a estabilidade do radical formado;

2. Propagação: Os radicais livres reagem com o oxigênio atmosférico formando peróxidos e hidroperóxidos, conforme mostrado em preto na Figura 25. A reação é propagada pelos radicais livres;
3. Terminação: Dois radicais livres se combinam formando produtos estáveis que podem ser vários produtos, dentre eles: (i) cadeias de alto peso molecular, como polímeros; ou (ii) produtos oxigenados, tais como aldeídos, cetonas, e ácidos, como ácidos carboxílicos e acético, conforme mostrado em vermelho na Figura 25.



**Figura 25:** Etapas do processo de autoxidação (adaptado de 54).

Na reação de autoxidação dos óleos e gorduras, o que confere reatividade suficiente para o oxigênio agir como agente iniciador, é a formação do estado singleto. Na formação do estado singleto, durante um curto período de tempo, um dos elétrons desemparelhados presentes no orbital  $2p\pi^*$  sofre inversão de spin, emparelhando-se, formando o chamado estado singleto, que é  $23 \text{ cal.mol}^{-1}$  mais instável que o oxigênio tripleto. Essa instabilidade confere à molécula de oxigênio reatividade suficiente para promover a reação de oxidação dos óleos e gorduras.<sup>52</sup>

Note que durante os processos de oxidação são formados tanto materiais com alto peso molecular, no caso de sucessivas terminações por combinações de radicais, ou compostos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e ésteres.

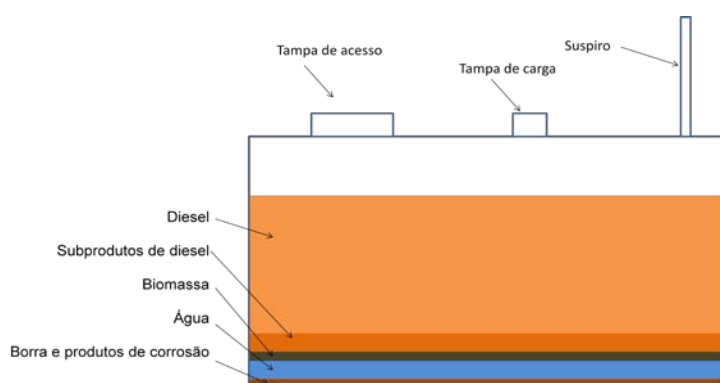


Estes produtos da oxidação tanto por apresentarem alto peso quanto pela sua alta polaridade acabam precipitando, levando a formação de borras.

Como já discutido, no Brasil cerca de 80 % do biodiesel comercializado advém do óleo de soja. No biodiesel de soja, 88 % de suas cadeias graxas são insaturadas,<sup>56</sup> sendo 50 % das cadeias duplamente insaturadas, o que confere ao biodiesel comercializado hoje no país, um alto grau de olefinas, o que torna o combustível altamente suscetível a oxidação.<sup>57</sup>

Após o início da adição do biodiesel no diesel, os problemas relacionados à formação de borras aumentaram. Segundo relatos dos representantes de postos de combustíveis, itens do sistema de armazenamento e bombeamento são trocados a cada 15 dias, sendo que antes da implantação do biodiesel eram trocados uma vez por mês.<sup>58</sup> Considerando que o combustível atende às especificações na origem, a formação dessas borras deve ocorrer durante o seu transporte e armazenagem. Deve-se destacar que, até chegar ao consumidor final, o combustível é transportado por longas distâncias, ficando sujeito a condições que aceleram diversos possíveis processos degradativos, como a exposição a altas temperaturas e agitação na presença de oxigênio e água, os quais podem resultar tanto em processos químicos quanto biológicos de degradação.

Uma imagem que demonstra a composição do interior de um tanque de diesel é mostrado na Figura 26. A água adsorvida pelo combustível por densidade fica no fundo e há uma interface entre a água e o diesel que é composta de microorganismos que catalisam a reação de oxidação do biodiesel.



**Figura 26:** Esquema de um tanque de diesel de um posto de combustível (adaptado de 59).

Para diminuir os efeitos de oxidação, alguns fatores devem ser evitados para que se mantenham as propriedades físicas e químicas do combustível. Esses fatores são

incidência de luz e efeitos de temperatura, que são os responsáveis pela formação de radicais livres. Para isso, deve-se evitar a presença de traços de metais e o contato com oxigênio.

Outra forma de melhorar a estabilidade é adição de antioxidantes que podem ser naturais ou sintéticos, os quais consomem os radicais livres que se formam, reduzindo assim, os efeitos de oxidação.<sup>52</sup> No entanto, esta alternativa não se tem mostrado muito promissora, uma vez que não é muito conhecido seu comportamento com os ácidos graxos e também que sua adição não tem melhoras significativas de estabilidade, sendo necessárias adições excessivas, além de que os antioxidantes não eliminam as duplas ligações.<sup>60,61</sup>

## 2.10- Hidrogenação de combustíveis

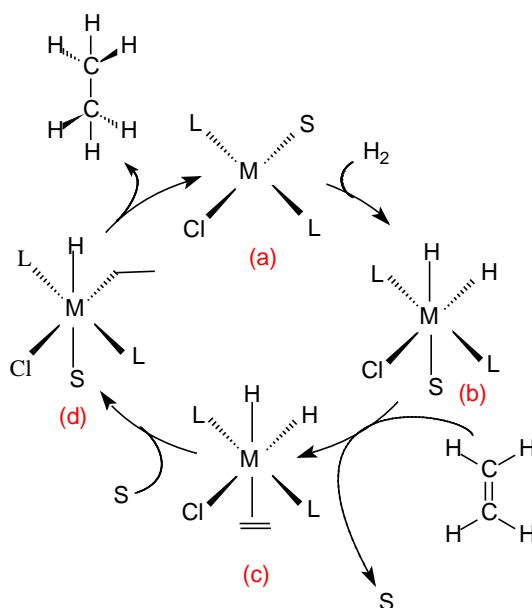
A hidrogenação tem sido uma saída promissora, por ser uma reação bastante difundida em vários processos industriais importantes como na indústria do petróleo, para retirada de duplas ligações e heteroátomos, como enxofre, nitrogênio e oxigênio. A hidrogenação também é utilizada no processo HBIO, que é a produção de hidrocarbonetos a partir de óleos e gorduras.<sup>9</sup>

Na indústria alimentícia a hidrogenação é utilizada na produção de gorduras a partir de óleos e para aumentar o prazo de validade dos alimentos. A gordura hidrogenada pode ser totalmente hidrogenada, como na usada em confeitarias para a confecção de bolos e pães, ou parcialmente hidrogenada, a fim de se obter maior prazo de validade. Quando a hidrogenação é feita parcialmente, as duplas ligações remanescentes atuam no sentido de impedir alterações muito pronunciadas nas propriedades a frio.<sup>62</sup>

Para esta reação, os catalisadores utilizados são metais do grupo VIII como Ni, Rh e Pd, suportados geralmente em carbono, sílica, alumina e zeólitas.<sup>63,64,57</sup> Nestes processos, o óleo e o catalisador são colocados em um reator que, após selado, é pressurizado com hidrogênio.<sup>66</sup>

O mecanismo da reação de hidrogenação é mostrado na Figura 27. Neste mecanismo, primeiro se tem a adição oxidativa de hidrogênio molecular ao catalisador (Figura 27b), que após a coordenação da olefina pela substituição de um ligante S (Figura 27c), tem-se a inserção de hidrogênio na dupla ligação (Figura 27d). Em seguida

o catalisador é recuperado por eliminação redutiva, estando livre para iniciar um novo ciclo.



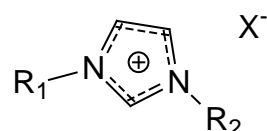
**Figura 27:** Mecanismo de hidrogenação utilizando como catalisador um composto de metal de transição (adaptado de 62).

No biodiesel os óleos insaturados podem polimerizar antes ou durante a queima, podendo se fixar na câmara de combustão ou passar para o carter acumulando-se. Por isso, é bem interessante que o biodiesel não seja rico em duplas ligações.<sup>65</sup> Na hidrogenação total do biodiesel um dos problemas se refere à alteração das propriedades a frio, uma vez que quanto maior o nível de saturação, maior é o ponto de fusão.<sup>60</sup> Alta temperatura de fusão gera alteração em propriedades físicas do biodiesel, como um aumento no ponto de entupimento a frio. Uma saída para resolver tal problema, é a hidrogenação parcial do biodiesel. Para isso, uma forma de aumentar a seletividade para o produto parcialmente hidrogenado é a utilização de solventes, como por exemplo, os Líquidos Iônicos (LI's).<sup>66</sup>

## 2.11- Líquidos iônicos

Líquidos iônicos são materiais iônicos que se encontram no estado líquido a temperatura ambiente. Os primeiros LI's foram preparados a base de  $AlCl_3$ , que, devido a sua alta reatividade relacionada à acidez de Lewis, tem uso limitado.<sup>67</sup> Esses LI's eram utilizados em baterias e eletroquímica.<sup>68</sup>

Na década de 1990 foram preparados os LI's como o tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>) e o hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF<sub>6</sub>). A forma simplificada destes LI's é mostrado na Figura 28. A escolha do ânion e do substituinte alquila interfere diretamente em suas propriedades físicas, favorecendo a capacidade de ajuste do LI para o uso.<sup>69</sup>



**Figura 28:** Líquido iônico 1,3-dialquilimidazólio, onde o ânion X<sup>-</sup> pode ser PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, dentre outros, e os grupos R são cadeias carbônicas.

As vantagens dos LI's são: (i) alto ponto de fusão e baixa pressão de vapor; (ii) não são inflamáveis; (iii) estabilidade térmica e química, podendo ser utilizados em processos catalíticos; (iv) alta polaridade, sendo de fundamental importância na catálise bifásica; e (v) Os LI's não são facilmente biodegradados, e são reutilizáveis.<sup>70</sup>

Os LI's podem ser utilizados na hidrogenação bifásica, onde são conhecidos por melhorar a seletividade, evitando a formação do produto totalmente saturado, e estabilizando espécies químicas com cargas, como é o caso dos intermediários reacionais, o que melhora a atividade. O uso do LI também promove a recuperação do catalisador, podendo ser utilizado em vários ciclos.<sup>66</sup>

# **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3- Materiais e Métodos**

#### **3.1- Reagentes**

Para a preparação do biodiesel os reagentes utilizados foram: Óleo Refinado de Soja da marca Soya, hidróxido de potássio (KOH), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), Metanol e etanol da marca VETEC Química Fina LTDA. O Óleo Diesel foi cedido pela empresa COPAPE sediada em Guarulhos- SP.

Para as análises cromatográficas foram utilizados os solventes grau UV-espectroscópico: acetonitrila, álcool isopropílico, hexano e metanol da marca VETEC. Para a análise de infravermelho foi utilizado ciclohexano P.A. também da marca VETEC.

O gás utilizado na análise cromatográfica foi hélio grau analítico e para as reações de hidrogenação foi utilizado hidrogênio grau técnico, ambos da White Martins. Para a preparação do LI foram utilizados *N*-metilimidazol, trifluorometanosulfonilimidato de lítio, clorobutano, acetona, alumina básica e celite. Os reagentes foram adquiridos de marcas comerciais como VETEC, Merk, Aldrich, Synth e Acros.

No teste de estabilidade oxidativa o solvente TAM (tolueno, acetona e metanol: 1:1:1) foi preparado no próprio laboratório. A membrana de celulose utilizada na filtração é da marca Millipore de 0,8  $\mu m$ .

#### **3.2- Preparação das amostras de biodiesel**

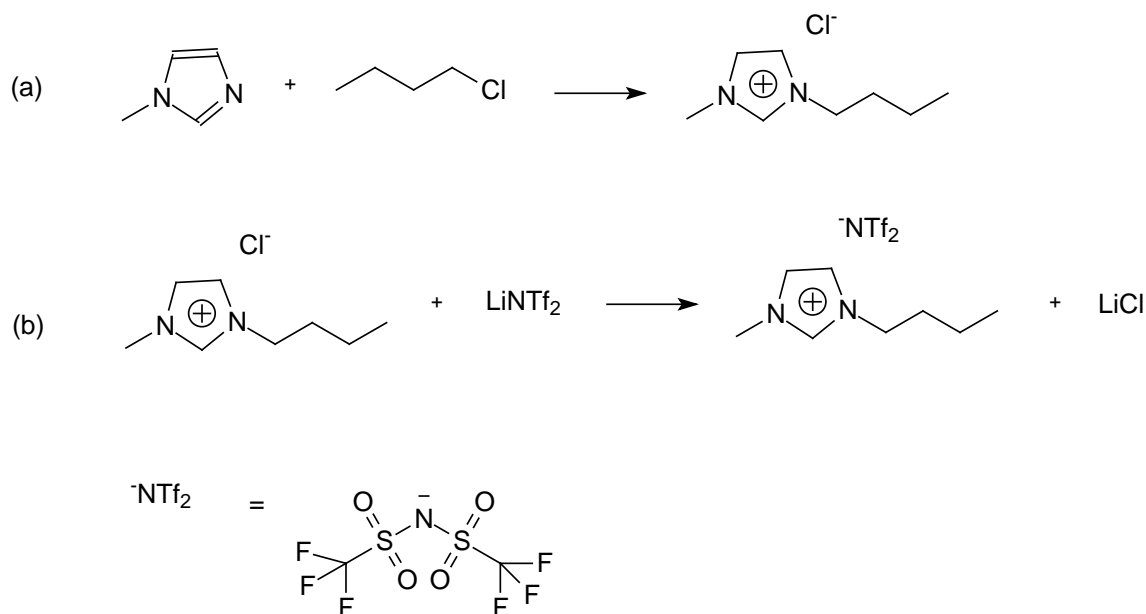
A preparação do biodiesel de soja foi realizado como descrito na literatura.<sup>71</sup> Inicialmente foi realizada a diluição de hidróxido de potássio (KOH) em álcool (metanol ou etanol) sob agitação magnética constante. À mistura obtida foi adicionado o óleo vegetal (de soja ou de mamona) em um balão de fundo redondo, e, então, o sistema foi mantido sob agitação contínua por 2 h. Com o auxílio de um funil de decantação, a mistura foi separada em duas fases: a parte inferior é glicerina, e a superior é composta por uma mistura de compostos derivados de ácidos graxos. A etapa seguinte foi a lavagem da fase superior, em funil de separação, com solução aquosa de ácido fosfórico 5 % (3 vezes) e com água destilada (3 vezes), para a retirada de subprodutos como sais inorgânicos. O produto obtido foi submetido a nova reação até obtenção de um teor de ésteres metílicos ou etílicos superior a 96,5 %, quando passa a ser considerado como biodiesel, conforme a resolução 14 de 2012 da ANP. A composição

da mistura foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), conforme método descrito na literatura.<sup>72</sup>

### 3.3- Preparação do líquido iônico

A preparação do *bis*-(trifluorometilsufonil)imida de 1-*N*-butil-3-*N*-metilimidazólio (BMI.NTf<sub>2</sub>) é realizada em 2 etapas. Primeiro é misturado 1,85 mol de *N*-metilimidazol e 2,5 mol de clorobutano, esta reação pode ser vista na Figura 29a. Esta mistura é mantida sob agitação constante na temperatura de 80 °C durante 48 h em um sistema de balão com condensador. O produto obtido foi passado em rotaevaporador para retirada do excesso de clorobutano, sendo posteriormente o produto diluído em acetato de etila. Neste momento, são formados cristais que são recristalizados várias vezes em acetona. A recristalização é feita para eliminar impurezas no produto formado (cloreto de 1-*N*-butil-3-*N*-metilimidazol).<sup>73</sup>

Em seguida é solubilizado 1,74 mol de trifluorometanosulfonilimidato de lítio (LiNTf<sub>2</sub>) em água, depois é adicionado 1,65 mol de cloreto de 1-*N*-butil-3-*N*-metilimidazol (BMI.Cl) e mantido sob agitação durante 1 h, o produto desta reação pode ser visto na Figura 29b. Por decantação ocorre separação em duas fases, a fase superior é o líquido iônico e a inferior (aquosa) é extraído 3 vezes com diclorometano, para a retirada do LI remanescente. Após a extração os produtos são misturados, filtrados em coluna contendo alumina básica e celite sendo seco sob pressão reduzida. O produto final é o líquido iônico BMI.NTf<sub>2</sub> que é um líquido incolor e viscoso.



**Figura 29:** Etapas da síntese do líquido iônico BMI.NTf<sub>2</sub>.

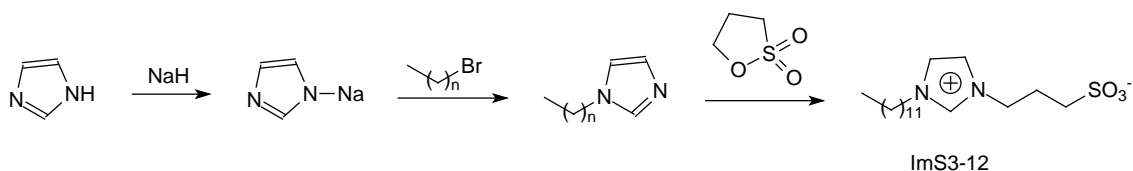
### 3.4- Catalisador

O catalisador utilizado nas reações de hidrogenação foi preparado pelo aluno de doutorado Bruno S. Souza do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, sendo o Dr. Faruk Nome o responsável pelo laboratório.

Para preparar o catalisador, a primeira etapa é a síntese do estabilizante zwitterionico 3-(1-dodecil-3-imidazolio)propanosulfonato (ImS3-12).<sup>74</sup> Nesta síntese é adicionado a 0,24 mol de hidreto de sódio a 0,24 mol de imidazol solubilizado em 100 mL 1,4-dioxano. Esta mistura é mantida sob agitação durante 2 h a 90 °C. Ao final da reação é adicionado ao produto formado (imidazolato de sódio) brometo de dodecil sendo mantida a mistura reagindo por 48 h a 90 °C. Ao final da reação o produto é isolado evaporando-se o 1,4-dioxano. Posteriormente o conteúdo obtido é solubilizado em acetato de etila e lavado 4 vezes com água para retirar os produtos que não reagiram, sendo posteriormente evaporado o acetato de etila e o produto destilado, obtendo-se o alquil imidazol com rendimento médio de 90 %.

Então, o produto obtido é adicionado a uma solução contendo 0,074 mol de propanosulfona solubilizada em acetona a 0 °C. Após 5 dias verifica-se a ocorrência de um precipitado que é filtrado e lavado com acetona obtendo rendimento nesta etapa de 85 %. As etapas desta reação são exemplificadas na Figura 30.





**Figura 30:** Etapas da síntese do surfactante ImS3-12.

A seguir, o surfactante zwitterionico ImS3-12 foi usado para estabilizar nanopartículas de Paládio. Nesta parte, foi solubilizado em água 0,01 mol do ImS3-12, 0,08 mol de NaCl e 3 mmol de  $K_2PdCl_4$ . Após a solubilização foi adicionado  $NaBH_4$  para a redução do  $Pd^{2+}$  para  $Pd^0$ . O produto formado é uma solução homogênea de coloração cinza contendo as nanopartículas de paládio estabilizadas com ImS3-12.

Para tornar o catalisador heterogêneo, foi adicionado na solução anterior 1,27 g de  $Al_2O_3$  básica (12 mmol) para cada 135 mmol das nanopartículas formadas anteriormente. Essa mistura foi mantida sob agitação por 7 dias. Após este período, a solução foi centrifugada e o material de cor cinza foi seco e será chamado de Pd/ImS3-12@ $Al_2O_3$ . Análise de ICP-OES determinou um teor de 0,57 % de Pd no sólido final.

### 3.5- Reações de hidrogenação

As reações de hidrogenação do biodiesel foram realizadas em reator de aço com parede interna de vidro. O reator contém dedo frio para entrada de termopar, válvula de entrada e saída de reagentes e manômetro.

Nas reações de hidrogenação o catalisador é pesado em balança analítica e imediatamente adicionado ao reator, que foi imediatamente fechado. Pela válvula de adição de reagentes, foi adicionado sob atmosfera de  $N_2$  1 mL do LI BMI.NTf<sub>2</sub> previamente seco sob pressão reduzida para a retirada de umidade. A mistura é agitada por 10 min para suspender o catalisador no LI. Em seguida, ainda sob atmosfera de  $N_2$ , são adicionados 6 mL de biodiesel, sendo imediatamente pressurizado o sistema com  $H_2$ .

A reação começa com o início da agitação, que ocorre quando o reator atinge a temperatura da reação. Após o tempo de reação desejado, o reator é despressurizado e a fase iônica e orgânica separadas para análises. No caso do estudo cinético, o reator é despressurizado, e em atmosfera de  $N_2$ , uma pequena alíquota é retirada para análise, sendo posteriormente o reator pressurizado novamente com  $H_2$  seguindo a reação. Já para o reciclo do catalisador, a fase orgânica é removida do reator sob atmosfera de  $N_2$

com o auxílio de uma seringa de vidro, sendo dada uma nova carga com biodiesel e pressurizado com H<sub>2</sub> iniciando novamente a reação.

### **3.6- Análises Físico-Químicas**

As análises físico-químicas realizadas foram baseadas em normas descritas nas resoluções da ANP em vigor: ANP N<sup>o</sup> 65 de 2011 para o diesel e ANP N<sup>o</sup> 7 de 2008 para o biodiesel. As análises são densidade, viscosidade, ponto de fulgor, água, teor de biodiesel, as quais foram realizadas, respectivamente, conforme os métodos ASTM D 4052:2009, ASTM D445-12, ASTM D93-99c, ASTM D6304-07, e EN 14078.<sup>75,76,77,78,79</sup>

O teste de estabilidade oxidativa para o diesel foi feito com base no método ASTM D 5304-06 e para o biodiesel no EN 14112.<sup>80,81</sup> No teste para o diesel, a norma descreve que a membrana utilizada deve ser de nylon, com 47 mm de diâmetro e 0,8 µm de poro. A membrana utilizada nos experimentos é de celulose com 47 mm de diâmetro e 0,8 µm de poro.

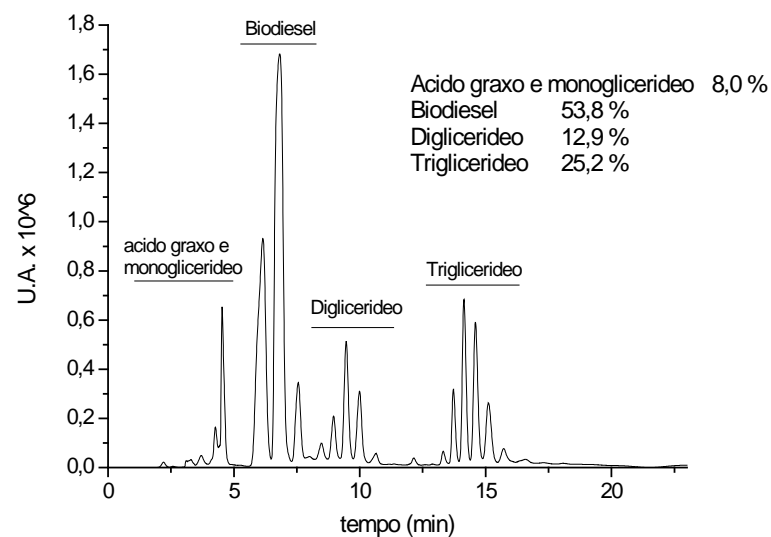
Deve-se salientar que o método ASTM D 5304-06 não deixa claro a forma como deve ser tratado o recipiente de amostra e a membrana durante o procedimento de filtragem (tópicos 10.9, 10.10 e 10.11 da norma). Ao discutir tal procedimento com outros grupos de pesquisa, verificou-se que essa análise é realizada das formas mais variadas. Neste trabalho, a metodologia adotada foi lavar a membrana com solvente de hidrocarbonetos (hexano) após a filtragem, e o recipiente de amostra é lavado com solvente TAM que é posto em um prato e evaporado. O resultado final é a variação de massa do conjunto membrana e prato.

### **3.7- Análises químicas**

#### **(a) Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)**

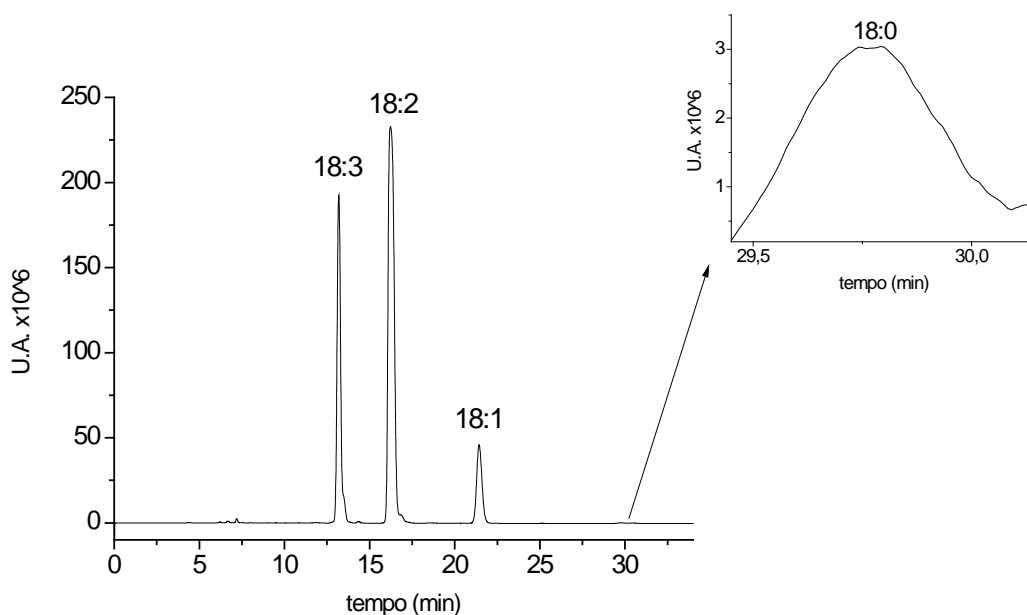
Esta técnica foi utilizada na análise dos produtos de hidrogenação e para verificar a conversão do óleo em ésteres. Para isso, a cromatografia foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu modelo CTO-20A com detector de ultravioleta (UV-Vis), sendo injetado no equipamento 10 µL com fluxo de solvente de 1 mL/min na coluna Shim-Pack VP-ODS (C18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno). A temperatura do forno foi mantida a 40 °C durante as análises. Na preparação das amostras para injeção, 25 µL de amostra e diluída em 2 mL do eluente da coluna.

Os métodos utilizados seguiram metodologia descrita na literatura,<sup>72</sup> onde no primeiro método foram utilizadas as condições acima com gradiente de solvente que consiste em 100 % de metanol e 0 % de uma mistura de isopropanol/hexano (5:4, v:v) em 0 min. A concentração da mistura isopropanol/hexano (5:4, v:v) aumenta gradativamente até 10 min quando atinge sua proporção com metanol de 50:50 (v:v), mantendo-se a mistura até 17 min, quando aumenta-se novamente o metanol para 100 % até 23 min terminando a corrida. Este método foi utilizado para a quantificação do biodiesel para que fique dentro da especificação no que diz respeito ao teor de ésteres, que segundo a legislação tem que ser superior 96,5 %. Um exemplo de cromatograma utilizando este método é apresentado na Figura 31, sendo o teor das frações da mistura dado pela razão das áreas.



**Figura 31:** Cromatograma típico de biodiesel utilizando o primeiro método.

O outro método utilizado foi para a quantificação dos ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel de soja. Com esta análise pode ser verificado o teor de hidrogenação dos ácidos graxos. Neste método o solvente carreador é acetonitrila e são utilizadas duas colunas em série com tempo de corrida de 39 min. Neste método a amostra e o solvente são pesados para posterior quantificação com utilização de curva de calibração previamente construída. Um exemplo pode ser observado na Figura 32 que mostra os ácidos graxos presentes no biodiesel de soja.



**Figura 32:** Cromatograma do biodiesel de soja.

(b) Cromatografia em fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas no modo de aquisição Monitoramento Seletivo de Íons (CG-EM-SIM)

A cromatografia gasosa foi utilizada para a determinação do teor de biodiesel no diesel através de método descrito na literatura.<sup>82</sup> As análises foram realizadas pela professora Dr. Michelle J. C. Rezende do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Para estas análises foi utilizado um cromatógrafo gasoso Agilent modelo 6890 acoplado a espectrômetro de massas Agilent modelo 5973 com ionização por impacto de elétrons a 70 eV e com analisador do tipo quadrupolo utilizando coluna DB-1 HT (J&W) 12m x 0,25 mm x 0,10 µm. O gás carreador utilizado é o hélio a 1,7 mL/min. O volume de injeção é 1,0 µL. O forno tem 3 rampas de aquecimento: a corrida começa a 80 °C, após inicia um aquecimento com taxa de 10 °C/min até 150 °C, seguida de aquecimento a 5 °C/min até 180 °C, quando aumenta-se a taxa para 25 °C/min até 300 °C, mantendo o patamar por 5 min. A temperatura do injetor foi de 290 °C e o tempo total de corrida de 22,8 min, sendo usado o modo de análise por monitoramento seletivo de íons (CG-EM-SIM).

(c) Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

A técnica de infravermelho médio foi utilizada para a determinação do teor de biodiesel no diesel, tendo como base para as análises o método EN 14078. O equipamento utilizado é um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Shimadzu modelo IR-Prestige-21, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e

absorbância de 0,1 a 308 unidades de absorbância. Conforme o método, as amostras são colocadas em célula com janelas de KBr com caminho óptico de 0,5 mm. O espectro obtido é a média de 32 varreduras tendo ciclo-hexano como referência.

(d) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nesta análise é estudado a variação da energia da amostra durante uma rampa de aquecimento em comparação com uma referência. No caso, a amostra e a referência tem aquecedores individuais sendo a potência dissipada por estes aquecedores relacionada a energias envolvidas em processos endotérmicos ou exotérmicos.<sup>83</sup> Esta análise foi utilizada na determinação da transição de fase do biodiesel hidrogenado.

Para isto, foi utilizado um DSC da marca Shimadzu, modelo DSC-60. Para esta análise o resfriamento do sistema é realizado manualmente através da adição de N<sub>2</sub> líquido em um reservatório contido no equipamento. É pesado de 2-8 mg de amostra que é selada em panela de alumínio. As amostras foram resfriadas a -50 °C sendo aquecidas até 50 °C em uma taxa de aquecimento de 1 °C/min sob atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 10 mL/min e utilizando uma panela de alumínio vazia como referência. Para a calibração do equipamento foram utilizados Índio e Zinco metálico.

(e) Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A análise de ICP foi realizada em um equipamento ICAP 6000 Series ICP Spectrometers da Thermo Scientific. Este equipamento utiliza fonte de argônio indutivamente acoplado. A amostra foi preparada pesando 0,2 g de amostra e 3,8 g de querosene.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4- Resultados e Discussão

### 4.1- Análises Físico-Químicas das blendas

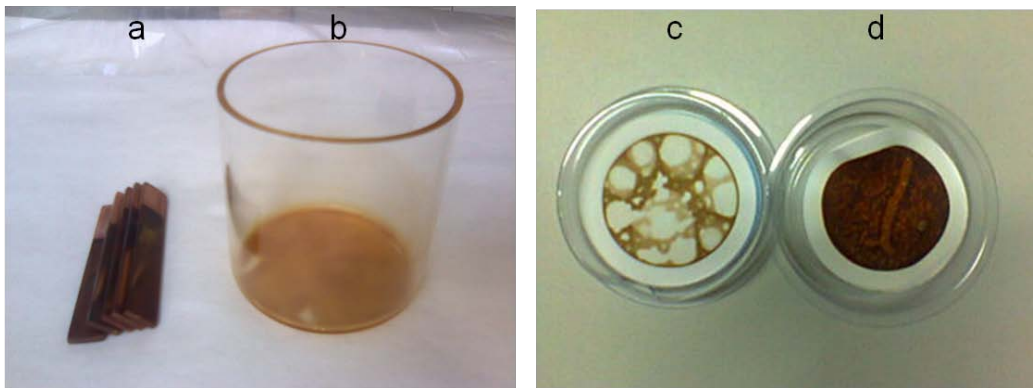
O primeiro teste físico-químico realizado foi o envelhecimento das amostras. Para o envelhecimento, foi feito uso do método utilizado na determinação da estabilidade oxidativa de diesel (ASTM D 5304-06) na presença de diferentes metais, como ferro e cobre, por estes serem componentes comuns usados na fabricação de reservatórios de diesel. No caso do cobre, são confeccionados no metal ou ligas ricas nele, a *Check Valve*, que é responsável por manter a linha de abastecimento sempre cheia, proporcionando o funcionamento adequado da bomba de abastecimento, e o Filtro de Linha, que fica na extremidade do tubo pescador para evitar a sucção de impurezas que possam estar no tanque.<sup>84,85</sup>

Na Tabela 1 estão dispostos os resultados de estabilidade oxidativa na presença dos diferentes metais. É possível verificar na tabela que a presença destes metais aumentam o teor de insolúveis de amostras e blendas de diesel/biodiesel. Os testes seguintes foram focados no cobre pelos significativos resultados no teor de materiais insolúveis formados na presença deste metal.

<b>Metal</b>	<b>B0</b> <b>(mg/100mL)</b>	<b>B5</b> <b>(mg/100 mL)</b>	<b>B100</b> <b>(mg/100 mL)</b>
-	35,3	6,0	11,2
<b>Cu(0)</b>	293,6	224,3	18,3
<b>Fe(0)</b>	90,8	187,2	12,0

**Tabela 1:** Resultados de estabilidade oxidativa.

O resultado elevado para formação de insolúveis obtido na presença de cobre já era esperado, uma vez que após abrir a reação observou-se uma nítida mudança de coloração do combustível, além de uma elevada formação de material sólido impregnado no recipiente de vidro. Tal deposição pode ser observada na Figura 33a. Além da alta deposição no copo do reator, pode ser observado na Figura 33 a membrana do sistema de filtração após a filtragem de uma amostra sem a presença de cobre (Figura 33c) e com cobre (Figura 33d).



**Figura 33:** Alguns materiais utilizados no teste de estabilidade oxidativa: (a) placa de cobre; (b) copo do reator; (c) membrana de filtração usada; (d) membrana usada na reação com a presença de cobre.

No óleo diesel utilizado no teste (S-500), 500 ppm são referentes à átomos de enxofre, os quais estão formando compostos orgânicos que podem se coordenar com o cobre, acabando por formar depósitos nas placas. Além disso, durante o processo de oxidação do biodiesel catalisado pelo cobre, são gerados cátions  $\text{Cu}^{+2}$  na mistura, que pode formar vários compostos como carboxilatos insolúveis, que pode ser um dos depósitos presentes no copo do reator e na membrana de filtração.

Na sequência foram estudadas as propriedades físico-químicas das amostras envelhecidas em comparação com as propriedades antes do envelhecimento e os resultados estão dispostos na Tabela 2. Observa-se na tabela que as propriedades físico-químicas dos produtos puros e blendas após o envelhecimento são alteradas e essa alteração ocorre por causa das diferenças nas propriedades dos produtos de oxidação gerados com o envelhecimento, chegando, em alguns casos, ao limite ou mesmo fora dele tendo em vista os valores especificados na Resolução ANP N° 65 de 2012 para o diesel e ANP N° 14 de 2012 para o biodiesel B100.



Mistura	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Densidade (Kg/m <sup>3</sup> )	Ponto de Fulgor (°C)	Estabilidade Oxidativa (mg/100 mL)
<b>Limite ANP para o diesel</b>	2,0 - 5,0	820 - 865	Mínimo 38	-
<b>Diesel</b>	2,78	847,6	47	-
<b>Diesel envelhecido</b>	3,26	856,0	42	293,6
<b>B5</b>	2,81	846,7	42	-
<b>B5 envelhecido</b>	2,98	853,8	36	224,3
<b>Limite ANP para o biodiesel</b>	3,0 - 6,0	850 - 900	Mínimo 100	-
<b>B100</b>	2,81	883,3	113	-
<b>B100 envelhecido</b>	5,40	894,2	102	18,3

**Tabela 2:** Resultados dos parâmetros físico-químicos de blends de diesel (Petrobras AS500) com biodiesel de soja.

Uma vez que o envelhecimento seguindo o método ASTM D 5304-06 submete a amostra a temperatura de 90 °C, o teste seguinte foi realizado para verificar a interferência da presença de cobre em condições ambiente ( $\pm 27$  °C) de estocagem. Para isso, foi colocado em 4 tubos de vidro com tampa o mesmo volume de biodiesel. Um fio de cobre devidamente limpo e polido foi acrescentado nos tubos, que foram acondicionados em condições ambiente. Semanalmente um tubo era aberto e suas propriedades físico-químicas analisadas. As análises realizadas e seus resultados estão dispostos na Tabela 3.

semana	Fio de Cu (Md- Ma) (mg)	Água (ppm)	Densidade (Kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Estabilidade Oxidativa (h)	ICP (ppm)
0	-	430	881,8	4,157	8,08	
1	0	729	873,2	4,187	0,35	
2	0,1	774	874,9	4,189	0,29	3,0
4	0,4	781	1139,4	4,186	0,21	5,6

**Tabela 3:** Alteração das propriedades físico química do B100 de soja na presença de Cu. Legenda: Ma- massa antes do período em contato com o biodiesel; Md- massa depois do período em contato com o biodiesel.

Pode ser verificado através dos dados dispostos na Tabela 3, que, mesmo em condições ambiente e isento de contato com ar, a presença de cobre altera as propriedades físico-químicas do biodiesel. É possível verificar através da análise de ICP que durante o tempo de armazenamento o cobre solubiliza no biodiesel. O cobre age como agente iniciador da reação de oxidação, sendo a oxidação observada pela diminuição da estabilidade química do biodiesel que pode ser visto pela redução no tempo de indução da análise de Rancimat mostrada na coluna de estabilidade oxidativa.

Ainda com base nos resultados dispostos na Tabela 3, na coluna “Fio de Cobre” é mostrado os resultados da diferença de massa do fio de cobre antes e depois do tempo em contato com o biodiesel. Nota-se que apesar da solubilização de cobre no biodiesel a massa do fio de cobre aumenta após a terceira semana, isso acontece porque ocorre depósito de produtos de oxidação na superfície metálica do fio de cobre.

Através da análise utilizando reagente Karl Fischer, verifica-se que mesmo com o frasco vedado, ocorre aumento no teor de água do biodiesel, isso ocorre por sua alta higroscopicidade. Isso é um problema grave, pois segundo os limites descritos pela ANP o teor de água no B100 não pode ser superior a 350 ppm.

Na tabela 4 é apresentado o comparativo da amostra acondicionada sem e com a presença do fio de cobre após a quarta semana. Verifica-se que na presença de cobre mesmo em condições ambiente o biodiesel sofre alteração em suas propriedades físico-químicas sendo maior a diferença na amostra que contem cobre.

Cobre	Fio de	semana	Água (ppm)	Densidade (Kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Estabilidade Oxidativa (h)	ICP (ppm)
	Cu (Md- Ma) (mg)						
Não	-	4	1247	1133,3	4,173	2,27	0,0
Sim	0,4	4	781	1139,4	4,186	0,21	5,6

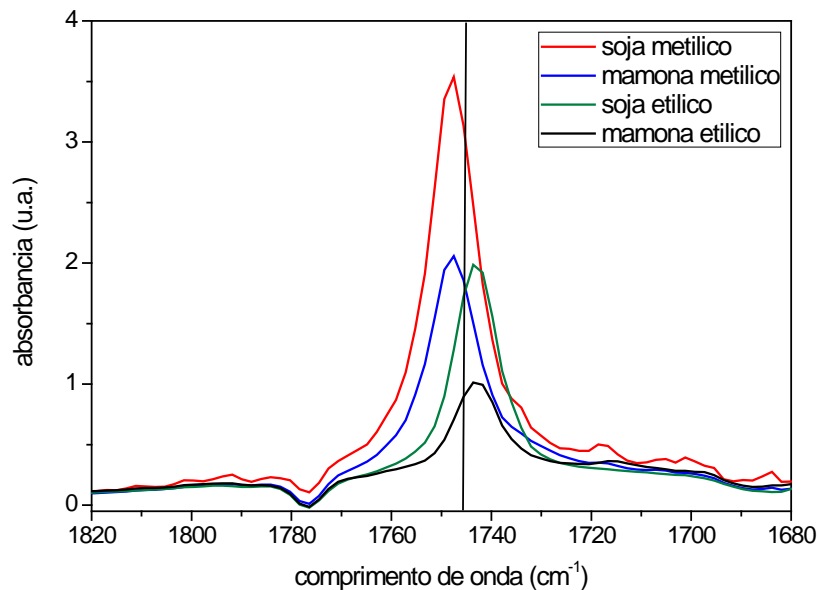
**Tabela 4:** Comparação da alteração das propriedades físico química do B100 de soja na presença e ausência de Cu após a 4 semana.

A presença de cobre no biodiesel além de alterar suas propriedades físico-químicas também diminui sua estabilidade oxidativa (teste realizado pelo Rancimat seguindo o método EN14112), como pode ser observado na Tabela 4. De fato, após a 4ª semana o biodiesel na presença de cobre tem tempo de indução menor que o biodiesel isento de cobre.

## 4.2- Análises Químicas das blendas

Neste ponto, primeiramente foi avaliado o uso da norma EN14078 para determinar teor de biodiesel no programa brasileiro de biodiesel. Para isto foi feita uma curva de calibração utilizando soluções com concentração conhecida de biodiesel em ciclo-hexano, assim como descrito no método. A rede de laboratórios participantes do PMQC realiza esta análise utilizando a mesma amostra como referência, geralmente biodiesel metílico de soja. Por este motivo, durante a execução deste trabalho, foi utilizado somente uma única curva de calibração feita com biodiesel metílico de soja para todas as análises de teor de biodiesel. A curva de calibração obtida apresenta coeficiente de correlação linear de 0,9996, o que demonstra a robustez do método.

Em seguida, foi determinado o teor de biodiesel nas blendas preparadas. Na Figura 34 é apresentado os espectros de IV com ênfase na região compreendida entre 1820 e 1680 cm<sup>-1</sup> para as blendas B5 preparadas. Nota-se no gráfico que com a mudança do álcool e matéria-prima utilizados na síntese dos ésteres, o comprimento de onda da absorção máxima é alterada, havendo ainda alteração na absorbância máxima. Isso ocorre porque com a mudança do radical metil ocorre diferença na doação de densidade eletrônica para a carboxila alterando o comprimento de onda absorvido.



**Figura 34:** Espectro de infravermelho com ênfase na região de estiramento C=O.

No caso apresentado, isto ocorre porque essa norma descreve que para a determinação do teor de biodiesel deve ser diluído um volume fixo de amostra em ciclohexano. Tornando fixo o volume, ao mudar a matéria prima utilizada na produção do biodiesel, a nova mistura terá diferente densidade da amostra anterior. Isso ocorre devido a diferente composição dos óleos, que no caso do biodiesel de mamona, este é composto de 89 % de ácido ricinoléico que altera sua densidade, alterando a massa adicionada e, conseqüentemente, alterando a absorbância durante a análise.<sup>86</sup>

Na descrição do cálculo do teor de biodiesel descrito no método EN 14078, para se calcular o teor de biodiesel, deve ser traçado uma linha base entre 1680 e 1820  $\text{cm}^{-1}$  sendo a altura a linha base até o valor máximo de absorção em 1745  $\text{cm}^{-1}$ . Com esta altura é feito uso da curva de calibração para o cálculo do teor de biodiesel. Mesmo preparando as amostras com igual concentração em volume, o resultado não será igual, o que poderia ser observado ao se utilizar blends obtidas a partir de matérias-primas idênticas a matéria-prima utilizada na confecção da curva de calibração.

Para contornar tal problema, uma proposta é a utilização de calibrações multivariadas, permitindo assim, a análise de várias regiões do espectro além da absorção em 1745  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>87</sup> Assim, o espectro do biodiesel é analisado como um todo, aumentando a robustez do método para o programa brasileiro de biodiesel.

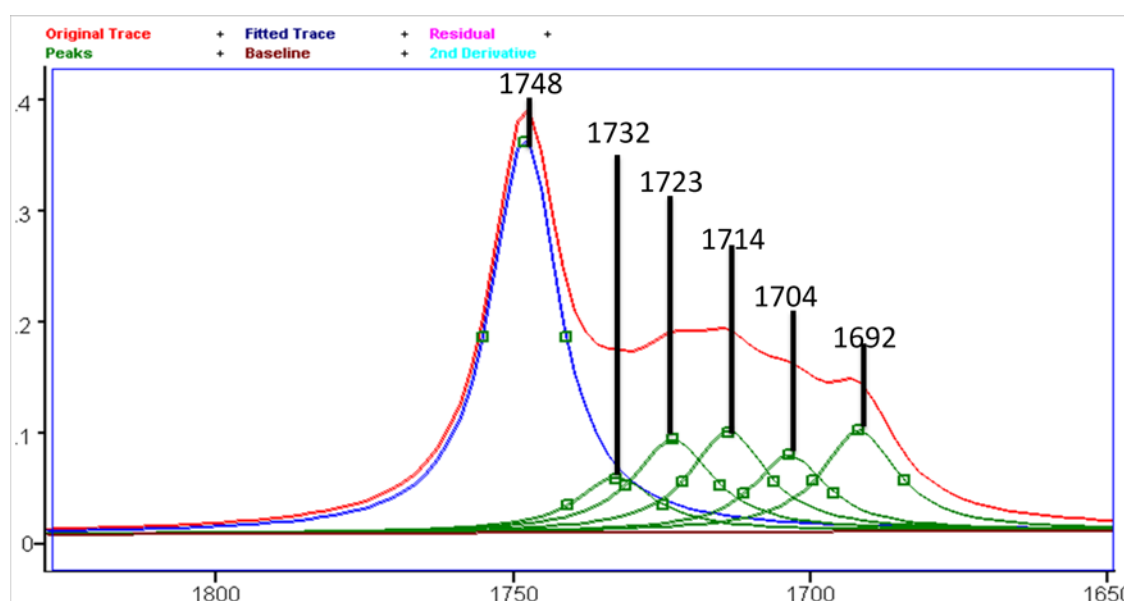
Na Tabela 5 é apresentado o teor de biodiesel obtido a partir da curva de calibração construída com biodiesel metílico de soja para os espectros mostrados na

Figura 34. Nos resultados obtidos nota-se que a variação no teor de biodiesel é superior ao percentual limite de 0,5 % descrito na resolução ANP 65 de 2011.

Biodiesel utilizado	% v/v real	% v/v calculado
biodiesel metílico de soja	5,0	4,7
biodiesel etílico de soja	5,0	2,7
biodiesel metílico de mamona	5,0	3,0
biodiesel etílico de mamona	5,0	2,2

**Tabela 5:** Teor de biodiesel calculado através do método EN 14078.

Posteriormente, uma blenda B5 de biodiesel metílico de soja envelhecida na presença de cobre teve seu teor de biodiesel calculado. O resultado obtido foi de 4,7 % antes e de 9,6 % depois do envelhecimento. Na Figura 35 é mostrado o espectro de infravermelho da blenda envelhecida. Observa-se na figura que surgem várias absorções que não ocorrem no biodiesel antes do envelhecimento.



**Figura 35:** Espectro de infravermelho da blenda B5 após o envelhecimento.

A fim de verificar as gaussianas que geraram o espectro, foi utilizado uma ferramenta de deconvolução no programa Grams AI. A deconvolução foi realizada pelo aluno de doutorado do Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC): Vianey O. Santos Jr. Para fazer a deconvolução é escolhido de forma aleatória a quantidade de picos que se espera encontrar, sendo repetido este procedimento até que a soma de todas as gaussianas gerem um espectro idêntico ao espectro original.

Os picos gerados pela deconvolução estão destacados na Figura 35 em verde. É possível observar que com o envelhecimento, são gerados vários subprodutos contendo grupos C=O. Ao realizar a deconvolução, observa-se que a absorção referente ao grupo C=O do ester do biodiesel (destacado em azul na Figura 35) diminui em relação a absorção do espectro obtido no equipamento (destacado em vermelho). Tomando a altura da absorção em azul e adicionando tal valor na curva de calibração, obtém-se como resultado 4,6 % de teor de biodiesel, que é bem próximo do valor de 4,7 % obtido antes do envelhecimento.

O aumento no teor de biodiesel está relacionado a contribuição de subprodutos de oxidação contendo grupos C=O. Para determinação dos produtos de oxidação formados, foi enviado para o laboratório da prof Dr. Michelle J. C. Rezende, no Instituto de Química da UFRJ, amostras de B5 e B100 antes e depois do envelhecimento. O resultado obtido está disposto na Tabela 6. A curva de calibração utilizada para esta quantificação apresenta  $R^2$  de 0,9847.

Amostra	Teor de biodiesel
B5 antes do envelhecimento	4,8 %
B5 depois do envelhecimento	1,9 %

**Tabela 6:** Teor de biodiesel em diesel utilizando método de quantificação por CG-EM-SIM.

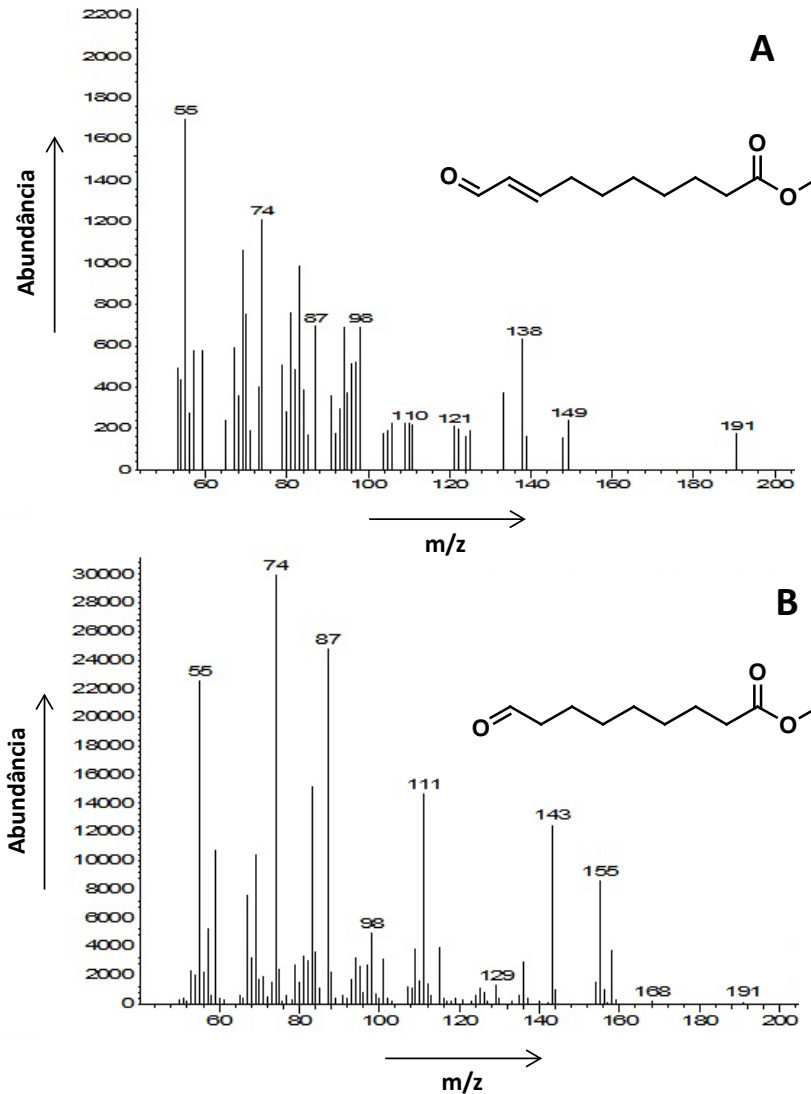
Pelo resultado obtido na análise, observa-se que o teor de biodiesel após o envelhecimento diminui ao invés de aumentar como ocorre com a determinação feita por IV. Este resultado mostra que o envelhecimento degrada os ésteres presentes na mistura, pois este método é baseado na quantificação do éster linoleato de metila através do íon  $m/z$  263. Isto explica a ocorrência de bandas de carboxila oriunda de produtos de oxidação além da absorção referente ao grupo C=O do éster que compõe o biodiesel.

Outro estudo realizado pelo grupo da UFRJ foi a análise por CG-EM da amostra de B100 antes e depois do envelhecimento. O objetivo é identificar os produtos formados pela oxidação do biodiesel. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

$t_R$ (min)	Composto	% Área do B100 <sub>antes</sub>	% Área do B100 <sub>depois</sub>
9,1	9-oxo-nonanoato de metila	ND	0,1
14,3	10-oxo-8-decenoato de metila	ND	< 0,1
19,4	Miristato de metila	0,1	0,1
23,8	Palmitoleico	0,1	0,1
24,4	Palmitato de metila	13,1	14,6
26,2	Margarato de metila	0,1	0,1
27,1	Linoleato de metila	50,5	45,4
27,2	Oleato de metila	30,2	32,2
27,5	Estearato de metila	5,3	6,0
29,1	Eicosenoato de metila	0,2	0,5
29,3	Eicosanoato de metila	0,4	0,8

**Tabela 7:** Composição da amostra de B100 antes e após o envelhecimento.

Pode ser observado nos resultados da Tabela 7 que o teor de linoleato de metila reduz em cerca de 10 % no B100 após o envelhecimento. Pode ser observado também que após o envelhecimento surgem produtos oriundos da oxidação do linoleato de metila como o 9-oxo-nonanoato de metila e o 10-oxo-8-decenoato de metila que tem seus espectros de massas apresentados a seguir.



**Figura 36:** Espectro de massas dos produtos de oxidação do biodiesel de soja. (A) 10-oxo-decanoato; (B) 9-oxo-nonanoato de metila.

A oxidação dos compostos olefínicos podem levar a formação de vários produtos de oxidação, dentre eles aldeídos. Na oxidação do oleato de metila, pode por exemplo formar mais duas carboxilas. Logo, com a oxidação do biodiesel, tem-se um aumento dos grupos C=O aumentando o número de bandas na região compreendida entre 1680 e 1820  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de infravermelho, aumentando o valor de absorção em 1745  $\text{cm}^{-1}$  que conseqüentemente, ao calcular o teor de biodiesel utilizando a curva de calibração previamente construída o resultado obtido será diferente do real.



### 4.3- Estudo da Reação de Hidrogenação do Biodiesel de Soja

Tendo em vista as altas quantidades de antioxidantes adicionadas ao biodiesel para que este atinja as especificações necessárias para sua comercialização, uma solução seria a remoção dos grupos susceptíveis a oxidação, no caso do biodiesel as duplas ligações. Pois como já discutido anteriormente, o biodiesel comercializado no país hoje é rico em duplas ligações.

Para isso, foi realizada a hidrogenação parcial do biodiesel com o objetivo de aumentar a estabilidade sem alterar suas propriedades a frio. Sendo o catalisador escolhido para as reações o sintetizado pelo aluno de doutorado Bruno S. Sousa. Estes catalisadores fazem parte de uma nova série de catalisadores que são as nanopartículas ligadas a surfactantes que foram desenvolvidas pelo próprio grupo.

Todas as reações de hidrogenação foram realizadas na razão molar biodiesel/Pd de 11321 em mol. O volume de biodiesel de soja utilizado nas reações foi de 6 mL e em todas as reações em que LI foi utilizado, foi no volume de 1 mL. No primeiro estudo realizado o objetivo é comparar a atividade deste catalisador perante o catalisador utilizado comercialmente (Pd/C 5 %). Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 8.

Entrada	Catalisador	Solvente	18:3	18:3 <i>trans</i>	18:2	18:2 <i>trans</i>	18:1	18:1 <i>trans</i>	18:0	ΣTOTAL
1	-	-	6	0	58	0	24	0	5	93
2	Pd/ImS3-12@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BMI.NTf <sub>2</sub>	0	0	1	7	26	33	18	96
3	Pd/C	BMI.NTf <sub>2</sub>	0	0	1	1	8	24	50	95
4	Pd/ImS3-12@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0	0	0	0	0	0	84	95
5	Pd/C	-	0	0	22	1	8	16	40	98

**Tabela 8:** Porcentagem dos EMAG da hidrogenação de biodiesel de soja. Condições: 80 °C; 75 bar de H<sub>2</sub>; 4 h; 6 mL de biodiesel; 1 mL de BMI.NTf<sub>2</sub>; 25 mg de catalisador. No somatório total é acrescido 11, que é a porcentagem de 16:0 presente no biodiesel de soja que permanece após a reação de hidrogenação.

Nota-se nos resultados da Tabela 8, que o catalisador Pd/ImS3-12@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta atividade superior ao Pd/C na reação sem LI (entrada 4 e 5). Na reação com a utilização de solvente, verifica-se que o catalisador Pd/ImS3-12@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta maior seletividade para o produto monoinsaturado (18:1) que o Pd/C (entrada 2 e 3). Estes resultados são ótimos, uma vez que o catalisador utilizado tem maior atividade

que o catalisador comercial e que a adição de LI aumenta a seletividade para o produto monoinsaturado.

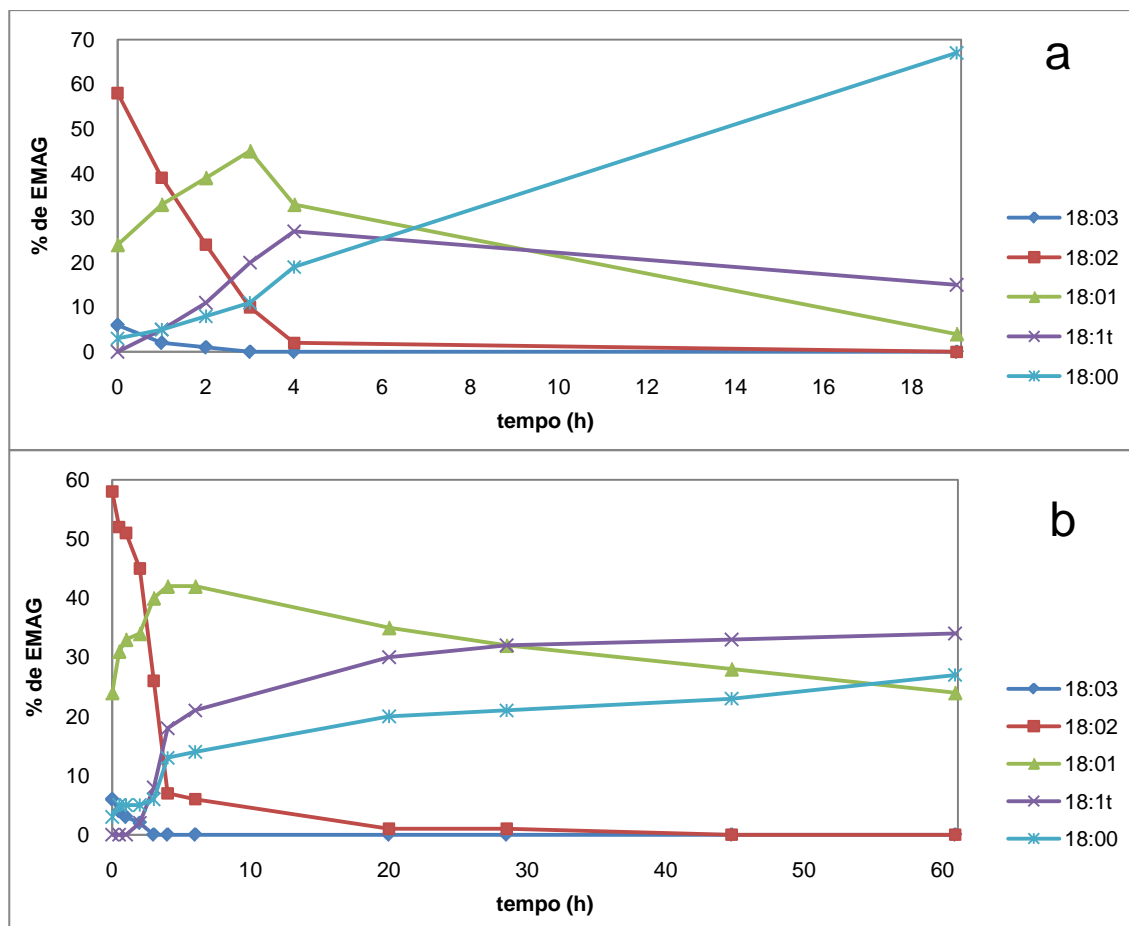
O passo seguinte foi variar as condições reacionais de temperatura e pressão de H<sub>2</sub> com o objetivo de encontrar condições em que se obtenha o maior teor de produtos parcialmente hidrogenados sem o aumento significativo do produto totalmente saturado. Os resultados estão dispostos na Tabela 9.

Entrada	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	18:3	18:3 <i>trans</i>	18:2	18:2 <i>trans</i>	18:1	18:1 <i>trans</i>	18:0
6	27	30	0	0	10	10	48	19	8
7	60	30	0	0	1	2	20	37	29
8	80	30	0	0	0	4	16	39	28
9	27	75	0	0	7	9	44	18	15
10	60	75	0	0	2	3	25	39	18
11	80	75	0	0	1	7	26	33	18
12	27	110	0	0	0	0	29	23	29
13	60	110	0	0	0	1	11	34	43
14	80	110	0	0	0	0	7	28	50

**Tabela 9:** Porcentagem dos EMAG da hidrogenação do biodiesel de soja em diferentes condições reacionais. Condições: 4 h; 25 mg do catalisador Pd/ImS3-12@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6 mL de biodiesel e 1 mL de BMI.NTf<sub>2</sub>.

Observa-se nos resultados da Tabela 9 que com o aumento da temperatura para uma pressão fixa (entrada 6, 7 e 8), a atividade aumenta, o que era esperado, uma vez que, com o aumento da temperatura aumenta o grau de agitação das moléculas, aumentando os encontros efetivos. Nota-se também nos resultados, ao se comparar as entradas 6, 9 e 12, que com o aumento da pressão ocorre diminuição da isomerização que é nitidamente observado para o 18:2, isso ocorre porque com aumento da pressão aumenta-se a disponibilidade de H<sub>2</sub> reduzindo a formação do isômero. Também nota-se que a altas pressões, com o aumento da temperatura (entrada 12, 13 e 14), tem-se redução do produto monoinsaturado *cis* e uma alta formação do produto totalmente saturado. Observa-se que maiores teores do produto monoinsaturado e menores teores do produto totalmente saturado é obtido a menores temperaturas (27 °C) e baixas e médias pressões (30 e 75 bar).

Com base nos resultados obtidos foi feito o estudo cinético da reação com e sem LI nas condições reacionais da entrada 9 da Tabela 9. Esta condição reacional foi escolhida porque nesta condição obteve-se um alto teor do produto monoinsaturado. A seguir são apresentados os gráficos referentes ao estudo cinético.



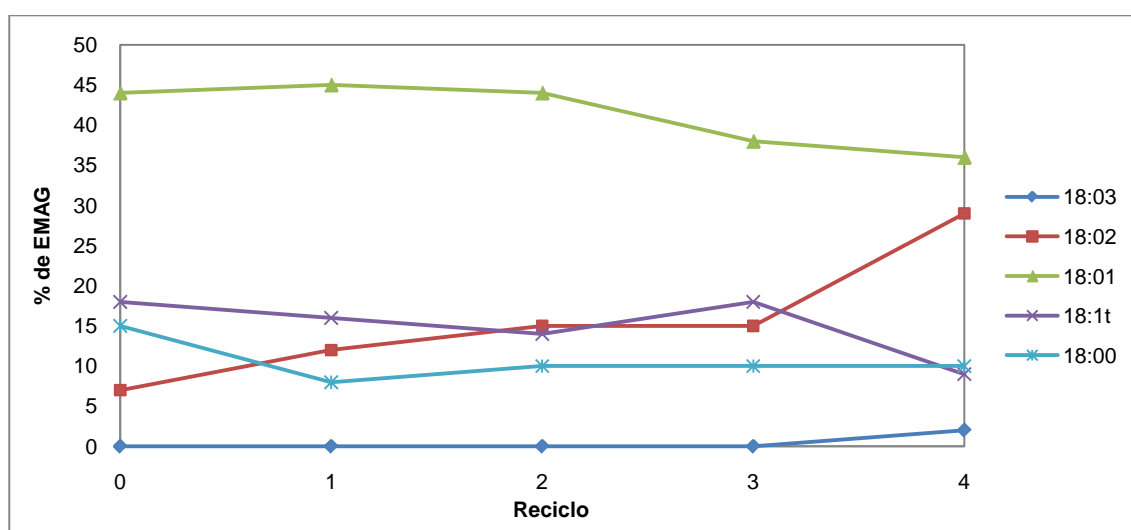
**Figura 37:** Estudo cinético da reação de hidrogenação do biodiesel de soja: (a) reação sem líquido iônico; (b) reação com 1 mL de BMI.NTf<sub>2</sub>. Condições: 27 °C; 75 bar de H<sub>2</sub>; 6 mL de biodiesel de soja; 25 mg do catalisador Pd/ImS3-12@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ao se estudar os gráficos da Figura 37, observa-se que na ausência de LI (Figura 37a) em pouco mais de 18 h tem-se quase todo o biodiesel convertido no produto totalmente saturado. Na Figura 37b verifica-se que na presença do LI, obtém-se como produto principal o produto monoinsaturado, que tem sua concentração máxima em 4 h, sendo, após, hidrogenado lentamente para formar o produto saturado. Este resultado mostra que a presença de LI interfere diretamente na cinética da reação, favorecendo o produto monoinsaturado como produto principal no período de tempo estudado.

Além da seletividade no produto monohidrogenado, outras vantagens são encontradas na utilização de LI como solvente nesta reação. Uma vantagem é a geração de uma reação bifásica que facilita a separação do produto do catalisador, gerando a possibilidade da reutilização do catalisador que permanece na fase iônica. Tendo isto em vista, foi feito o reciclo do catalisador. Para isto, após 4 h de reação, a

fase orgânica era retirada com o auxílio de uma seringa de vidro sob fluxo de  $N_2$  e uma nova carga de biodiesel era dada seguida de nova pressurização com  $H_2$ .

É possível observar na Figura 38, que o catalisador  $Pd/ImS3-12@Al_2O_3$  mantém a atividade sem grandes taxas de desativação ao longo dos ciclos. Somente no quarto ciclo percebe-se nitidamente um acréscimo na quantidade de 18:2 e aparece 2 % do produto 18:3 que é totalmente hidrogenado nos ciclos anteriores. Mesmo assim, o resultado obtido no quarto ciclo ainda mostra uma elevada atividade do catalisador. Isto mostra uma grande vantagem na reutilização deste catalisador, uma vez que este além de se manter ativo por vários ciclos está presente em outra fase (fase iônica) que elimina etapas posteriores de separação.

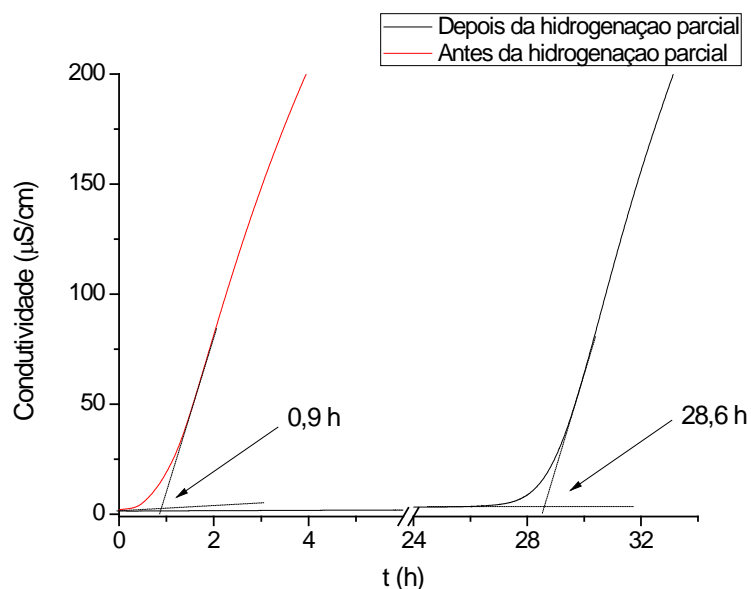


**Figura 38:** Resultado da hidrogenação do biodiesel de soja em função do ciclo. Condições: 27 °C; 75 bar de  $H_2$ ; 6 mL de biodiesel de soja; 1 mL de  $BMI.NTf_2$ ; 25 mg do catalisador  $Pd/ImS3-12@Al_2O_3$ .

Para explicar a desativação do catalisador ao longo dos ciclos, foi realizado análise de ICP da fase orgânica para que fosse verificada uma possível lixiviação do catalisador da fase iônica para a fase orgânica. Os resultados desta análise mostram que não ocorre migração do metal Pd da fase iônica para a fase orgânica indicando que não ocorre lixiviação do catalisador. A desativação pode estar ligada a alteração da superfície do catalisador que provoca a sua desativação, como adsorção física ou química de compostos que bloqueiam o sítio ativo ou a alteração textural da superfície.

#### 4.4- Análises FQ do biodiesel hidrogenado

Para que a hidrogenação parcial do biodiesel seja vantajosa, este combustível deve mostrar um aumento significativo na sua estabilidade oxidativa. A fim de que a estabilidade seja verificada, foi realizado o teste Rancimat com a reação nas condições da entrada 6. O resultado da análise está apresentado na Figura 39.

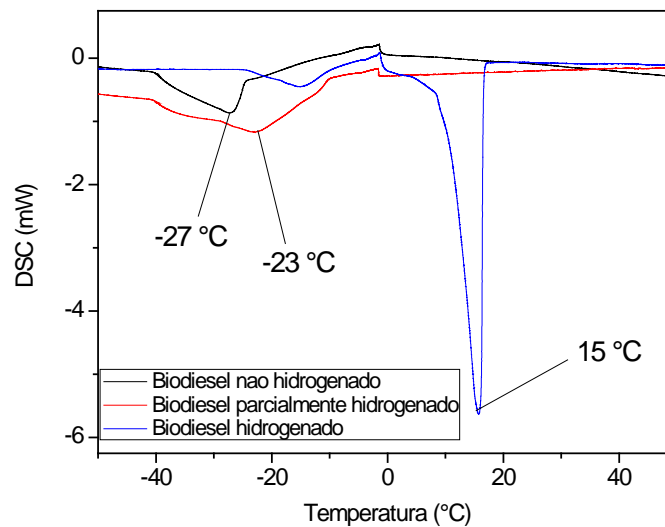


**Figura 39:** Resultado da análise de Rancimat para o biodiesel antes (entrada 1 da Tabela 9) e depois da hidrogenação parcial (entrada 6 da Tabela 9).

Para o biodiesel comercializado hoje atingir a especificação da ANP, é necessário que o biodiesel tenha tempo de indução na análise de Rancimat de no mínimo 6 h. No caso do biodiesel de soja analisado pela técnica, o tempo de indução foi de 0,9 h, o que é esperado para o biodiesel de soja sem adição que quaisquer antioxidantes. Com a hidrogenação parcial, o tempo de indução sobe para 28,6 h, o que passa e muito o tempo de indução exigido pela ANP para o biodiesel, mostrando que a hidrogenação parcial é suficiente para aumentar significativamente a estabilidade oxidativa do biodiesel. Em sua mistura com o diesel, o biodiesel tornará a mistura mais estável do que a blenda comercializada hoje, reduzindo assim os problemas relacionados com a oxidação.

Como um dos objetivos da hidrogenação parcial do biodiesel é também não alterar significativamente suas propriedades a frio, foi realizada análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) com o objetivo de determinar o ponto de fusão do

combustível parcialmente hidrogenado. Como resultado, obteve-se 3 gráficos que estão sobrepostos e apresentados na Figura 40.



**Figura 40:** Resultado de DSC para o biodiesel antes da hidrogenação, após a hidrogenação parcial e após hidrogenação total.

Como pode ser visto no gráfico da Figura 40, o ponto de fusão obtido no produto da reação da entrada 6 da Tabela 9 tem uma variação de apenas 4 °C em comparação com o biodiesel antes da hidrogenação (entrada 1 da Tabela 9), enquanto o biodiesel totalmente hidrogenado tem ponto de fusão de 15 °C. Isso mostra que com a hidrogenação parcial, o biodiesel tem um aumento drástico na sua estabilidade oxidativa sem comprometer suas propriedades a frio.

## **CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

## 5- Conclusões e Perspectivas

Quando se sai da bancada do laboratório e se aplica o produto desenvolvido em escala industrial, depara-se com outras condições que não são aquelas encontradas no laboratório. Condições de transporte por longas distâncias, variações de temperatura, manuseio diferenciado, entre outros. Com isso, a partir deste trabalho, é possível concluir que, o problema do petróleo não está resolvido com a introdução do biodiesel, pois vários problemas surgiram somente após sua implantação.

Este trabalho buscou avaliar alguns dos problemas gerados com a inserção do biodiesel no mercado brasileiro, dentre estes problemas, foi possível verificar através dos resultados obtidos que a norma EN14078 deve ser aplicada ao programa de biodiesel brasileiro com algumas ressalvas. Para analisar o teor de biodiesel no diesel deve ser verificado antes da análise o nível de oxidação da amostra, bem como as matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel analisado. Uma proposta para resolver tal problema, é a utilização de calibrações multivariadas que podem avaliar várias partes do espectro de infravermelho, podendo ser considerado vários fatores além do avaliado pela norma EN que é apenas a absorção em  $1745\text{ cm}^{-1}$ .

Um outro ponto observado, é que com o tempo os combustíveis oxidam alterando todas suas propriedades físico químicas, uma vez que os combustíveis são especificados assim que saem da base de distribuição, até que este chegue ao posto e misturado com o combustível que resta no reservatório, o combustível sofre vários tipos de exposição a diversos tipos de efeitos, como variações de temperatura, exposição ao ar, luz e etc. Com isso, dificilmente o combustível vai condizer com as especificações descritas. Uma sugestão é que o combustível seja especificado após a maturação no tanque, que é um curto período de tempo onde os mais rápidos efeitos de alteração nas propriedades ocorrem.

Para aumentar significativamente a estabilidade do biodiesel, não é necessária sua total hidrogenação. Com a utilização dos líquidos iônicos é possível hidrogenar parcialmente o biodiesel e possibilitar a fácil separação dos catalisadores. Com isso, é possível reutilizar os catalisadores, reduzindo os custos de produção e reduzindo os resíduos gerados. A hidrogenação parcial é uma saída viável para a estabilização do biodiesel, pois na indústria existe uma ampla estrutura industrial para realizar tal reação que é muito difundida na indústria de alimentos e muito importante nas etapas de purificação do petróleo.



Ainda é necessário muito estudo a respeito do biodiesel. Espera-se que este trabalho sirva como motivação para que seja dada uma maior atenção aos problemas gerados por este combustível, acreditando que sejam realizados outros estudos mais aprofundados com ênfase aos problemas existentes hoje com o intuito de transformar o biodiesel para que este realmente seja um combustível de qualidade e traga benefícios a toda a cadeia produtiva e principalmente a natureza.

## **REFERÊNCIAS**

## 6- Referências

- 1 . Acessoria. **Semana do Petróleo**. Blog da Interseal. Disponível em: <<http://interseal.com.br/blog/?p=217>>. Acesso em: 5 set. 2013.
2. TAIOLI, F. Recursos energéticos. In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M. DE; FAIRCHILD, T. R. (Orgs.). **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. p. 472-492.
3. SHAH, S. **A História do Petróleo**. Porto Alegre: L&PM Editores, 2007.
4. Alvarez, N. M. C. M. **Caracterização da Indústria Petrolífera e do Georecurso Petróleo**. 2009. 210 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geológica) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. Lisboa 1994.
5. Fortuny, M.; Ramos, A. L. D.; Dariva, C.; Egues, S. M. da S.; Santos, A. F.; Principais Aplicações das Microondas na Produção e Refino do Petróleo. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 6, p. 1553-1561, 2008.
6. Elvers, B. **Handbook of fuels: Energy Sources for Transportation**. Weinheim: WILEY-VCH, 2008.
7. Szklo, A. S.; Uller, V. C. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.
8. **Just de basics: diesel engine; freedomCAR & vehicle technologies program** ;U.S. Department of Energy • Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, 2003.
9. Z. Helwani; M.R. Othman; N. Aziz; W.J.N. Fernando; J. Kim. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, vol. 90, p. 1502-1514, 2009.
10. **Balanco Energético Nacional 2013 - Ano base 2012: Relatório Síntese**; Rio de Janeiro: EPE, 2013.
11. Kavitha V.; Radhakrishnan N.; Madhavacharyulu E.; Sailakshmi, G.; Sekaran, G.; Reddy B.S.R.; Rajkumar G. S.; Gnanamani A.; Biopolymer from microbial assisted in situ hydrolysis of triglycerides and dimerization of fatty acids. **Bioresource Technology**, Vol. 101, n. 1 p. 337-343, 2010.
12. Ramalho, H. F.; Suarez, P. A. Z.; A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Rev. Virtual Quim.** Vol. 5, n. 1, p. 2-15, 2013.
13. Demirbas A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, vol. 49, n. 1, p. 125-130, 2008.

14. Cedeno F. O.; Prieto M. M.; Espina A.; Garcia J. R. Measurements of temperature and melting heat of some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, vol. 369, n. 1-2, p. 39-50, 2001.
15. Russo D.; Dassisti M.; Lawlor V.; Olabi A.G. State of the art of biofuels from pure plant oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 16, n. 6, p. 4056-4070, 2012.
16. **O Primeiro Choque do Petróleo em 1973**. Folha on line. Disponível em: <[http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/petroleo\\_choque1.shtml](http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/petroleo_choque1.shtml)>. Acesso em: 15 ago. 2013.
17. **O Segundo Choque do Petróleo em 1979**. Folha on line. Disponível em: <[http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/petroleo\\_choque2.shtml](http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/petroleo_choque2.shtml)>. Acesso em: 15 ago. 2013.
18. Montóia, P. **Brasil: Energia múltipla**. Planeta Sustentável. Disponível em: <[http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/energia/conteudo\\_394752.shtml?func=2](http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/energia/conteudo_394752.shtml?func=2)>. Acesso em: 15 ago. 2013.
19. Cucolo, E. **Haverá o Terceiro Choque?**. Folha on line. Disponível em: <[http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/petroleo\\_choque.shtml](http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/petroleo_choque.shtml)>. Acesso em: 15 ago. 2013.
20. **Revista Processos Químicos** / SENAI. Departamento Regional de Goiás- v.1, n.2. Goiânia: SENAI/DR, 2007.
21. Knothe G.; Gerpen J. V.; Krahl J.; Ramos L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
22. **Potencial da soja na produção de biodiesel**. CI Soja. Disponível em: <<http://www.cisoja.com.br/index.php?p=artigo&idA=1>>. Acesso em: 01 jul. 2013.
23. **Boletim Mensal do Biodiesel**. Portal ANP. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=65538&m=biodiesel&t1=&t2=biodiesel&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1368284671630>>. Acesso em: 01 jul. 2013.
24. **Sobre o Programa**. Secretaria da Agricultura Familiar. Disponível em: <<http://comunidades.mda.gov.br/portal/saf/programas/biodiesel>>. Acesso em: 01 jul. 2013.
25. Yan J.; Li A.; Xu Y.; Ngo T. P. N.; Phua S.; Li Z.; Efficient production of biodiesel from waste grease: One-pot esterification and transesterification with tandem lipases **Bioresource Technology**. vol. 123, p. 332-337, 2012.
26. Gonzalez W. A. **Biodiesel e óleo vegetal in natura**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

27. Macedo C. C. S.; Abreu F. R.; Tavares A. P.; Alves M. B.; Zara L. F.; Rubim J. C.; Suarez P. A. Z. New Heterogeneous Metal-Oxides Based Catalyst for Vegetable Oil Trans-esterification. **J. Braz. Chem. Soc.** Vol. 17, n. 7, p. 1291-1296, 2006.
28. De Oliveira, E.; Quirino, R. L.; Suarez, P. A. Z.; Prado A. G. S. Heats of combustion of biofuels obtained by pyrolysis and by transesterification and of biofuel/diesel blends. **Thermochimica Acta.** Vol. 450, n. 1-2, p. 87-90, 2006.
29. Rinaldi R.; Garcia C.; Marciniuk L. L.; Rossi A. V.; Schuchardt U. Síntese de Biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Quim. Nova**, Vol. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.
30. Borges J. L. B. **Avaliação de desempenho de um motor de ciclo diesel alimentado por misturas ternárias de biocombustíveis contendo biodiesel, etanol e óleo vegetal.** 2009. 80 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina **2009**.
31. Sambar M. **Sounds + Cycles.** ExperimentalType Fall 2011. <<http://experimentaltype2011.blogspot.com.br/2011/10/sounds-cycles.html>>. Acesso em: 1 mai. 2013.
32. Andrade G. S. **Avaliação experimental da duração de combustão para diferentes combustíveis, em um motor padrão Ciclo Otto ASTM-CFR.** 2007. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
33. **Os Programas de Monitoramento de Qualidade.** Portal ANP. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=65402&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1384521580527>>. Acesso em: 12 de abr. 2013.
34. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução n. 65 de 9 de dezembro de 2011. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2011/dezembro/ranp%2065%20-%202011.xml](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/dezembro/ranp%2065%20-%202011.xml)>. Acesso em: 16 nov 2013.
35. **PMQC- Edições Anteriores.** Portal ANP. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=66452&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1372365555606>>. Acesso em: 1 mai 2013.
36. Hilsdorf J. W.; Barros N. D. de; Tassinari C. A.; Costa I. **Química Tecnológica.** São Paulo: Cengage Learnig, 2010.
37. Suzuki S.; Hori M.; Nakamura H.; Tezuka T.; Hasegawa S.; Maruta K. Study on cetane number dependence of diesel surrogates/air weak flames in a micro flow reactor with a controlled temperature profile. **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 34, n. 2, p. 3411-3417, 2013.

38 . **Glossário Operacional.** Coopetróleo. Disponível em: <<http://www.coopetroleo.com.br/pbglos.htm>>. Acesso em: 06 set. 2013.

39. Sharma B. K.; Suarez P. A. Z.; Perez J. M.; Erhan S. Z.; Oxidation and low temperature properties of biofuels obtained from pyrolysis and alcoholysis of soybean oil and their blends with petroleum diesel . **Fuel Processing Technology**. Vol. 90, n. 10, p. 1265-1271, 2009.

40. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução n. 14 de 11 de maio de 2012. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml)>. Acesso em: 16 nov. 2013.

41. Teixeira L. S. G.; Couto M. B.; Souza G. S.; Filho M. A.; Assis J. C. R.; Guimarães P. R. B.; Pontes L. A. M.; Almeida S. Q.; Teixeira J. S. R. Characterization of beef tallow biodiesel and their mixtures with soybean biodiesel and mineral diesel fuel. **Biomass and Bioenergy**. Vol. 34, n. 4, p. 438-441, 2010.

42. Lujaji F.; Kristóf L.; Bereczky A. Mbarawa M. Experimental investigation of fuel properties, engine performance, combustion and emissions of blends containing croton oil, butanol, and diesel on a CI engine. **Fuel** . Vol. 90, n. 2, p. 505-510, 2011.

43. Aleme H. G.; Barbeira P. J. S. Determination of flash point and cetane index in diesel using distillation curves and multivariate calibration. **Fuel**. Vol. 102, p. 129-134.

44. **Cromatografia.** CWS Científica. Disponível em: <<http://www.cwscientifica.com.br/blog/?p=58>>. Acesso em: 06 set. 2013.

45. McMaster, M. C. **HPLC: A Practical User's Guide**, 2nd ed., Wiley: New Jersey, 2007.

46. Skoog, West, Holler, Crouch, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, São Paulo-SP: Ed. Thomson, 2006.

47. Pieterse J. A. Z.; Eijk S. v.; Dijk H. A. J. V.; Brink R. W. V. D. On the potential of absorption and reactive adsorption for desulfurization of ultra low-sulfur commercial diesel in the liquid phase in the presence of fuel additive and bio-diesel. **Fuel Processing Technology**, Vol. 92, n. 3, p. 616-623, 2011.

48. Setiabudi A.; Makkee M.; Moulijn J. A. The role of NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases. **Applied Catalysis B: Environmental**. Vol. 50, n. 3, p. 185-194.

49. Ferrari R. A.; Oliveira V. S.; Scabi A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Quim. Nova**. Vol. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

50. Arteaga H.; Siche R.; Pagador S.; Cáceres H. Effect of transesterification temperature and time on yield and calorific value of biodiesel from refined fat of chicken. **Scientia Agropecuaria**. Vol. 1, n. 1, p. 37-46, 2010.
51. Titulador Karl Fischer de Umidade (para o método coulométrico), MKC-610 - Manual de Operação. Ver. 02. A/N 985950481.
52. Ramalho, V. C., Jorge, N. Antioxidantes Utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos. **Quím. Nova**. Vol. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.
53. Carvalho, M. S. **Hidrogenação Seletiva do Biodiesel de Soja em Sistema Bifásico Utilizando o Líquido Iônico BMI.BF<sub>4</sub>**. 2008. 71 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
54. Schneider, C. An Update on Products and Mechanisms of Lipid Peroxidation. **Mol. Nutr. Food Res**. Vol. 53, p. 315-321, 2009.
55. Dabdoub M. J.; Bronzel J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Quim. Nova**. Vol. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.
56. Froehner S.; Leithold J.; Júnior L. F. L. Transesterificação de Óleos Vegetais: Caracterização por Cromatografia em Camada Delgada e Densidade. **Quim. Nova**. Vol. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.
57. Souza, B. S. **Preparação e Atividade Catalítica de Agregados Nanoestruturados de Metais Nobres Estabilizados por Surfactantes Dipolares Iônicos Baseados no Anel Imidazol**. 2012. 138 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
58. Duarte, A. Armazenamento: problemas na mistura?. **Revista Biodieselbr**. Ano 3, Vol. 18, p. 43, ago/set 2010.
59. Cartilha: Óleo diesel, Programa Economizar, Conpet. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABH9gAD/publicacao-sobre-oleo-diesel#>>. Acesso em: 16 nov. 2013.
60. Araújo S. V.; Luna F. M. T.; Rola Jr. E. M.; Azevedo D. C. S.; Cavalcante Jr. C. L. A. Rapid Method for Evaluation of the Oxidation Stability of Castor Oil FAME: Influence of Antioxidant Type and Concentration. **Fuel Processing Technology**. Vol. 90, n. 10, p. 1272-1277, 2009.
61. Ferrari R. A.; Souza W. L. Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Biodiesel de Óleo de Girassol com Antioxidantes. **Quím. Nova**. Vol. 32, n. 1, p. 106-111, 2009.
62. Pinho, D. M. M.; Suarez, P. A. Z. A Hidrogenação de Óleos e Gorduras e suas Aplicações Industriais. **Rev. Virtual Quim**. Vol. 5, n. 1, p. 47-62, 2013.

63. Smejkal Q.; Smejkalova L.; Kubicka D. Thermodynamic balance in reaction system of total vegetable oil hydrogenation. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 146, n. 1, p. 155-160, 2009.
64. Numwong N.; Luengnaruemitchai A.; Chollacoop N.; Yoshimura Y. Effect of SiO<sub>2</sub> pore size on partial hydrogenation of rapeseed oil-derived FAMES. **Applied Catalysis A: General**. Vol. 441-442, p. 72-78, 2012.
65. Delalibera, H. C. **Utilização de Óleo de Girassol como Combustível em Unidade de Potência Monocilíndrico Ciclo Diesel**. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2009.
66. Carvalho M. S.; Lacerda R. A.; Leão J. P. B.; Scholten J. D.; Neto B. A. D.; Suarez P. A. Z. In situ generated palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquids: a versatile medium for an efficient and selective partial biodiesel hydrogenation. **Catal. Sci. Technol.** Vol. 1, p. 480-488, 2011.
67. Earle M. J.; Seddon K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. **Pure Appl. Chem.** Vol. 72, n. 7, p. 1391-1398, 2000.
68. Prado A. G. S. Química Verde, os Desafios da Química do Novo Milênio. **Quim. Nova**. Vol. 26, n. 5, p.738-744, 2003.
69. Consorti C. S.; Souza R. F.; Dupont J.; Suarez P. A. Z. Líquido Iônicos Contendo o Cátion Dialquilimidazólio: Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e Comportamento em Solução. **Quim. Nova**. Vol. 24, n. 6, p. 830-837, 2001.
70. Bourbigou H. O.; Magna L.; Morvan D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General 2010**, Vol. 373, n. 1-2, p. 1-56.
71. Oliveira J. S.; Leite P. M.; Souza L. B.; Mello V. M.; Silva E. C.; Rubim J. C.; Meneghetti S. M. P.; Suarez P. A. Z. Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**. Vol. 33, n. 3, p. 449-453, 2009.
72. Carvalho M. S.; Mendonça M. A.; Pinho D. M. M.; Resck I. S.; Suarez P. A. Z. Chromatographic Analyses of Fatty Acid Methyl Esters by HPLC-UV and GC-FID. **J. Braz. Chem. Soc.** Vol. 23, n. 4, p. 763-769, 2012.
73. Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. A Simple and Practical Method for the Preparation and Purity Determination of Halide-Free Imidazolium Ionic Liquids. **Adv. Synth. Catal.** Vol. 348, p. 243-248, 2006.



74. Tondo, D.W., Leopoldino, E.C., Souza, B.S., Micke, G.A., Costa, A.C., Fiedler, H.D., Bunton, C.A. e Nome, F. Synthesis of a New Zwitterionic Surfactant Containing an Imidazolium Ring. Evaluating the Chameleon-like Behavior of Zwitterionic Micelles. **Langmuir**. Vol. 26, n. 20, p. 15754-15760, 2010.

75. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 4052-11 - Standard Test Methods for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. West Conshohocken, 2009. 8 p.

76. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D445-03 - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). West Conshohocken, 2003. 10 p.

77. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D93-99c - Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. West Conshohocken, 1999. 15 p.

78. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D6304-07 - Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration. West Conshohocken, 2007. 6 p.

79. EUROPEAN STANDARD. EN 14078 Liquid petroleum products - Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates - Infrared spectroscopy method. European Committee for Standards (CEN), 2003. 8 p.

80. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 5304-06 - Standard Test Method for Assessing Middle Distillate Fuel Storage Stability by Oxygen Overpressure. West Conshohocken, 2006. 5 p.

81. EUROPEAN STANDARD. EN 14112 Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). European Committee for Standards (CEN), 2003. 18 p.

82. Faria, R. C. M.; Rezende M. J. C.; Rezende C. M.; Pinto A. C. Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de misturas biodiesel: diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas. **Quim. Nova**. Vol. 30, n. 8, p. 1900-1905, 2007.

83. Caracterização de polímeros; Soares B. G.; Lucas E.; Ed. e-papers, Rio de Janeiro, **2000**.

84 . **Filtro de Linha.** Zeppini. Disponível em: <<http://www.zeppini.com.br/produtosinterna.asp?id=11&i=>>>. Acesso em: 12 mai 2012.

85 . **Check Valve.** Zeppini. Disponível em: <<http://www.zeppini.com.br/prdutosinterna.asp?id=24>>>. Acesso em: 12 mai 2012.

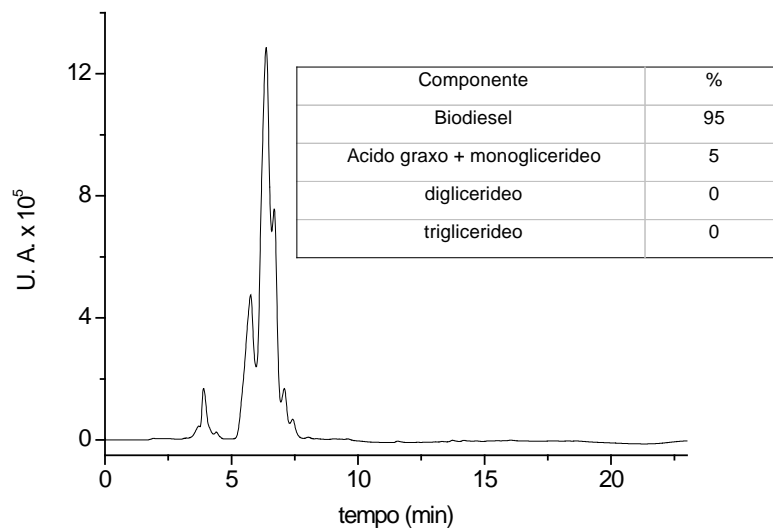
86. Berman P.; Nizri S.; Wiesman Z. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 35, n. 7, p. 2861-2866, 2011.

87. Oliveira J. S.; Montalvão R.; Daher L.; Suarez P. A. Z.; Rubim J. C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. **Talanta**. Vol. 69, n. 5, p. 1278-1284, 2006.

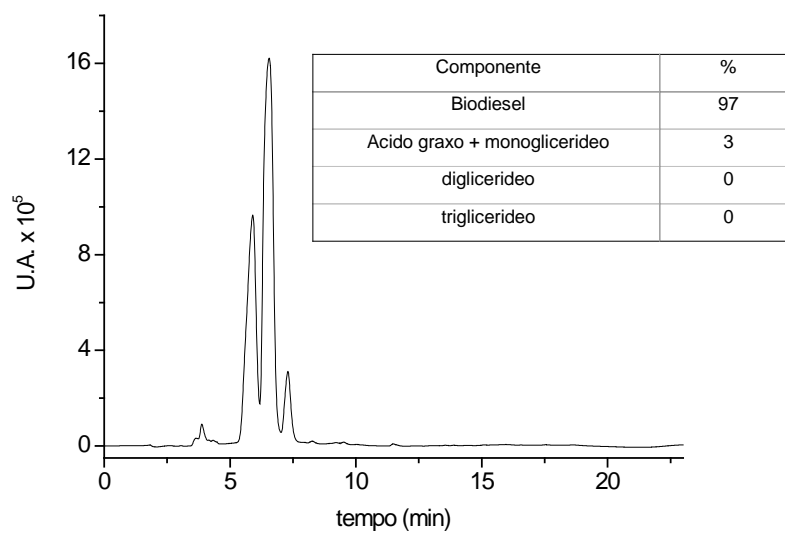
# **ANEXOS**

## 7- Anexos

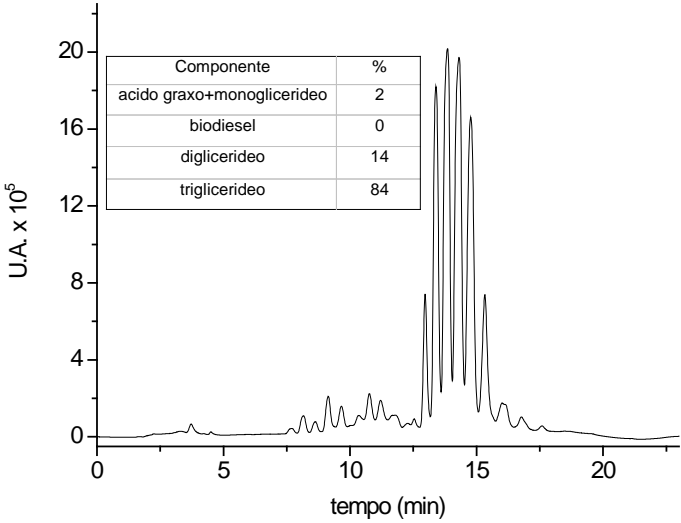
Cromatograma do biodiesel de soja metílico utilizado:



Cromatograma do biodiesel de soja etílico utilizado:



Cromatograma do óleo de soja antes da transesterificação:



F