



**Universidade de Brasília
Instituto de Química**



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RENATO SANTANA DE OLIVEIRA

**CONVERSÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA DE BIODIESEL DE SOJA
EPOXIDADO VIA REAÇÃO DE ACETOXILAÇÃO: SÍNTESE E
CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS PRODUTOS COM POTENCIAL APLICAÇÃO
COMO ADITIVOS**

Brasília/DF
Março de 2013

RENATO SANTANA DE OLIVEIRA

**CONVERSÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA DE BIODIESEL DE SOJA
EPOXIDADO VIA REAÇÃO DE ACETOXILAÇÃO: SÍNTESE E
CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS PRODUTOS COM POTENCIAL APLICAÇÃO
COMO ADITIVOS**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade de Brasília - UnB, como um dos requisitos legais para obtenção do Grau de Mestre em Química. Área de concentração: Química Orgânica. Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez.

Brasília/DF

Março de 2013

Agradecimentos

Ao professor Paulo Suarez, pela orientação física e espiritual, amizade e companheirismo.

Aos professores da química que somaram conteúdo para este resultado.

À minha família, pelas orações e apoio incondicional.

À minha rainha e mãe Maria Vilma, razão por qual me inspiro todos os dias.

Ao Fernando Rocha, pela motivação desde o início deste desafio.

Ao mestre Hugo Ramalho e Paula Marcelly, pela amizade e ajuda nos experimentos.

Aos amigos e colegas do LMC, Anderson, Amanda, Betânia, Bia, David, Ellen, Hέλvia, Henrique, Ivan, Kelly, Lyvia, Marcelo, Mateus, Maria Clara, Myagui, Peru, Sara Kollar, Vinícius, sempre disponíveis quando solicitados.

Aos sócios Arilson e Guilherme, pelo companheirismo na abertura da Macofren.

Agradeço a meus amigos, pela companhia e cumplicidade, e por me proporcionarem sorrisos e momentos de lazer.

À primeira turma de Biotecnologia da Universidade Federal de Alfenas, guerreiros que sempre serão lembrados.

À CAPES, pela bolsa que viabilizou a concretização deste trabalho.

Aos professores Fábio Moreira, Aline Oliveira e Mário Meneghetti, por aceitarem participar da banca de avaliação

Lista de Tabelas

Tabela 1. Diferenças nas propriedades a frio das matérias-primas óleos.....	11
Tabela 2. Limite máximo de temperatura conforme os estados da federação.....	12
Tabela 3. Composição do biodiesel obtido.....	31
Tabela 4. Composição de ésteres do biodiesel obtido.....	32
Tabela 5. Conversão e seletividade para a reação de acetoxilação empregando-se diferentes razões mássicas do catalisador.....	40
Tabela 6. Ensaio de diferentes temperaturas na seletividade para o produto.....	41
Tabela 7. Ensaio de diferentes proporções e a seletividade para o produto.....	42
Tabela 8. Seletividade dos catalisadores para o produto final.....	45
Tabela 9. Capacidade de outros anidridos de abertura do anel oxirano.....	46
Tabela 10. Tempos de indução para blendas biodiesel/biodiesel modificado.....	48
Tabela 11. Blendas e diferentes parâmetros analisados pela técnica de DSC.....	49
Tabela 12. Microorganismos e a média dos halos encontrados com o desvio.....	51

Lista de Figuras

Figura 1. Transesterificação de triglicerídeos.....	8
Figura 2. Disposição da água em um tanque de combustível.....	10
Figura 3. Estrutura do anel oxirânico.....	14
Figura 4. Provável mecanismo de formação do perácido fórmico.....	15
Figura 5. Mecanismo de epoxidação proposto por Bratlett.....	16
Figura 6. Mecanismo de epoxidação proposto por Shi.....	16
Figura 7. Possível ativação de epóxido por catálise ácida.....	19
Figura 8. Reação para a produção de surfactantes a partir de MOE.....	19
Figura 9. Reação de abertura do anel oxirânico para a produção de biolubrificantes.....	20
Figura 10. Reação de abertura do anel oxirânico com anidridos.....	21
Figura 11. Cromatograma da amostra de biodiesel de soja.....	31
Figura 12. 1H-RMN do biodiesel de soja.....	32
Figura 13. 1H-RMN do epóxido de biodiesel de soja.....	33
Figura 14. Espectro de IV do biodiesel de soja.....	34
Figura 15. Espectro de IV do biodiesel e do produto de sua epoxidação.....	34
Figura 16. TPD-NH ₃ e a predominância de sítios ácidos fortes.....	35
Figura 17. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso (N ₂) na alumina dopada com óxido de estanho.....	37
Figura 18. Etapas da reação de acetoxilação com anidrido acético.....	37
Figura 19. IV evidenciando a formação do produto e as fases reacionais.....	39
Figura 20. 1H-RMN do diacetóxido de biodiesel de soja.....	39
Figura 21. 1H-COSY do diacetóxido de biodiesel de soja.....	40
Figura 22. IV dos produtos da reação do epóxido de biodiesel e anidrido acético, na presença de catalisador de óxido de estanho dopado em alumina, em diferentes temperaturas, em 10 h	

de reação, e proporção biodiesel epoxidado:anidrido de 1:2 (m/m).....	42
Figura 23. IV dos produtos da reação do epóxido de biodiesel e anidrido acético, na presença de catalisador de alumina dopada com óxido de estanho, em diferentes razões mássicas de biodiesel epoxidado:anidrido acético, em 10 h de reação.....	43
Figura 24. IV dos produtos da reação do epóxido de biodiesel e anidrido acético, em alíquotas retiradas de hora em hora, num intervalo de 8 h de reação.....	44
Figura 25. Reciclo do catalisador $(Al_2O_3)_8(SnO)_2$	45
Figura 26. Estrutura de outros anidridos estudados.....	46
Figura 27. Produto formado da reação do epóxido de biodiesel com anidrido maleico..	47
Figura 28. Proposta mecanística envolvendo a coordenação do oxigênio do anel oxirano em um sítio ácido de Lewis.....	48
Figura 29. Capacidade anti-congelante das blendas de biodiesel/diesel baseadas no parâmetro onset.....	50
Figura 30. Viscosidade cinemática das blendas de biodiesel/diesel.....	51

Resumo

Em meio aos fatos que provam que o biodiesel é o combustível do futuro, como representar uma alternativa ao esgotamento energético de fontes fósseis, sabe-se também dos problemas que o mesmo vem trazendo: aumento de biofilme em tanques de diesel; rendimentos insatisfatórios em ambientes de baixa temperatura, entre outros. Sendo assim, objetivou-se neste trabalho a modificação estrutural do biodiesel de soja via reação intermediária de epoxidação e subsequente acetoxilação com anidrido acético, via conversão catalítica heterogênea, sendo o catalisador-com características de ácido de Lewis- de Estanho suportado em alumina para a obtenção de novos materiais, aditivos de combustíveis e lubrificantes, com propriedades físico-químicas e estabilidade oxidativa melhoradas. Foram testadas diferentes condições reacionais de temperatura, razão de catalisador e substratos, diferentes anidridos, diferentes catalisadores, e reciclo. A estrutura do produto foi confirmada por Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear. Os resultados obtidos mostram rendimentos de até 98 % do produto desejado 1,2-diacetoxido de biodiesel, em até 10 h de reação, 15 % de catalisador, com reciclo de até 4 vezes sem perda de atividade. Também foram realizados ensaios de estabilidade oxidativa, análise térmica diferencial e testes de atividade biocida, os quais indicam razoável capacidade biocida e aumento da estabilidade à oxidação, não apresentando diminuição no ponto de congelamento, como esperado.

Abstract

Amid the facts which prove that biodiesel is the fuel of the future, as the same represents an alternative to the depletion of fossil energy, we also know the problems that it has brought: increased biofilm in tanks of diesel; unsatisfactory results in low temperature environments, among others. Hence, the aim of this work is the structural modification of soybean biodiesel, first in an intermediate reaction via epoxidation and subsequent acetoxylation with acetic anhydride, via heterogeneous catalytic conversion, being the catalyst with characteristics of Lewis acid, Tin supported on alumina for obtaining new materials, fuel additives and lubricants, with physicochemical properties and improved oxidative stability. We've tested different reaction conditions of temperature, ratio of catalyst and substrate, different anhydrides, different catalysts and recycle. The product structure was confirmed by infrared and nuclear magnetic resonance. The results show yields of up to 98% of the desired product 1,2-diacetoxide biodiesel up to 10 hours of reaction, 15% catalyst, with recycle of up to four times. Another assays were performed, like oxidative stability, differential thermal analysis and biocide activity tests, which indicate plausible biocide capacity and increased oxidation stability, and showing no decrease in the freezing point, as expected.

Índice

Lista de Tabelas	iv
Lista de Figuras	v
INTRODUÇÃO GERAL	
1. Introdução.....	2
OBJETIVOS	
2. Objetivos.....	5
REFERENCIAL TEÓRICO	
3.1. Materiais e Combustíveis de Fontes Renováveis.....	7
3.1.1. Biodiesel e a transesterificação.....	7
3.1.2. Os problemas.....	9
3.1.2.1. Biodegradabilidade.....	9
3.1.2.2. Propriedades a Frio.....	11
3.1.2.3. Estabilidade Oxidativa.....	12
3.2. Reações de modificação.....	13
3.3. Epoxidação	14
3.3.1. Cinética e mecanismo via perácido orgânico.....	15
3.4. Ring Opening Reactions (ROR).....	17
3.4.1. Anidrido Acético.....	17
3.4.2. Aplicações em Tecnologia Química.....	18
3.5. Química de Coordenação e Catálise Heterogênea.....	21
3.5.1. Uso de catalisadores dopados na oleoquímica.....	22
PARTE EXPERIMENTAL	
4.1. Síntese do biodiesel de soja.....	25
4.2. Reação de epoxidação.....	25
4.3. Reação de acetoxilação.....	26
4.4. Caracterização estrutural dos produtos.....	26
4.5 Caracterização do catalisador.....	27

4.5.1 Adsorção de nitrogênio.....	27
4.5.2 Termodessorção de amônia (NH ₃ -TPD).....	27
4.6. Parâmetros físico-químicos.....	28
4.6.1. Análise térmica.....	28
4.6.2. Viscosidade cinemática.....	28
4.7. Testes biológicos.....	28
4.7.1 Microorganismos utilizados.....	28
4.7.2 Teste difusão em ágar.....	28

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Evidências da formação do biodiesel e epóxido.....	31
5.2. Caracterização do catalisador.....	35
5.3 A reação de acetoxilação.....	36
5.4. Influência da temperatura.....	41
5.5. Influência da proporção mássica.....	42
5.6. Influência do tempo de reação.....	43
5.7. Reciclo do catalisador	44
5.8. Teste com outros catalisadores	45
5.9. Teste com outros anidridos	45
5.10. Mecanismo da reação de acetoxilação	47
5.11. Estudo da estabilidade oxidativa	48
5.12. Análises físico-químicas.....	49
5.12.1. DSC e ponto de congelamento	49
5.12.2. Viscosidade	50
5.13. Testes biológicos	51

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6. Conclusões e Perspectivas.....	54
-----------------------------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. Referências Bibliográficas.....	56
------------------------------------	----

INTRODUÇÃO GERAL

1. INTRODUÇÃO

Desde que Max Planck e Albert Einstein, no início do Século XX, questionaram a hipótese de que a luz se comportava apenas como uma onda, propondo que a mesma seja composta de pacotes de energia quantizada, denominados fótons, a humanidade deu mais um passo para o entendimento do universo, e como nós, componentes entálpicos desse sistema, nos relacionamos com a nossa casa – a Terra.

Considerando-nos como um agregado de energia que interage com o meio onde vivemos, o que vemos na sociedade atual é um desequilíbrio nesse processo. O nível atual de desenvolvimento da humanidade, evidenciado pela tecnologia, a medicina e o potencial de conforto, exige um consumo de energia por habitante bastante elevado. Segundo dados da EPE, apesar do setor energético apresentar em 2011 reduções de 12,9 %, a demanda energética brasileira cresce a cada ano.¹

O consumo de energia pode ser considerado um dos indicadores do desenvolvimento econômico e do nível de qualidade de vida de uma sociedade. A intensidade energética de uma população (consumo por unidade de PIB) se baseia no ritmo de atividade dos setores industrial, comercial e de serviços, e por consequente, na capacidade de aquisição de bens e serviços tecnologicamente mais avançados, como automóveis- que demandam combustíveis.²

Com o aumento mundial desta demanda e o esgotamento das fontes de combustíveis fósseis, a busca pelo desenvolvimento sustentável levou grupos de pesquisa de todo mundo a focar na prospecção de novos insumos de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo. Isto colocou a biomassa em um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo.³ Recentemente o Brasil iniciou a introdução, em sua matriz energética, do biodiesel, que é uma “mistura de mono-ésteres de ácidos graxos produzidos pela transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais”^{4,5} e que atendem às especificações de qualidade estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Nos últimos anos observa-se um aumento da demanda e da produção do biodiesel no país, estimulado pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que efetivou, por exemplo, a porcentagem do éster metílico no óleo diesel combustível a 5 %. Portanto, uma vez que o biodiesel já é utilizado no Brasil, mesmo que em pequenas proporções, melhorias em suas propriedades são necessárias: produtos com maior

estabilidade, propriedades a frio e até mesmo com atividade biológica, a fim de se enquadrar nas especificações da ANP⁴ ou utilizados como aditivos, lubrificantes e polímeros.^{3,6}

O tipo de reação estudada envolve a funcionalização das insaturações do biodiesel de soja, apresentando assim um bom insumo passível a modificações estruturais. Nesse contexto, a utilização de epóxidos como intermediários nas reações de síntese orgânica é bastante popular⁷, a tensão do anel oxirânico e a polaridade das ligações entre o carbono e o oxigênio permitem a abertura do anel epóxido e a inserção de grupos funcionais como acetatos, álcoois e outros.⁸

Há relatos na literatura sobre a abertura catalítica do anel oxirânico envolvendo ácidos carboxílicos⁹ e catálise homogênea com organocuprados utilizando metil-oleato de soja.¹⁰ A reação do epóxido com anidridos, porém, ainda é pouco estudada, sendo relatada para a caracterização térmico-mecânica de resinas epóxi curadas com anidridos cíclicos¹¹ e na síntese e cura de polímeros e oligômeros.^{12,13} Sendo o anidrido acético um nucleófilo relativamente fraco, a reação geralmente demanda elevada acidez/basicidade, excesso de reagente, longos tempos reacionais ou ainda temperaturas bem elevadas.⁷

Com o objetivo de tornar os processos mais 'verdes', os catalisadores homogêneos têm vindo a ser substituídos por catalisadores heterogêneos.¹⁴ Neste contexto, no presente trabalho foram estudados e desenvolvidos sistemas para a inserção catalítica de anidridos, com foco na acetoxilação de epóxido de biodiesel utilizando catalisador heterogêneo e anidrido acético a fim de funcionalizar as insaturações das moléculas do biodiesel de soja.

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é a modificação estrutural de epóxido-biodiesel de soja via reação de acetoxilação em um sistema catalítico heterogêneo, buscando um produto com melhores propriedades a frio, biocida e estabilidade oxidativa do que o biodiesel convencional. Para tal foi utilizado anidrido acético como nucleófilo para abertura do anel oxirânico.

Como objetivos específicos foram estabelecidos os seguintes:

- 1) Otimizar a reação de abertura do anel oxirano, determinando-se as melhores condições reacionais;
- 2) Estudar o reciclo do catalisador;
- 3) Caracterizar a estrutura química dos produtos obtidos;
- 4) Avaliar as propriedades físico-químicas e delimitar a potencial atividade biológica dos produtos obtidos e suas blendas com biodiesel.

REFERENCIAL TEÓRICO

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Materiais e Combustíveis de Fontes Renováveis

Mais de metade do consumo mundial de petróleo é representada pelo setor de transportes. Tal proporção aumenta à medida que a procura do transporte rodoviário de mercadorias sobe e o número de automóveis duplica, atingindo 1,7 bilhões. O transporte rodoviário é responsável por praticamente 40 % do aumento da procura mundial de petróleo: a utilização de petróleo pelos veículos pesados – diesel, em maioria – cresce muito mais rapidamente que nos automóveis, em parte porque as normas de economias de combustível para os caminhões não são amplamente adotadas.¹⁵

Uma vez que, do total de 11 mil mtep (milhões de toneladas equivalentes de petróleo), cerca de 80 % da oferta energética global é baseada nos combustíveis fósseis,¹⁵ a alternativa das energias renováveis surge para mitigar os efeitos desse desequilíbrio de fluxo de carbono na atmosfera.

Estima-se a existência de 2 trilhões de toneladas de biomassa no globo terrestre, ou seja, cerca de 400 toneladas *per capita*. Historicamente, ela foi largamente empregada como fonte de obtenção de diversos materiais, tais como fibras, polímeros e combustíveis.¹⁶ Projeções da Agência Internacional de Energia (IEA) indicam que o peso relativo da biomassa na geração mundial de eletricidade, deverá passar de 10 TWh em 1995, para 27 TWh em 2020. Visto isso, as fontes de energia renováveis aumentam a um ritmo rápido devido à baixa dos custos da tecnologia, ao aumento dos preços dos combustíveis fósseis e do carbono, mas, sobretudo, aos subsídios, que continuam a ser concedidos: esses passam de um valor global de 88 bilhões de dólares em 2011 para cerca de 240 bilhões, em 2035.¹⁵

3.1.1. Biodiesel e sua obtenção

No Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel foi implantado a partir da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005 (Lei do Biodiesel), que definiu o biodiesel como um “combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”.¹⁶ Tal lei também regulamentou sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, dando prazos para o consumo, de 2 % em volume até 2008 e 5 % em

volume em 2013, realizou alterações nas atribuições da ANP⁴ e na comercialização dos biocombustíveis. Note que essas metas foram antecipadas, passando a ser obrigatório o uso de 5 % de biodiesel misturado ao diesel já em janeiro de 2010.

Por sua vez, o Decreto no 5.448, de 20 de maio de 2005, regulamentou a Lei 11.097, que fixou em 2 % o percentual da mistura de biodiesel de caráter obrigatório, e autoriza percentuais maiores de mistura de biodiesel ao diesel de origem fóssil para uso em geradores, locomotivas, embarcações e frotas veiculares cativas.

Segundo Suarez et al,³ não existe na Lei no 11.097 nenhuma restrição quanto à rota tecnológica de produção, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos pelos processos de transesterificação, esterificação e craqueamento de óleos e gorduras. No entanto, a Agência Nacional do Petróleo (ANP), na Resolução ANP nº 14/2012, definiu o Biodiesel como 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 às especificações. Porém o principal modo de produção de Biodiesel é pelo processo de transesterificação, reação que ocorre na presença de um catalisador e de um excesso de álcool de cadeia curta, como metanol e etanol. No esquema abaixo, exemplo com metanol.

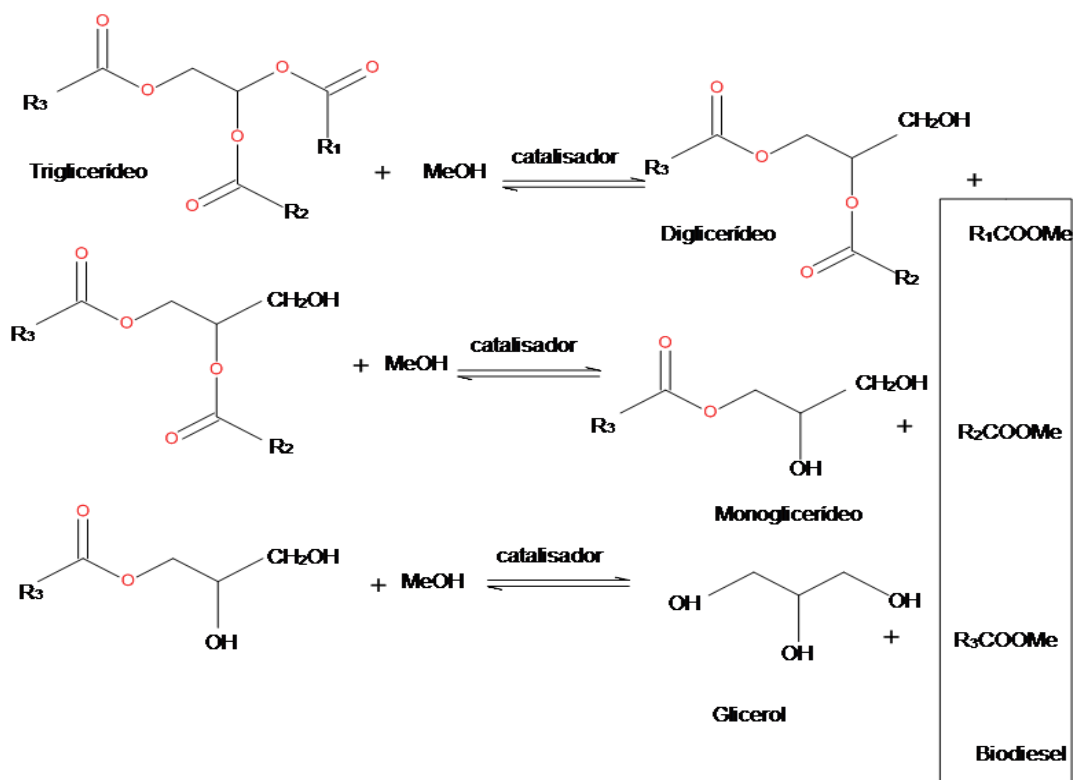


Figura 1. Transesterificação de triglicerídeos.

A mistura de mono alquil ésteres formados de ácidos graxos de cadeia longa é o Biodiesel, que possui insaturações relativas à origem da cadeia olefínica. O óleo de soja é composto pela maioria de ácidos como o linoléico (18 carbonos e duas insaturações) e oléico (18 carbonos e uma insaturação).¹⁷

Na reação de transesterificação mostrada na Figura 1, os catalisadores mais comumente utilizados são ácidos fortes, como sulfúrico e clorídrico (H_2SO_4 , HCl) e bases fortes tais como hidróxido de potássio e hidróxido de sódio (KOH, NaOH). O íon metóxido ($^-OCH_3$), formado durante a mistura com o álcool, é o catalisador ativo. É esta unidade química que ataca as moléculas de triglicerídeos e produz os ésteres metílicos. Ele é regenerado no fim de cada passo de reação, quando um hidrônio é removido de uma molécula de metanol nas proximidades. Outros sistemas catalíticos utilizam enzimas, catalisadores heterogêneos com caráter de acidez de Lewis (aluminossilicatos e óxidos metálicos) e bases orgânicas, apresentando também conversão satisfatória do processo.³

3.1.2. Os problemas

3.1.2.1 Biodegradabilidade

Apesar dos benefícios do uso, a adição de biodiesel ao diesel de petróleo vem provocando graves problemas de qualidade no produto. Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP), as amostras de diesel coletadas em postos de combustível são as que mais apresentam resultados fora das especificações. O B5 impulsionou o mercado de biodiesel, mas também suscitou algumas reclamações de proprietários e consumidores dos postos de combustíveis.

Tais problemas podem ocorrer durante o armazenamento, pois a biodegradabilidade intrínseca altera as propriedades físico-químicas do biodiesel e, conseqüentemente, as blends com diesel mineral podem sofrer um processo de degradação, levando a uma maior acidez, potencial corrosivo e formação de sedimento.¹⁸

O aumento da biodegradabilidade de blends diesel/biodiesel foi demonstrada por vários autores.^{19,20,21,22} Os motivos responsáveis por este aumento podem ser a ausência de hidrocarbonetos, a presença de ésteres de ácidos graxos e sua maior afinidade com água. Portanto, apesar desta característica ser ambientalmente favorável, torna-se um problema

quando ocorre em combustíveis.²³

A situação piora quando temos, no cenário atual, o uso compulsório do combustível diesel com reduzido teor de enxofre (50 ppm) em algumas cidades brasileiras. Quimicamente, esta redução de compostos sulfurados, antioxidantes tiólicos naturais, aumenta a possibilidade de degradação e formação de goma insolúvel dos monoglicerídeos.

Portanto, alguns fatores tais como a presença de água no fundo dos tanques de armazenamento, provocam alterações na consistência do produto final, com o surgimento de borras e a proliferação de bactérias e fungos. Além dos danos a veículos, distribuidores tiveram que intensificar a limpeza de tanques e trocas de filtros e bombas, uma vez que o problema afeta a qualidade do combustível e causa corrosão nos tanques. Em um tanque de armazenamento, a água pode se encontrar em todo o sistema, conforme mostra a figura 2.

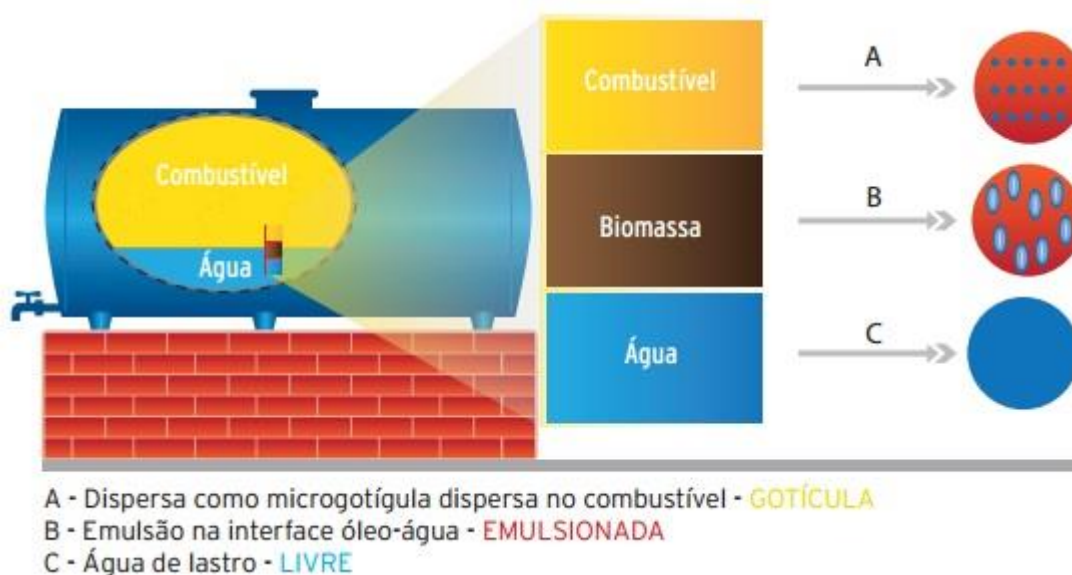


Figura 2: Disposição da água em um tanque de combustível. Fonte: Manuseio e armazenamento de óleo diesel B: orientações e procedimentos. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=472>> .(adaptado)

Estudos mostram que apenas 1 % de água em sistema de armazenamento é suficiente para crescimento de microrganismos na interface óleo/água, incluindo os gêneros *Candida*, *Rhodotorula*, *Aspergillus*, *Paecilomyces*, *Fusarium*, *Hormoconis*, *Penicillium*, e *Alternaria*.^{19,23,24} Tal fato apresentado pode ser controlado com cuidados no transporte, medidas de segurança no recebimento e armazenamento, procedimentos de limpeza, inspeção e monitoramento, sistemas de drenagem de água, uso de antioxidantes ou até mesmo

modificações na estrutura do biodiesel que possam trazer propriedades biocida/bioestática, que é uma das propostas deste trabalho.

3.1.2.2 Propriedades a frio

Uma das maiores preocupações entre os usuários de biodiesel em regiões frias do mundo é a sua desfavorável propriedade de fluxo a frio. Misturas elevadas de biodiesel no diesel tendem a gelificar (congelar), a temperaturas mais elevadas do que o diesel convencional. A temperatura real em que o biodiesel congela depende do tipo de óleo ou gordura a partir do qual ela é feita.²⁵

As características a frio do diesel são medidas pelo ponto de névoa (CP), a temperatura de entupimento a frio (CFPP), e o ponto de fluidez (PP). O ponto de névoa é a temperatura do combustível no qual pequenos cristais sólidos são formados à medida que o mesmo congela. O ponto de entupimento é a temperatura a que um filtro de combustível entope devido aos componentes que se cristalizaram. Já o ponto de fluidez refere-se a temperatura mais baixa em que haja movimento do combustível.

Comparado com o diesel de petróleo, o biodiesel tende a ter uma gama mais estreita de temperaturas entre o ponto de névoa e do ponto de fluidez. Embora possa haver uma diferença de 20 graus entre os pontos no óleo diesel, o biodiesel pode ter uma diferença de apenas alguns graus. A fonte do óleo também interfere nesses parâmetros, como se observa na tabela 1.^{26,27}

Tabela 1. Diferenças nas propriedades a frio das matérias-primas.

Matéria-prima Biodiesel	Ponto Névoa (°C)	Ponto Fluidez(°C)
Óleo de soja	1	0
Óleo de Canola	0	-9
Gordura de dendê	17	15
Óleo de pinhão-manso	8	6
Gordura animal	12-17	6

A tabela 2, determinada pela Resolução no 31/2009, da ANP, especifica os limites de temperatura (em °C) requeridos no momento do carregamento/bombeio do combustível pelo produtor e distribuidor a fim de evitar problemas de entupimento e fluidez do biodiesel. Esses limites são compulsórios para o distribuidor desde 01/01/2010.

Tabela 2. Limite máximo de temperatura conforme os estados da federação.

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Com a finalidade de minimizar estes efeitos, e diminuir o ponto de congelamento, já existem processos conhecidos, como a *winterização*, que consiste em resfriar o combustível, retirando por filtração a porção que fora cristalizada. Lee e cols. (1996)²⁹ descobriram que o Ponto de névoa de um biodiesel de soja comum poderia ser reduzido para -7,1 °C através de *winterização*. No entanto, porque uma porção do biodiesel é separada, há uma perda de rendimento de 26 %.

Além do uso de aditivos, outra forma de melhorar o desempenho do biodiesel em baixas temperaturas é misturá-lo com outro biodiesel com um baixo ponto de névoa. Isto tem sido demonstrado ser uma técnica eficaz para a redução do ponto de névoa de óleo de palma. Moser (2008)²⁶ foi capaz de obter os valores de CFPP de óleo de palma igual ou menos a 0 °C através da mistura com outros ésteres metílicos.

3.1.2.3 Estabilidade Oxidativa

A estrutura molecular insaturada do biodiesel o torna mais suscetível à absorção de oxigênio. Assim, pequenas variações de temperatura e de pH alteram com maior facilidade a especificação do biodiesel do que a do diesel mineral. Estabilidade oxidativa refere-se então à auto-oxidação das ligações duplas na estrutura do biodiesel.

As posições alílicas de ligações duplas são especialmente suscetíveis à auto-oxidação sob condições de armazenamento prolongadas. As posições bis-alílicas (metileno CH diretamente adjacente às duas duplas), tais como aquelas presentes no linoleico (C18:2) e linolénico (C18:3), são ainda mais susceptíveis à oxidação.²⁷ Assim, a estabilidade de armazenamento a longo prazo de biodiesel pode ser correlacionada com o número e a posição da dupla.

As cadeias alquila de ácido graxo possuem variados níveis de insaturação, com duplas ligações em configuração *cis*, e o mecanismo ao qual os materiais lipídicos sofrem oxidação é bem conhecido.^{28,29} Estes sítios reagem com oxigênio via auto-oxidação, sendo o passo inicial

a formação de um radical livre que pode reagir com oxigênio para formar um peróxido ou hidroperóxido, uma estrutura conjugada mais estável. Os peróxidos formados podem clivar-se a ácidos e aldeídos, ou reagir com outro ácido graxo, formando um dímero e até mesmo oligômeros.³⁰

3.2. Reações de modificação

Há alguns anos o biodiesel já represente um substituinte aos combustíveis fósseis, e no Brasil a demanda cresce a cada ano. Levando em conta as desvantagens da utilização do mesmo por características intrínsecas, ou até mesmo pelo armazenamento em tanques que induz a proliferação microbiana, medidas a curto prazo como adição de antioxidantes vem sendo utilizadas para enquadrar o combustível nas especificações exigidas pela Agência Nacional de Petróleo Gás e Biocombustíveis.

Em longo prazo, porém, o grande desafio tecnológico proposto para mitigar os problemas de contaminação microbiana e estabilidade pode ser solucionado através da modificação estrutural do biodiesel, que alinhada à incorporação da química sustentável no desenvolvimento de metodologias limpas e eficientes, tem se mostrado eficiente.

O esforço de alguns trabalhos tem sido modificar o biodiesel pela adição de grupos funcionais em suas duplas ligações ou ainda retirá-las parcialmente.^{31,32} Smith e cols.³³ exploraram a epoxidação de biodiesel de canola como reação intermediária para obter produtos de biodiesel cujas insaturações foram substituídas por grupos como cetona, di-álcool e alquil, utilizando catálise ácida para abertura do epóxido, visando melhorar as propriedades do biocombustível.

Carvalho e cols.³² estudaram a hidrogenação parcial do biodiesel de soja, visando justamente aumentar a estabilidade à oxidação do biodiesel, modificando suas cadeias poliinsaturadas para monoinsaturadas. Segundo os autores, é importante evitar a formação de cadeias completamente saturadas ou isomerismo *trans*, o que aumentaria o ponto de fusão do biodiesel modificado. Assim, utilizou-se catalisadores de ródio, encapsulado em sílica gel, e também catalisador de paládio, em sistema catalítico bifásico, utilizando líquido iônico BMI.BF₄.

A carbonilação de alcenos foi descoberta acidentalmente, porém sua utilização em biodiesel é recente. Trata-se da introdução de um grupo carbonila (C=O) em uma dupla ligação, mediante principalmente catalisadores de ródio, cobalto e paládio. É muito utilizada

na indústria, para obtenção de solventes butanal e butanol e outros alcoóis.³⁴ A carbonila inserida é um centro eletrofilico, pode ser atacado por diferentes nucleófilos, em processos subsequentes.

A Reação de aminólise utilizando diferentes grupos alquila e arila de ésteres metálicos e ácidos gráxos, em catálise ácida de Lewis com Líquido Iônico, foi estudada por Oliveira.³⁵ As novas moléculas apresentaram boa estabilidade oxidativa e capacidade biocida.

3.3. Epoxidação

A utilização de epóxidos ou oxiranos como intermediários em síntese orgânica é bem conhecida.³⁶ São preparados através de uma variedade de matéria-prima, podendo gerar até dois carbonos quirais.³⁶⁻⁴⁰ As características de polaridade e tensão do anel de três membros os tornam suscetíveis a reações com um grande número de nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases, com agentes redutores e alguns agentes oxidantes.³⁶

A obtenção de produtos 1,2-dissubstituídos através da adição de nucleófilos, tem sido a mais estudada e a mais utilizada em síntese orgânica.^{36,40} Assim, o produto da reação de epoxidação apresenta um anel oxirânico como resultado da adição do oxigênio às insaturações. Tal estrutura é observada na Figura 3, na qual, R e R' podem ser considerados como sendo cadeias carbônicas.

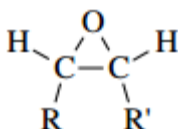


Figura 3. Estrutura do anel oxirânico.

O reagente epoxidante mais utilizado é o peróxido de hidrogênio, que devido a sua baixa eletrofilicidade, necessita de ativação para reagir com uma olefina. Geralmente a espécie é ativada pela conjugação do grupo hidroperóxido com ligações múltiplas ou pela ação de um catalisador metálico. Os perácidos orgânicos, onde a ativação do peróxido de hidrogênio ocorre pela conjugação com um resto acil de um ácido carboxílico, ainda são os reagentes clássicos para a epoxidação de olefinas não funcionalizadas.

3.3.1 Cinética e mecanismo via perácido orgânico

A obtenção da espécie reagente (perácido fórmico) pode ser explicada por dois mecanismos, um não catalítico (rota A) e outro catalisado pelo próprio ácido fórmico (rota B) (Figura 4). Na rota A, a adição do peróxido de hidrogênio é feita ao carbono da carbonila num ataque nucleofílico, formando um estado de transição tetraédrico e a subsequente perda de uma molécula de água. Já na rota B, ocorre primeiro a protonação do oxigênio da carbonila, ativando assim o carbono deste grupo funcional para que venha a sofrer o ataque nucleofílico do peróxido de hidrogênio. Em seguida, ocorre a perda de uma molécula de água e o oxigênio carbonílico é desprotonado, formando um mol de perácido fórmico.⁴²

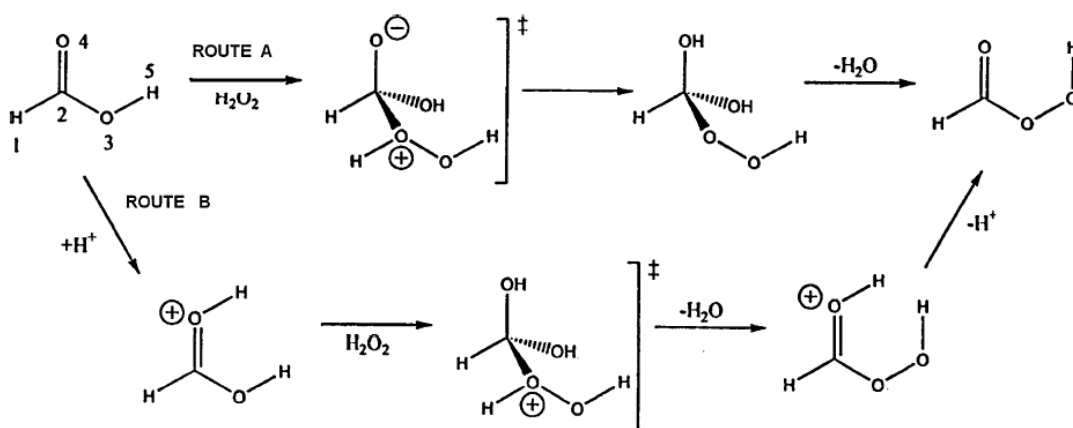


Figura 4. Provável mecanismo de formação do perácido fórmico.⁴²

Dentre os vários mecanismos propostos na literatura para a reação de epoxidação, destaca-se o proposto por Bratlett nos anos 50, cuja teoria ainda é aceita atualmente. Na sua teoria, a formação do anel epóxi envolve um processo cíclico polar, mediante o qual o próton do perácido é transferido intramolecularmente para o oxigênio carbonílico ao mesmo tempo em que o oxigênio do perácido promove um ataque sobre a ligação da insaturação. Este mecanismo é conhecido como “butterfly” e está representado na Figura 5.^{41,43}

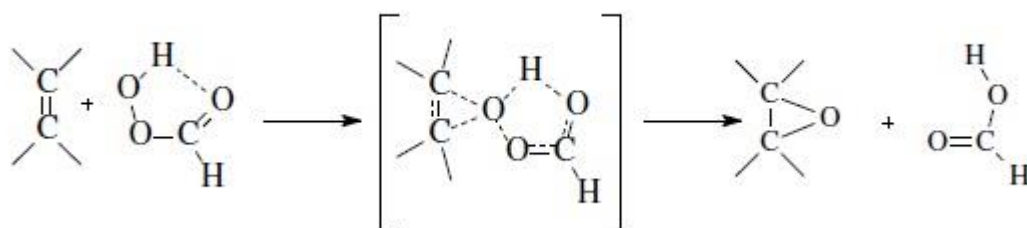


Figura 5. Mecanismo de epoxidação proposto por Bratlett.^{41,43}

Fundamentado em cálculos quânticos, Shi propôs um mecanismo baseado na protonação do oxigênio carbonílico por um hidrogênio proveniente de outra molécula de perácido ou do próprio ácido fórmico (Figura 6). Tal formação de espécie positiva envolve energias de ativação mais baixas para a formação da espécie de transição (TS) do que as envolvidas para o perácido neutro. Logo, a barreira de ativação para a formação da espécie de transição é menor e seu mecanismo deve ser prioritário.

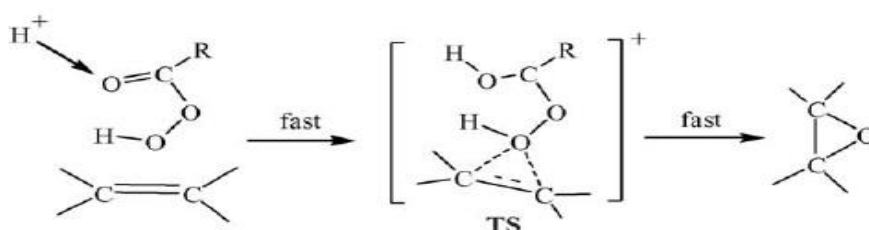


Figura 6. Mecanismo de epoxidação proposto por Shi.⁴³

De um modo geral, as reações de epoxidação utilizando perácidos orgânicos são conduzidas com rapidez e reprodutibilidade⁷⁷. Logo, tal modificação química pode ser aplicada para a obtenção de derivados epoxidados dos ésteres metílicos de óleos vegetais. Desta forma, esta modificação estrutural efetuada por meio da epoxidação, pode intermediar a obtenção de produtos que sejam aplicados ao fim que se pretende, melhorias nas características do biodiesel, através das reações de abertura do anel, ou ROR.

3.4. Ring Opening Reactions (ROR)

As reações de abertura de anel são importantes na obtenção de novos insumos e materiais que utilizam, por exemplo, o anel oxirano como intermediário. Não obstante, um dos produtos bem difundidos comercialmente é o óleo de soja epoxidado (ESO), um óleo vegetal disponível que pode ser funcionalizado como plastificante, também é passível de hidrólise utilizando-se das *ring opening reactions*.

Epóxidos oleoquímicos têm sido usados para sintetizar uma série de ésteres de ácidos graxos ramificados que utilizam ácidos carboxílicos. Entre eles: os ésteres de metila propiónico hidroxi-oleato (PMO), levulínico hidroxi-oleato (OMT), hexanóico hidroxi-oleato (HMO), o octanóico hidroxi-oleato (OMO), e o 2-etil-hexi hidroxi-oleato (EHMO). A síntese, cinética e caracterização destes produtos foi relatada por Doll et al⁷⁸.

Em relação à química de polímeros, a abertura de anel seguida de polimerização é uma forma de crescimento da cadeia, processo em que a extremidade do terminal de um polímero funciona como um centro reativo onde unidades monoméricas se aglomeram, aumentando a cadeia por meio da propagação iônica. O tratamento catalítico de alguns compostos cíclicos provoca a clivagem do anel e a polimerização para produção de polímeros de alto peso molecular.⁷⁹

3.4.1. Anidrido Acético

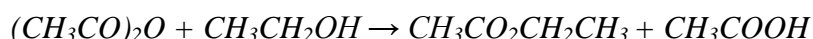
Anidrido acético, ou anidrido etanoico, é o composto químico com a fórmula $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.⁴⁴ Comumente abreviado Ac_2O , é um anidrido ácido simples amplamente utilizado em síntese orgânica. É um líquido incolor com cheiro forte de ácido acético, formado pela sua reação com a umidade no ar.

Ao contrário do que a sua estrutura de Lewis parece prever, o anidrido acético, assim como outros anidridos ácidos que teoricamente possuem livre rotação, foi encontrado experimentalmente como sendo aplanar. A ligação do sistema pi através do oxigênio central oferece estabilização por ressonância muito fraca em comparação com a repulsão dipolo-dipolo entre os dois oxigênios carbonílicos. No entanto, as barreiras de energia para a rotação da ligação entre cada uma das conformações aplanares são bastante baixas.⁴⁵

Como a maioria dos anidridos de ácido, o carbono carbonílico do anidrido acético é

um eletrófilo potente, uma vez que o grupo de saída para cada carbono carbonílico (um carboxilato) é um bom receptor de elétrons.

Sendo assim, o anidrido acético é um reagente versátil para acetilações e introdução de grupos acetila em substratos orgânicos.⁴⁶ Nestas conversões, o anidrido acético é visto como uma fonte de CH_3CO^+ . Álcoois e aminas são facilmente acetilados⁴⁷, como mostra, por exemplo, a reação de anidrido acético com etanol, formando acetato de etila:



Muitas vezes, uma base tal como piridina é adicionada para funcionar como catalisador. Em aplicações específicas, os sais de ácidos de Lewis de escândio (Sc) também provaram ser eficazes catalisadores.⁴⁸

Anéis aromáticos são acetilados usualmente na presença de um catalisador ácido, mostrada na conversão de benzeno a acetofenona:



A hidrólise do anidrido acético ocorre quando o mesmo dissolve-se em água a aproximadamente 2,6 % em peso.⁴⁹ As soluções aquosas tem estabilidade limitada, pois o mesmo hidrolisa em ácido carboxílico. Neste caso, o ácido acético é formado:⁵⁰



3.4.2. Aplicações em Tecnologia Química

Como indicado pela sua química orgânica, Ac_2O é usado principalmente para acetilações que conduzem a materiais comercialmente importantes. Sua maior aplicação é para a conversão de celulose em acetato de celulose, que é um componente de um filme fotográfico e de outros materiais revestidos. Da mesma forma, é utilizado na produção de aspirina (ácido acetilsalicílico), o qual é preparado por acetilação do ácido salicílico.⁵¹ Também é usado como um conservante de madeira por meio de impregnação autoclave

Na indústria do amido, o anidrido acético é um composto de acetilação comum, utilizado para a produção de amidos modificados. Devido à sua utilização para a síntese de

heroína pela diacetilação de morfina, o anidrido acético é listado pelo departamento de controle de drogas como precursor II, e restringido em muitos outros países.⁵²

Como já dito, os epóxidos são intermediários valiosos para a síntese estereocontrolada de compostos orgânicos complexos. Jacobsen,⁹ mostrou a utilidade expandida deste tipo de reação com o advento da síntese assimétrica, onde métodos catalíticos para a abertura de anel envolve a ativação do epóxido quiral por um ácido de Lewis complexado a um metal (Figura 7),

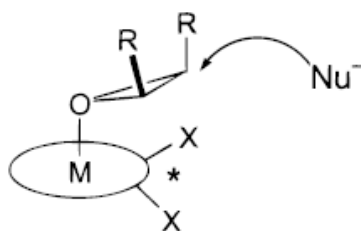


Figura 7. Possível ativação de epóxido por catálise ácida.⁹

Doll e cols⁵³ estudaram a síntese de surfactantes reagindo metil oleato e glicerol (Figura 8). A síntese utiliza uma reação de epoxidação de oleato de metila seguida por uma esterificação simples. Os produtos resultantes têm entre duas e sete unidades glicéridicas, e suas propriedades de desempenho, incluindo tensões superficiais de superfície aquosa e dinâmica, foram estudados. Os surfactantes apresentaram propriedades semelhantes a etoxilatos de álcool, e redução da tensão superficial aquosa.

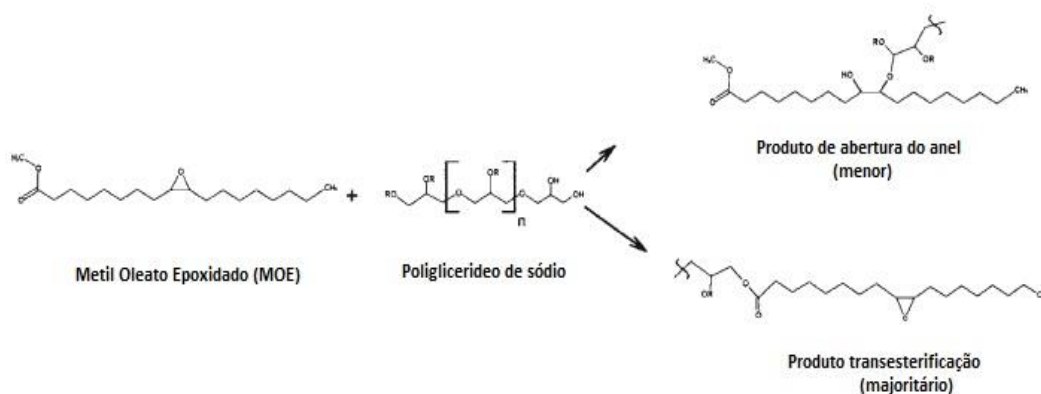


Figura 8. Reação para a produção de surfactantes a partir de MOE; adaptado de Doll et al.⁵³

Óleos de soja hidroxilados, também chamados de polióis de soja, são produtos químicos de base biológica projetada para substituir polióis à base de petróleo, principalmente para aplicações com poliuretano (PU). Polióis de soja são obtidos pela catálise ácida de abertura do anel de óleo de soja epoxidado por ataque nucleofílico SN_2 de metanol. Ahn B. K. e cols.⁵⁴ demonstram uma rota sintética e verde de polióis de soja por meio nanopartículas de ácido-funcionalizado sulfâmico de ferro (Fe/Fe_3O_4) como catalisador heterogêneo.

A produção de polióis com éteres ramificados e compostos de éster a partir de óleos vegetais epoxidados de soja, girassol e óleos de alto conteúdo oleico de girassol, concentrando-se a sua possível utilização como componentes de óleos de base lubrificantes foram reportadas por Campanella e cols.⁵⁵ Para este fim, duas diferentes reações de abertura do anel epóxido foram estudados (Figura 9). A primeira causada pelo ataque com ácido acético glacial (exclusivamente em uma única fase orgânica) e a segunda, utilizando álcoois alifáticos de cadeia curta, metanol e etanol, em meio ácido.

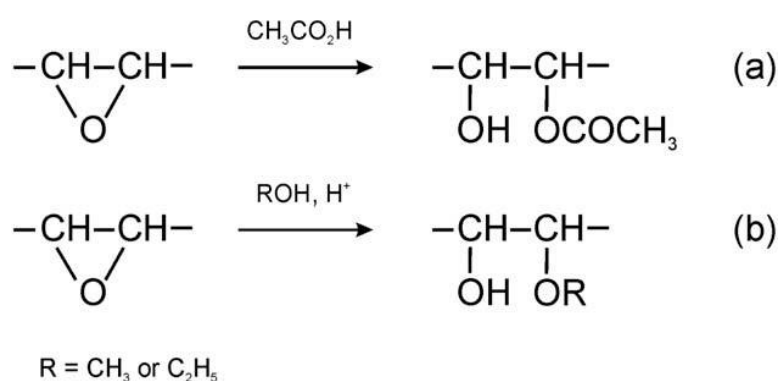


Figura 9. Reação de abertura do anel oxirânico para a produção de biolubrificantes.⁵⁵

Portanto, a modificação da estrutura química de óleos vegetais é uma boa alternativa para permitir a sua utilização direta como óleos de base lubrificantes. Recentemente, Erhan et al.⁵⁵ produziram derivados acila de óleo de soja por meio da abertura do anel oxirano com anidridos de ácido e de eterato de BF_3 empregado como catalisador. Os resultados das análises reforçam os produtos como promissores lubrificantes.

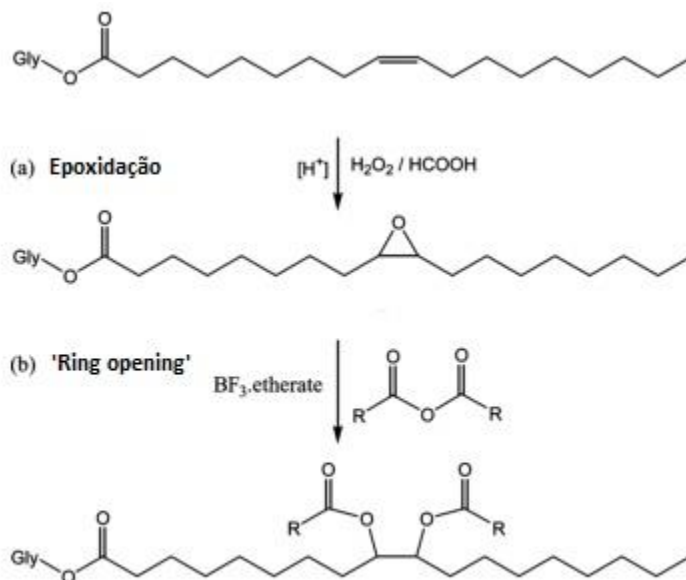


Figura 10. Reação de abertura do anel oxirânico com anidridos; adaptado de Erhan et al. ⁵⁵

3.5. Química de Coordenação e Catálise Heterogênea

Levando em conta os conceitos de química verde, um problema comum na síntese de derivados de moléculas epoxidadas é a necessidade de fortes ácidos de Bronsted para ativar o anel epóxido para o ataque de álcoois fracamente nucleofílicos. Isto tem sido realizado através da ação de ácidos fortes, tais como HCl, HBr, ou ácido p-tolueno.^{56,57} Mesmo o ácido fórmico (o mais fraco) já foi usado na síntese *one-pot* de polióis de soja, apesar da reação apresentar baixa seletividade (distribuição não homogênea de oligomerização) e baixo rendimento de conversão (epóxidos residuais).^{58,59}

Todos os casos requerem a remoção de ácido, os passos de purificação do solvente e elevada temperatura, o qual gera as emissões de carbono e subprodutos indesejáveis como cetonas.⁶⁰ Pesquisadores em química verde tem focado seu interesse em catalisadores ácidos sólidos (por exemplo, zeólitas, heteropoliácidos e resinas de troca iônica) que, se eles substituídos pelas toneladas de numerosos catalisadores ácidos homogêneos não recicláveis consumidos anualmente nos atuais processos industriais, faria minimizar os efeitos ambientais e a geração de resíduos.^{61,62}

Catalisadores heterogêneos têm demonstrado potencial como substitutos para as tradicionais homogêneas catalisada por processos ácidos, incluindo produção de biodiesel.⁶³⁻⁶⁵ Dentre os catalisadores mais utilizados recentemente, as zeólitas ácidas se destacam. Foi

observado que a desoxigenação dos produtos da decomposição térmica de óleo de soja é favorecida quando a reação é realizada na presença de diferentes zeólitas.⁶⁷⁻⁶⁹ Por outro lado, a estratégia do uso de catalisadores para melhorar a seletividade na reação de craqueamento foi proposta em 1945, onde relatou-se várias experiências objetivando a pirólise de óleos vegetais assistida por catalisadores heterogêneos.⁶⁶

Merece destaque aqui os principais requisitos desejáveis quando se trata de materiais sólidos usados como catalisadores heterogêneos, tais como elevada seletividade, possibilidade de reuso antes da desativação, alta área superficial por unidade de volume, reprodutibilidade na síntese, resistência mecânica ao desgaste e boa estabilidade térmica.⁷⁰

3.5.1. Uso de catalisadores dopados na oleoquímica

Catalisadores dopados possuem utilidade na oleoquímica, como é evidenciado pela boa atividade dos óxidos de alumínio para a alcoólise de triglicerídeos. Dalibor et al, realizaram estudos onde os mesmos foram dopados com hidróxido de sódio, do tipo Na/NaOH/ γ alumina⁷⁴, ou óxidos de estanho e zinco, do tipo $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO})_y(\text{ZnO})_z$.⁷⁵ Logo, observou-se que, em condições otimizadas, estas alcoólises de óleos vegetais assistidas pelos sólidos básicos Na/NaOH/ γ -alumina apresentaram rendimentos comparáveis com a catálise alcalina tradicional.⁷⁴

Grupos ácidos de Lewis contendo titânio e estanho foram aplicados em reações com resultados consideráveis. Os compostos de titânio utilizados incluem TiCl_4 , $\text{TiCl}_2(\text{ClO}_4)_2$, $\text{TiCl}(\text{OTf})_3$, alcóxidos de titânio e complexos peróxi-titânio. Eles apresentam atividade pronunciada para transesterificação, e baixa seletividade para esterificação de álcoois.⁷¹⁻⁷³

De modo geral, os metais e os óxidos metálicos, suportados ou não, possuem uma vasta aplicação em inúmeros processos catalíticos. A compreensão da força ácida de Lewis envolvida nesses processos é crucial, e para estudá-la é necessário considerar a natureza química das moléculas ou espécies químicas que estão interagindo.

Um bom exemplo que ilustra sistemas ácido-base de Lewis na catálise é o de Haber para a obtenção da amônia ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$), publicado por Fritz Haber em 1905.⁷⁶ O catalisador (mássico) de ferro para esta reação é obtido pela redução da magnetita ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_3O_4) a altas temperaturas, além da adição de alguns promotores (e.g. SiO_2 , MgO , etc). O caráter ácido de Lewis é conferido pelos orbitais *d* vazios do ferro metálico, que permitem a adsorção de moléculas de nitrogênio e de hidrogênio na superfície do sólido. Nesta

quimissorção ocorre uma transferência de carga das moléculas de H₂ e N₂ para o ferro metálico, que enfraquece as ligações H-H e N-N, propiciando a formação da amônia por meio de um rearranjo energético.

A caracterização das propriedades ácidas de catalisadores é, portanto, essencial no levantamento dos padrões de atividade em reações que ocorrem via mecanismo ácido-base. Neste caso, a própria reação catalítica pode ser utilizada como técnica de caracterização, ou seja, reações modelos são escolhidas de modo a fornecerem as informações desejadas.

PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Síntese do biodiesel de soja

O biodiesel de soja foi obtido pela reação de transesterificação, usando catálise homogênea básica. Utilizou-se como matéria prima o óleo vegetal de soja comercial, na relação em massa de 100:1 de óleo de soja e catalisador. O óleo de soja foi colocado em um balão Schlenk e seco por 20 min sob vácuo. Em outro balão, a massa de catalisador KOH foi dissolvida em quantidade desejada de metanol, dando origem ao metóxido de potássio. Esta solução foi adicionada ao óleo de soja e deixou-se reagir por 2 h em temperatura ambiente sob agitação magnética rigorosa.

Ao final da reação, observou-se a formação de duas fases: a superior sendo a orgânica, de cor amarelo claro, contendo o biodiesel de soja (BS); e, a inferior, aquosa, composta principalmente por glicerina, metanol não reagido e catalisador. A fase contendo a glicerina foi descartada por meio de um funil de decantação. No mesmo recipiente, o biodiesel restante foi lavado repetidamente apenas com água destilada. Para secagem do biodiesel, utilizou-se sulfato de magnésio anidro, sob vácuo, e posteriormente filtrado em uma coluna de alumina básica e terra de infusórios. O biodiesel foi armazenado sob atmosfera inerte de gás nitrogênio, sob temperaturas inferiores a 0 °C, no intuito de evitar a oxidação das insaturações.

4.2. Reação de epoxidação

A reação de epoxidação de biodiesel foi feita em proporção molar 1:1:4 (duplas ligações : ácido fórmico 85 % : peróxido de hidrogênio 30 %), segundo um protocolo adaptado.⁷⁷ As duplas ligações do biodiesel foram avaliadas por RMN ¹H 300 Hz pela integração dos hidrogênios olefínicos na região entre 4,5 e 6,5 ppm, referenciado no pico da metila de 3 H, em aproximadamente 3,8 ppm. O número de hidrogênios olefínicos obtidos foi dividido por 2 para obter o número de duplas ligações (2 H olefínicos correspondem a 1 dupla ligação). Após esta avaliação, calcularam-se as quantidades de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio a serem utilizadas.

O biodiesel de soja foi colocado em um balão de fundo redondo com capacidade 3

vezes o seu volume. A este balão foram colocados o ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio, que *in situ* formaram o hiperácido fórmico, adicionado sob agitação forte ao biodiesel. A agitação permaneceu durante 20 h, sob temperatura ambiente.

Ao final da reação, observou-se a formação de duas fases: a superior (orgânica) contendo o epóxido de biodiesel de soja (EBS), amarelo claro (mais claro que o biodiesel) e a inferior, aquosa, contendo ácido carboxílico, água e peróxido de hidrogênio, sem cor. O conteúdo do balão foi transferido para um funil de decantação, onde foi descartada a fase aquosa e o EBS foi lavado com água destilada repetidamente. Depois foi filtrado em coluna de alumina e terra de infusórios sob pressão reduzida, e seco. O produto apresentou-se de cor amarela muito clara, quase incolor. A armazenagem deste produto foi feita como a armazenagem do BS.

4.3. Reação de acetoxilação

Para a 1,2-difuncionalização do epóxido de biodiesel, foram colocadas em um reator as quantidades desejadas de EBS, anidrido acético (ou outros anidridos em teste), e catalisador. Antes de cada reação, o EBS foi previamente seco na linha de vácuo, e o catalisador foi mantido em estufa a temperaturas que variam em torno de 100 °C. O anidrido acético, obtido comercialmente, foi usado sem tratamento prévio. A reação foi realizada sob agitação magnética, sem a adição de solvente, por tempo e temperatura previamente definidos. Foi usado éter etílico quando se testou anidridos sólidos como o maleico. As razões de anidrido acético e EBS foram variadas de acordo com os ensaios, mas inicialmente, mantiveram-se quantidades maiores de anidrido acético, para que este tenha agido como solvente.

4.4. Caracterização dos produtos

Para a avaliação dos rendimentos, os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em equipamento Varian Gemini 300 MHz. Os deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm) e referenciados pelo sinal do TMS ou Clorofórmio residual.

A multiplicidade dos sinais do espectro de RMN ^1H foi indicada de acordo com a convenção a seguir: s (singleto), sl (sinal largo), d (dubleto), t (triplete), td (triplo dubleto), q (quarteto), dd (duplo dubleto), ddd (duplo duplo dubleto), dt (dubleto de tripletos), ddt (duplo

duplo tripleto), qt (quinteto), st (sexteto), dst (duplo sexteto), sp (septeto), dsp (duplo septeto), m (multipletto).

A avaliação dos grupos funcionais dos produtos e dos reagentes foi feita por espectroscopia de infravermelho, obtidas de um espectrômetro FT-IR modelo IR Prestige da Shimadzu, usando a célula de ATR modelo ATR Miracle, que abrange a região de 650 a 4000 cm^{-1} . Cada espectro representa a média de 32 interferogramas, com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

A estabilidade oxidativa foi realizada seguindo a norma EN14112, utilizando o equipamento 873 Biodiesel Rancimat da marca Metrohm Pensalab. Tal método consiste na medida do tempo levado para oxidação de 3 g de amostra quando a mesma é exposta a uma temperatura de 110 °C e fluxo de ar de 10 L/h. Tal tempo é o parâmetro usado nas especificações da ANP para testes de oxidação acelerada.

4.5. Caracterização do catalisador $(\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{SnO})_2$

4.5.1. Adsorção de Nitrogênio

A área superficial específica dos catalisadores foi calculada pelo método BET,⁷⁵ através de isotermas de adsorção de nitrogênio (Quantachrome NOVA 2200e). A distribuição média do tamanho dos poros foi calculada através da isoterma BET, aplicando o método BJH.⁷⁶ As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas a temperatura padrão de 77 K.

4.5.2. Termodesorção de amônia (NH_3 -TPD)

O método de dessorção térmica de amônia (NH_3 -TPD) determina o número de sítios ácidos das amostras. As dessorções por temperatura programada (TPD) foram obtidas utilizando-se o equipamento CHEMBET-3000 (American Quantachrome Company). Cerca de 0,2 g de cada amostra foram tratadas em torno de 400 °C por 3 h em fluxo contínuo de hélio (80 cm^3/m) antes da adsorção de NH_3 a aproximadamente 100 °C. Após a amostra ser purgada, o espectro de TPD foi obtido em uma rampa de temperatura de 10 °C/min em faixas de temperaturas que variaram de 100 a 800 °C. Os perfis de dessorção térmica de amônia (NH_3 -TPD) foram obtidos com fluxo de gás hélio usando um detector térmico.

4.6 Parâmetros físico-químicos

4.6.1 Análise térmica

O instrumento utilizado para as análises térmicas foi um DSC-60 da fabricante Shimadzu. O sistema foi resfriado com nitrogênio líquido para que os gráficos obtidos apresentassem as condições de temperatura inicial a -60 °C. A temperatura final foi de 70 °C, com rampa de aquecimento de 5 °C/min e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

4.6.2 Viscosidade cinemática

A viscosidade foi obtida através de um viscosímetro capilar Cannon-Fenske em banho termostático a 40 °C, no qual consiste em medir o tempo necessário para que um volume de líquido flua pelo capilar sob a ação da gravidade e multiplicado este tempo pela constante do viscosímetro. Utilizou-se a viscosidade cinemática como parâmetro base, sendo que as normas ASTM D6751; EM14214; ANP 07/2008, consideram o intervalo adequado para biodieseis entre 1,9 – 6,0 mm² s⁻¹.⁸⁰

4.7 Testes Biológicos

4.7.1 Microorganismos utilizados

Depois de uma revisão na literatura, estabeleceram-se as espécies que mais apareciam em contaminações em diesel e blendas biodiesel/diesel seriam usadas nos experimentos. Assim, foram escolhidas as cepas de bactérias *Escherichia coli*, *P. aeruginosa* e *S. aureus*, e os fungos *M. canis*, *T. rubrum* e *Aspergillus fumigatus*

4.7.2 Teste de difusão em ágar

A técnica usa um orifício no ágar como reservatório. Este reservatório contém a substância a ser testada, e após incubação, o diâmetro da zona inibida (onde não houve

crecimento) é medida. Durante a incubação, as substâncias difundem-se dos orifícios para o meio de cultura. Para o teste de difusão em ágar foram utilizadas cepas de bactérias e fungos padronizadas ATCC (American Type Culture Collection) obtidas na Fundação Osvaldo Cruz. O teste foi realizado em meio de cultura ágar batata e ágar nutriente, e os resultados foram observados a partir de 48 h de incubação a 32-37 °C. Os halos de inibição foram medidos, incluindo o diâmetro da perfuração, com paquímetro. O cálculo é feito tirando-se a média das três leituras da amostra sob teste. As moléculas que apresentaram halo de inibição acima de 10 mm foram consideradas ativas. Cada teste foi feito em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Evidências da formação do biodiesel e epóxido

A figura 11 apresenta um cromatograma típico de uma mistura obtida a partir da conversão parcial da reação de transesterificação. Os teores de cada componente do biodiesel obtido após a conversão máxima (triacilglicerídeo - TAG, diacilglicerídeo - DAG, monoacilglicerídeo - MAG, biodiesel - EMAG e ácido graxo - AG) foram determinados por meio das razões da área de cada pico pela soma total das áreas (Tabela 3).

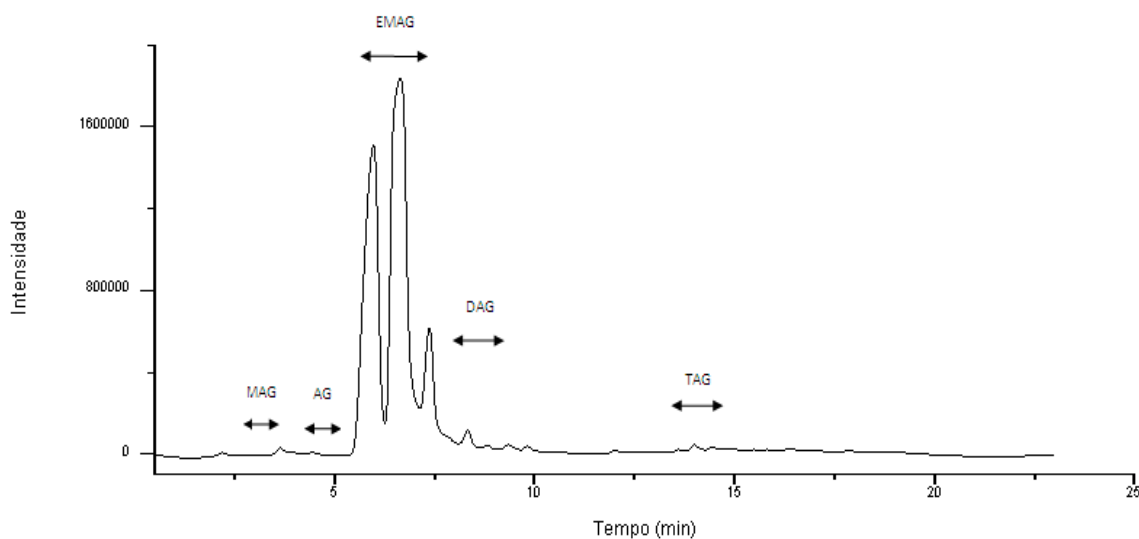


Figura 11. Cromatograma da amostra de biodiesel de soja.

Tabela 3. Composição do biodiesel obtido.

Componente	AC/MAG	DAG	TAG	EMAG
(%)	2,08	8,27	5,63	84,03

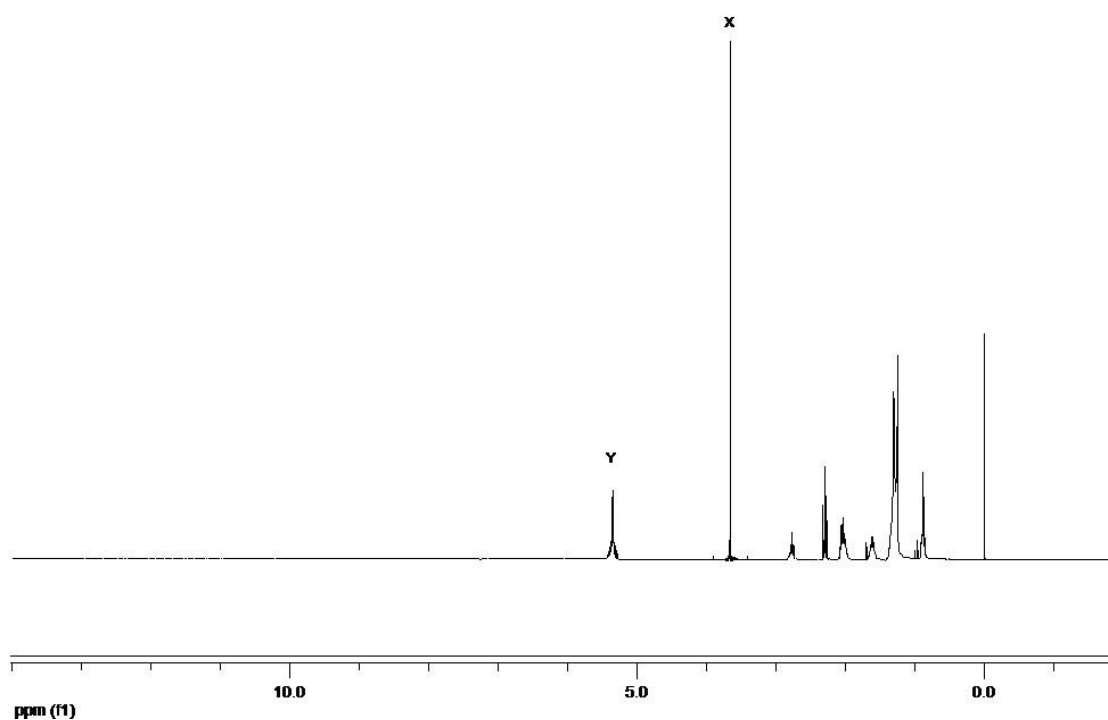
A tabela 4 representa o resultado do cromatograma que quantifica o tipo de éster metílico derivado de ácido graxo encontrado, identificando a quantidade de insaturações e a porcentagem.

Tabela 4. Composição de ésteres do biodiesel obtido.

Componente	18:3	18:2	18:1	18:0
(%)	7	55	25	4

O cálculo da conversão das insaturações do biodiesel de soja foi feito a partir dos espectros de ^1H -RMN. A integração dos picos foi feita, e calibrada na área correspondente ao pico em 3,6 ppm (X na figura 12), referente ao deslocamento dos hidrogênios do grupo metila da função éster, que não se altera nas reações. Logo, a quantidade de hidrogênios da área do pico em 5,5 – 6,4 (Y na figura 12), correspondente aos hidrogênios olefínicos (multiplete), foi utilizada na conversão conforme demonstra a Equação 1:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{(Y_{\text{inicial}} - Y_{\text{final}})}{Y_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

**Figura 12.** ^1H -RMN do biodiesel de soja.

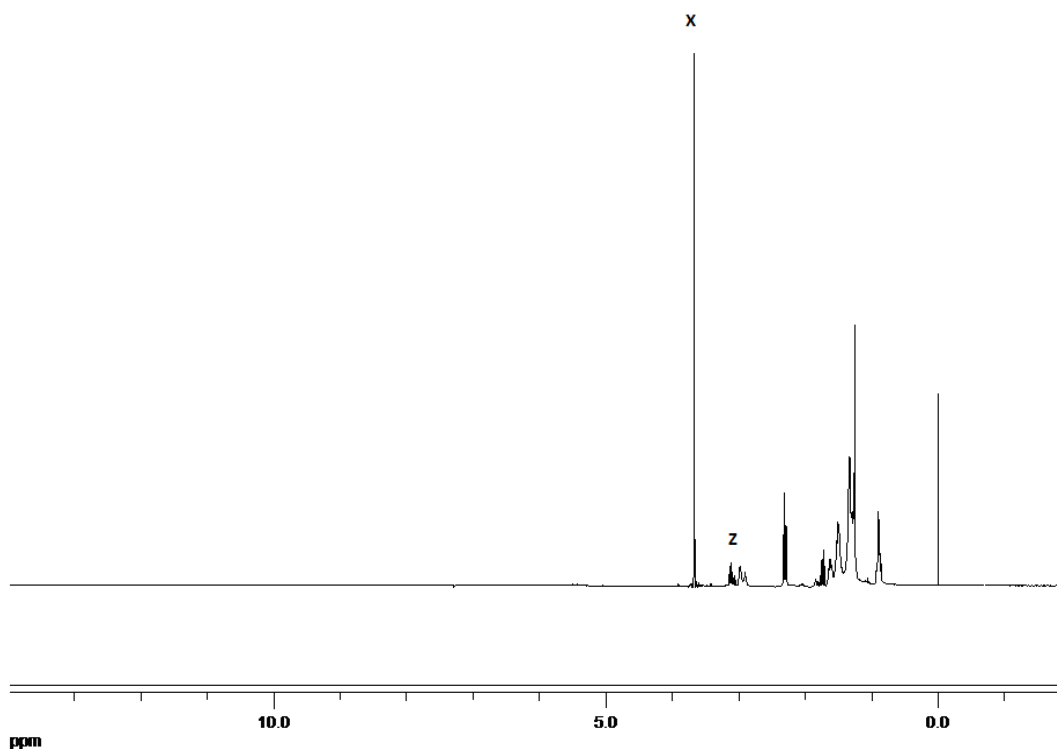


Figura 13. ^1H -RMN do epóxido de biodiesel de soja.

No espectro do produto intermediário para a reação - o biodiesel epoxidado, observamos o aparecimento de hidrogênios desblindados em torno entre 2,9-3,1 ppm (Z na figura 13), de isomeria *cis*, ligados aos carbonos geminais ao oxigênio do anel oxirano. A seletividade da reação de epoxidação foi determinada baseada no fato que hidrogênios olefinicos e de epóxidos possuem proporção 1:1 para um rendimento de 100 %, ou seja, para cada 2 hidrogênios Y, formam-se 2 Z, que foram considerados no cálculo, conforme a Equação 2.

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{Z} \times 100}{\text{Y}} \quad (\text{Equação 2})$$

Na figura 14, observa-se o espectro de IV obtido do biodiesel de soja. As vibrações características são apresentadas em 1740 e 3010 cm^{-1} , correspondendo aos estiramentos das ligações C=O do grupo acila de éster e C-H dos grupos olefínicos, respectivamente.

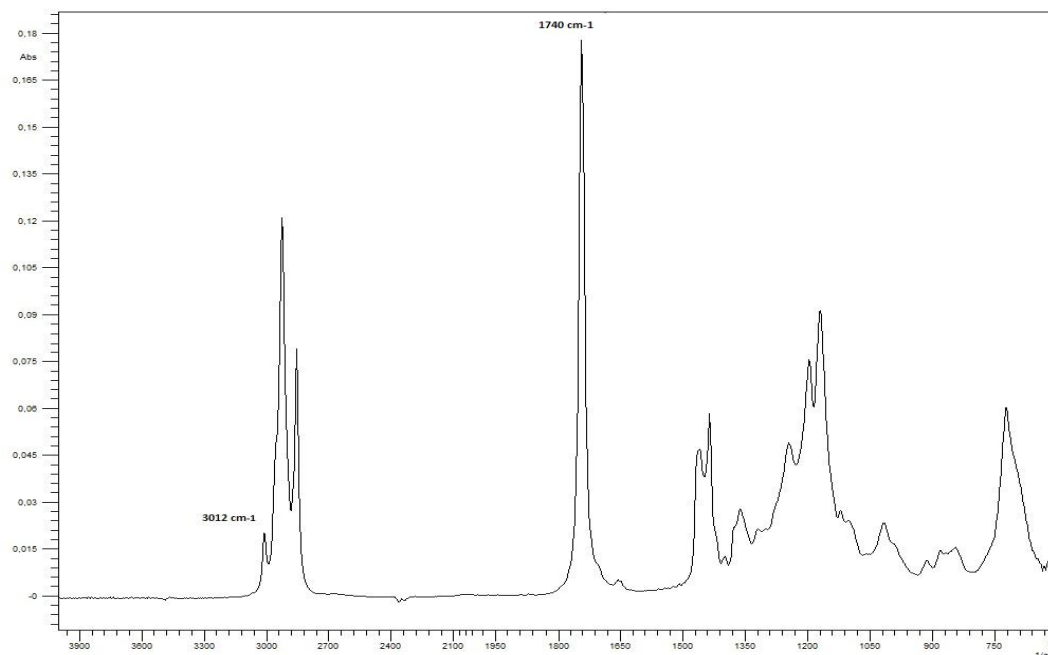


Figura 14. Espectro de IV do biodiesel de soja.

O espectro de IV do produto da epoxidação é diferenciado da figura 14, referente ao biodiesel, pelo aparecimento de duas bandas pouco pronunciadas em torno de 825 e 845 cm⁻¹ correspondentes ao anel do epóxido; desaparecem a banda de estiramento C-H olefínico do biodiesel entre 3012 cm⁻¹, e também as duplas ligações *cis* do biodiesel, na banda em torno de 722 cm⁻¹.

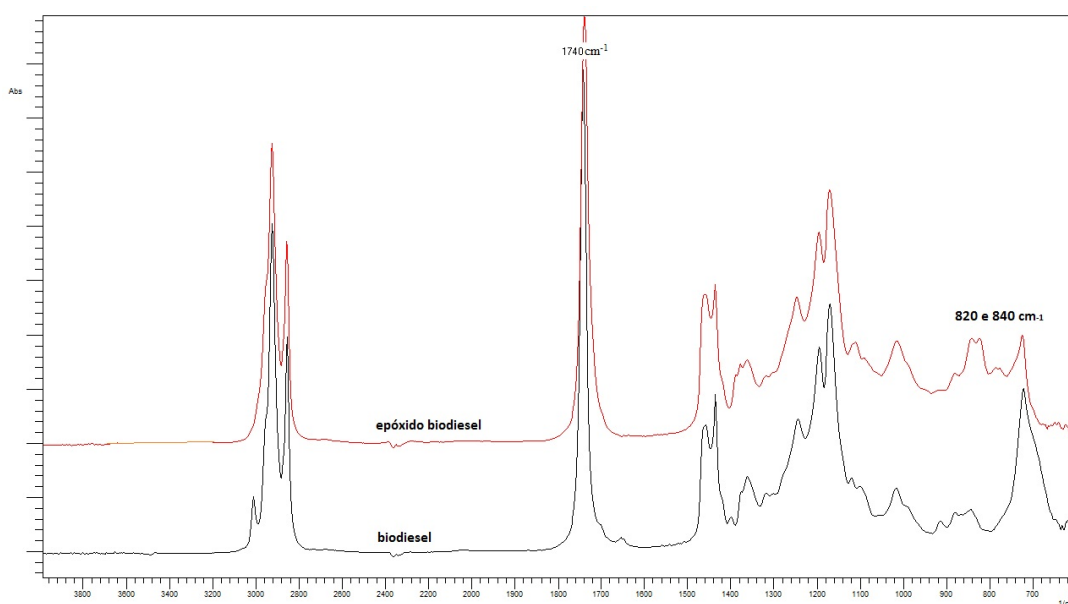


Figura 15. Espectro de IV do biodiesel e do produto de sua epoxidação.

5.2. Caracterização do catalisador $(Al_2O_3)_8(SnO)_2$

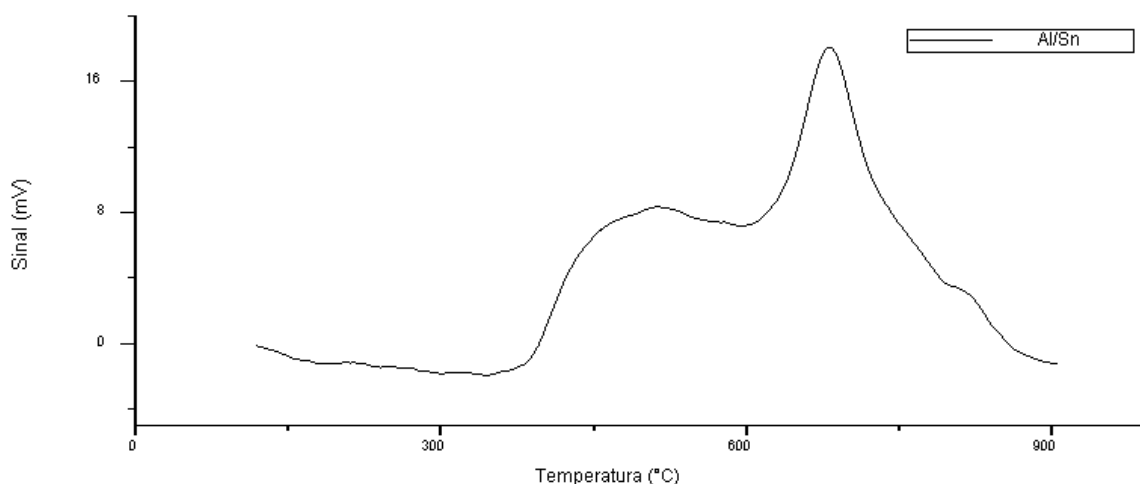


Figura 16. TPD- NH_3 e a predominância de sítios ácidos fortes.

A técnica de termodessorção de amônia (NH_3 -TPD) fornece como resultado final as temperaturas de dessorções deste gás, relacionando-as com a presença de sítios ácidos de um sólido. Resumidamente, os picos situados a baixas temperaturas são característicos de sítios ácidos fracos, enquanto os picos em altas temperaturas indicam a presença de catalisadores com sítios ácidos fortes. Como se observa no espectro acima (Figura 16), os picos aparecem em região de alta temperatura, sendo o mais relevante em torno de 760 °C, que remete à presença de sítios ácidos fortes, de grande importância catalítica.

Considerando a caracterização por adsorção de nitrogênio, existem cinco tipos de isotermas, classificadas quanto ao efeito do tamanho do poro sobre o processo adsorptivo. O catalisador analisado apresentou histerese do Tipo IV (Figura 17), evidenciando a incompleta reversibilidade do processo de adsorção e dessorção, ou seja, o processo de adsorção é diferente do processo de dessorção. Tal fato, somado ao tratamento matemático BET dos dados gerados que indicou a área superficial específica de 40.57 m²/g, confirmam a presença de mesoporos na estrutura textural do catalisador.

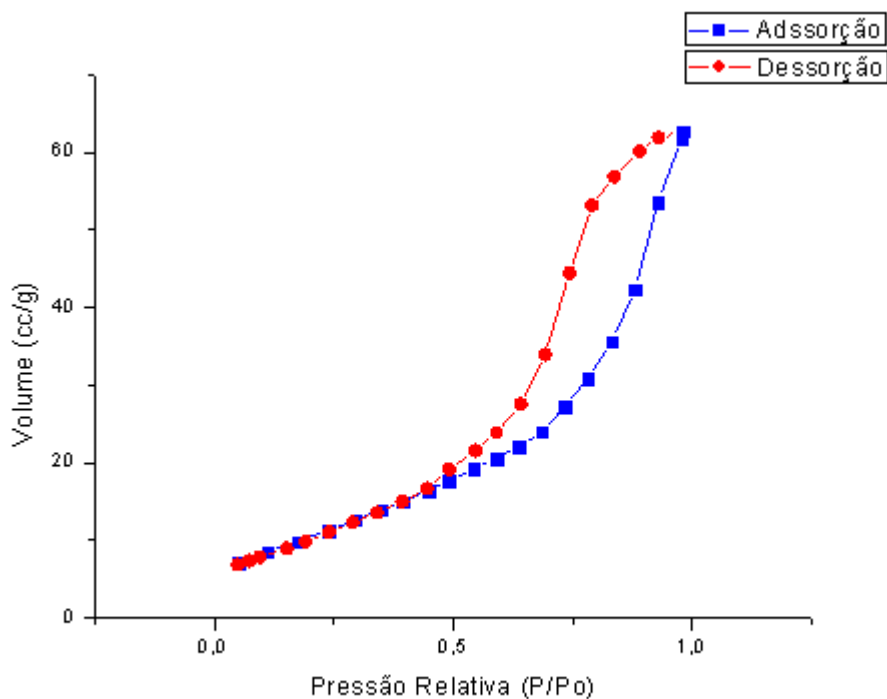


Figura 17. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso (N₂) na alumina dopada com óxido de estanho.

5.3. A reação de acetoxilação

A primeira etapa da reação proposta é a conversão do biodiesel de soja em epóxido de biodiesel de soja (EBS), utilizando perácido fórmico. Em seguida, uma segunda etapa é realizada na presença de um catalisador e anidrido acético, formando o radical acetóxido, que é incorporado ao anel oxirano, que é aberto. O resultado final é o biodiesel modificado, com novos grupos funcionais onde situavam as indesejadas insaturações. (Figura 18)

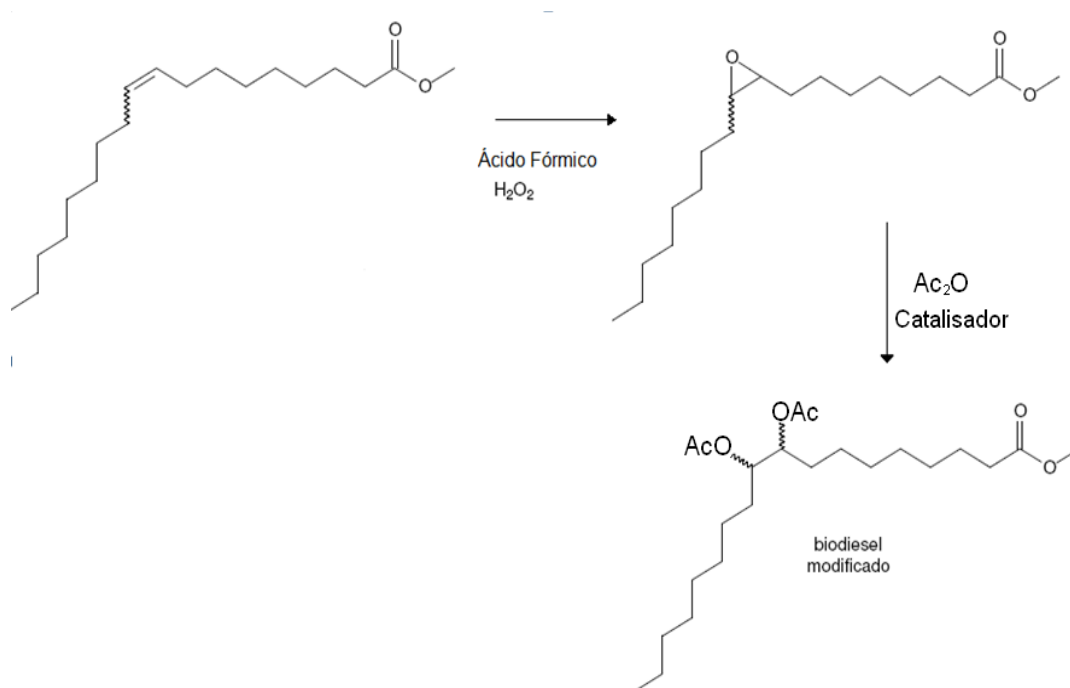


Figura 18. Etapas da reação de acetoxilação com anidrido acético.

O cálculo da seletividade para o produto final foi feito baseado na proporção máxima de metilas que seriam obtidas a partir do número de hidrogênios olefínicos, ou seja, para um rendimento de 100 % espera-se que haja 3 H metílicos da nova ramificação (pico A em 2,0 ppm) para cada H de epóxido reagido (pico Z, figura 13). Logo, o rendimento real é dado pelo número de novos H metílicos obtidos na integração do espectro de RMN ¹H, como mostra a Equação 3:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{A}{3Z} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

A evidência da formação do produto conforme o espectro infravermelho (figura 19) se dá pelo aumento da área da banda em 1750 cm⁻¹, indicando a sobreposição de mais sinais referentes ao estiramento C=O das carbonilas de éster que possuem a mesma frequência de vibração. Há também o desdobramento da banda correspondente ao estiramento da ligação C-O (1222 cm⁻¹) e o aumento da área em 1370 cm⁻¹, relacionada às vibrações C-H metílicos.

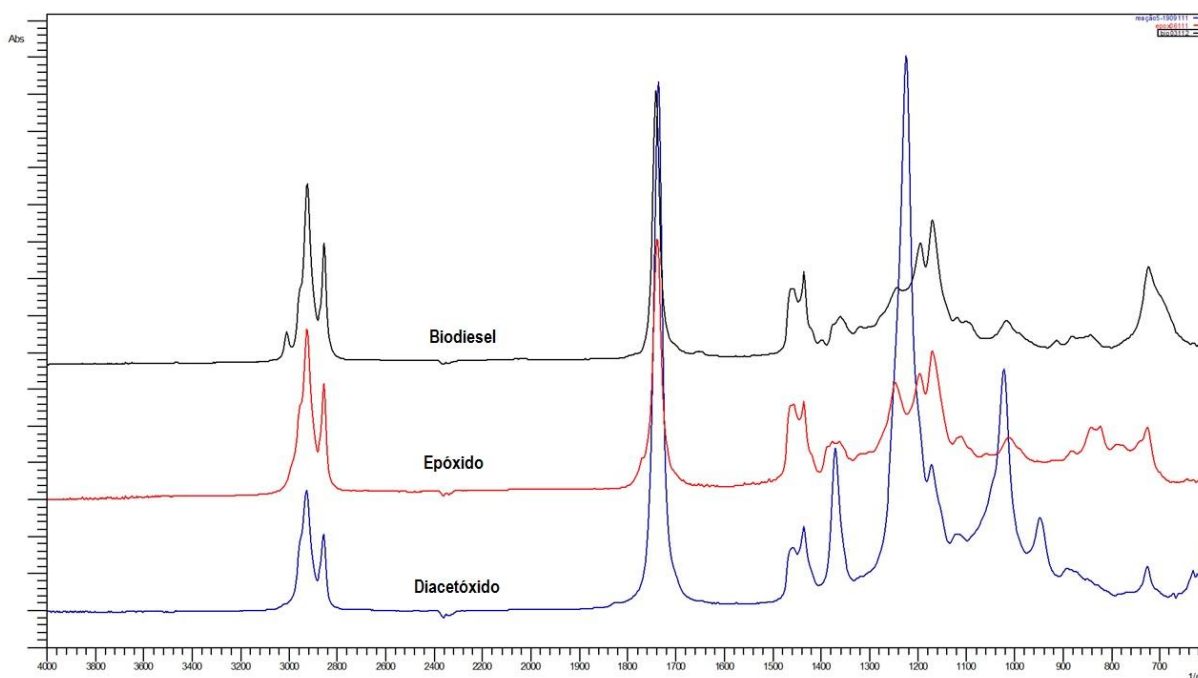


Figura 19. IV evidenciando a formação do produto e as fases reacionais.

Na Figura 20, temos o produto da reação do biodiesel epoxidado com o anidrido acético. Claramente percebe-se o desaparecimento do pico Z (figura 13) referente aos hidrogênios ligados aos carbonos no anel. O novo produto apresenta deslocamentos inéditos em torno de 2,0 ppm (pico A) - típico de metila pouco desblindada vizinha a uma carbonila – e um multiplete entre 4,9-5,5 relacionado aos hidrogênios metinos dos carbonos ligados as novas ramificações (pico B). Demais picos da figura 23 – δ : 0,8 (s, 6H); 1,1 (s, 20H); 1,4-1,5 (m, 6H); 2,2 (s, 2H).

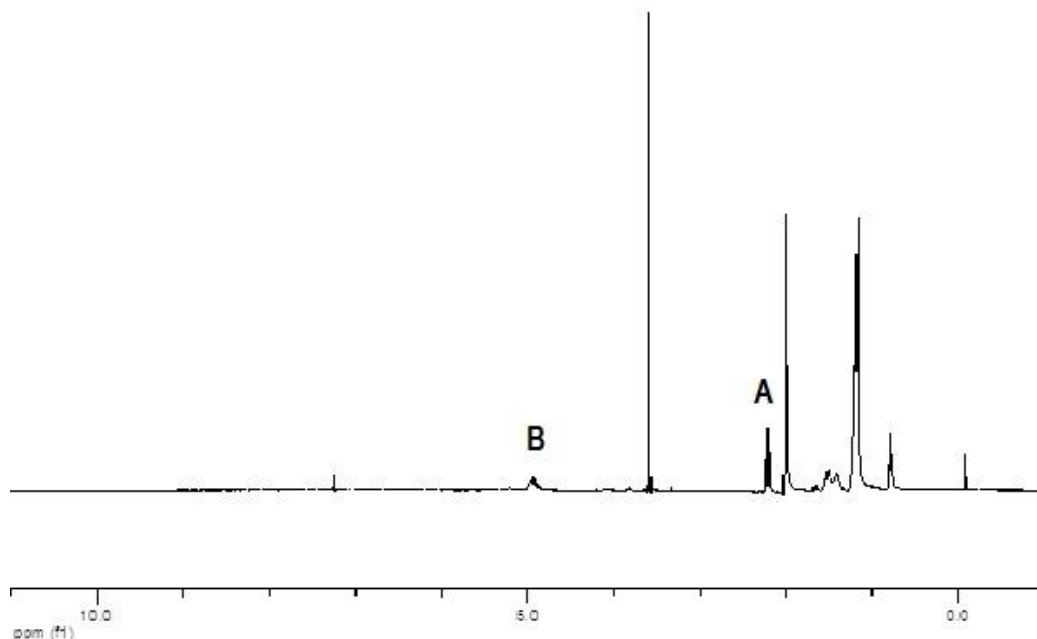


Figura 20. ^1H -RMN do diacetóxido de biodiesel de soja.

O espectro 2D COSY (Figura 21) cruza dois espectros de ^1H -RMN do produto, sendo que os picos definidos pela diagonal representam os Hs da substância, e os que estão fora da diagonal representam os Hidrogênios que se acoplam uns com outros. Estes picos denominados picos cruzados são gerados por transferência de magnetização que surge do acoplamento escalar (J). Logo, evidencia-se o acoplamento dos hidrogênios em 5,0 ppm com os hidrogênios vizinhos em 1,4-1,5 (m, 6H), não deixando dúvidas sobre a elucidação estrutural do produto.

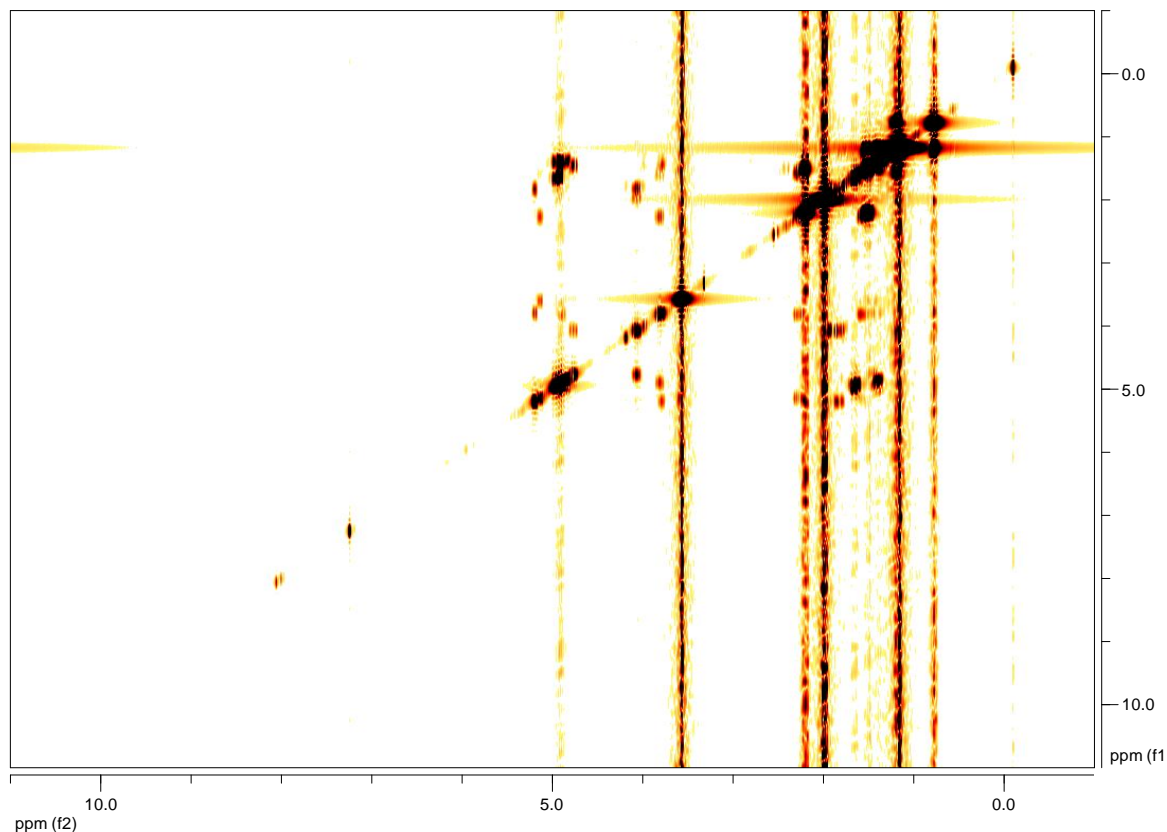


Figura 21. ^1H -COSY do diacetóxido de biodiesel de soja.

Em relação à percentagem mássica de catalisador ideal para resultados satisfatórios, foi feito um teste apresentado a partir dos dados da Tabela 5, onde é possível observar que a seletividade da reação para o produto diacetóxido é diretamente proporcional à quantidade do catalisador $(\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{SnO})_2$.

Tabela 5. Conversão e seletividade para a reação de acetoxilação empregando-se diferentes razões mássicas do catalisador.

Catalisador (%)	Conversão (%)	Seletividade (%)
0	10	10
1	66	60
5	92	79
10	98	87
15	100	97

5.4. Influência da temperatura

A otimização da reação, uma das propostas deste trabalho, envolve a elucidação de como a temperatura influencia a formação do produto. Na tabela 6, cada temperatura representa uma reação realizada sob as mesmas condições. Lembrando que a conversão refere-se à abertura do anel oxirano. Retirados os espectros, na Figura 22 temos a sobreposição das amostras, de onde se infere que o total desaparecimento da banda relativa ao anel epóxido (conversão) ocorre a partir de 110 °C. Este tipo de experimento está de acordo com os princípios da química verde, pois representa uma economia de energia ao verificar a quantidade ideal para a obtenção do objetivo final da reação.

Tabela 6. Ensaio de diferentes temperaturas na seletividade para o produto.

Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)
70	16,6	24,3
80	22,3	24,8
100	40,1	44
110	100	79,5
130	100	96,7
140	100	86,4
150	100	91,2

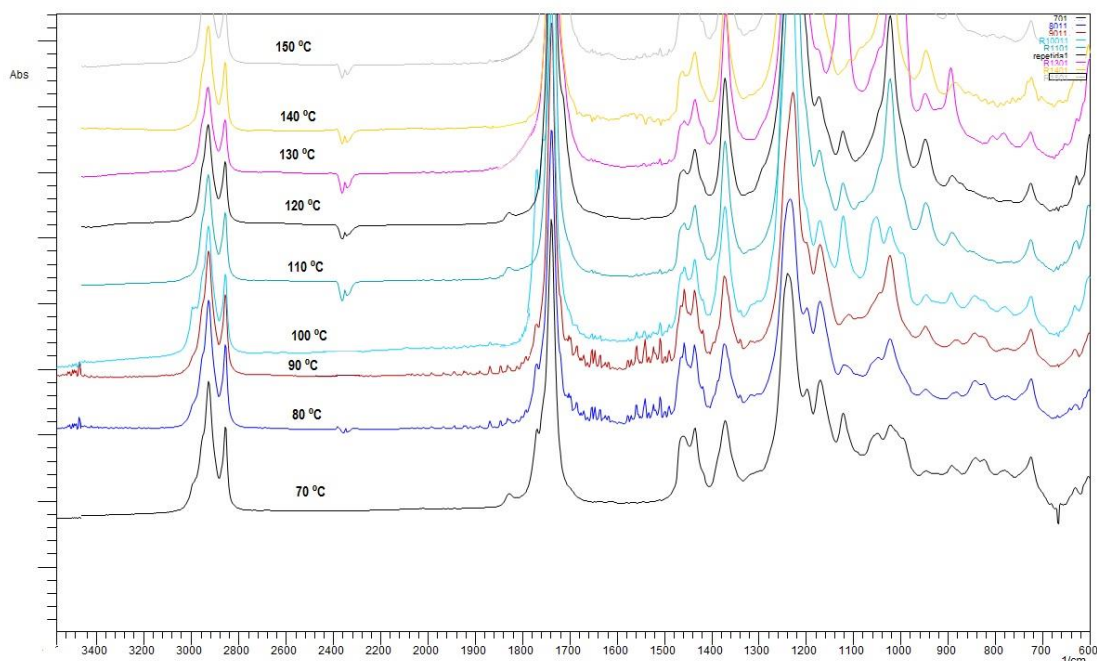


Figura 22. IV dos produtos da reação do epóxido de biodiesel e anidrido acético, na presença de catalisador de óxido de estanho dopado em alumina, em diferentes temperaturas, em 10 h de reação, e proporção biodiesel epoxidado:anidrido de 1:2 (m/m).

5.5. Influência da proporção mássica

O estudo da proporção ideal de biodiesel epoxidado e anidrido acético também foi feito. No começo do trabalho, o uso de excesso de anidrido acético em excesso na proporção mássica 1:2 (bio-epoxidado: anidrido) justificou-se, pois o mesmo era esperado para agir como solvente do meio reacional. Porém, verificou-se que a purificação do produto final era dispendiosa, sendo necessária outra etapa de lavagem. Com este teste, observou-se que mesmo nas menores porções de anidrido acético levaram ao produto desejado, poupando este reagente.

Tabela 7. Ensaio de diferentes proporções e a seletividade para o produto.

Prop. Mássica	Conversão (%)	Seletividade (%)
1: 0,5	100	81,6
1: 1	100	100
1: 3	91,3	83,9

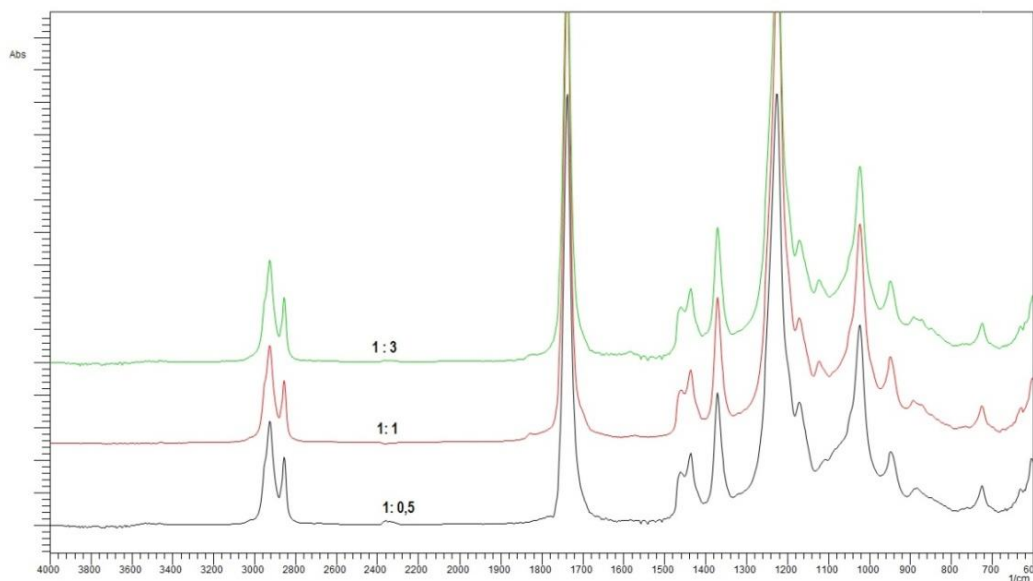


Figura 23. IV dos produtos da reação do epóxido de biodiesel e anidrido acético, na presença de catalisador de alumina dopada com óxido de estanho, em diferentes razões mássicas de biodiesel epoxidado:anidrido acético, em 10 h de reação.

5.6. Influência do tempo de reação

A reação de alíquotas, retirando-se uma pequena quantidade de amostra de hora em hora, foi realizada de modo a prever o tempo em que se inicia a formação do produto, bem como gerar economia energética. Utilizando da sobreposição espectral mostrada na figura 24, que mostra os tempos de reação, é possível avaliar, que o novo derivado de biodiesel começa a se formar a partir de 5 h, quando se verifica o desaparecimento das bandas referentes ao anel epóxido, além da sobreposição das bandas das carbonilas em 1750 cm^{-1} .

Outro dado que podemos inferir dos espectros sobrepostos na figura 24, é o estiramento O-H, evidenciado principalmente na segunda e terceira hora de reação ($3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$), representando o ácido acético que eventualmente é formado. As pequenas quantidades de amostras retiradas dificultam a purificação, e o estiramento do grupo acila do ácido acético residual pode ser visto em torno de 1820 cm^{-1} .

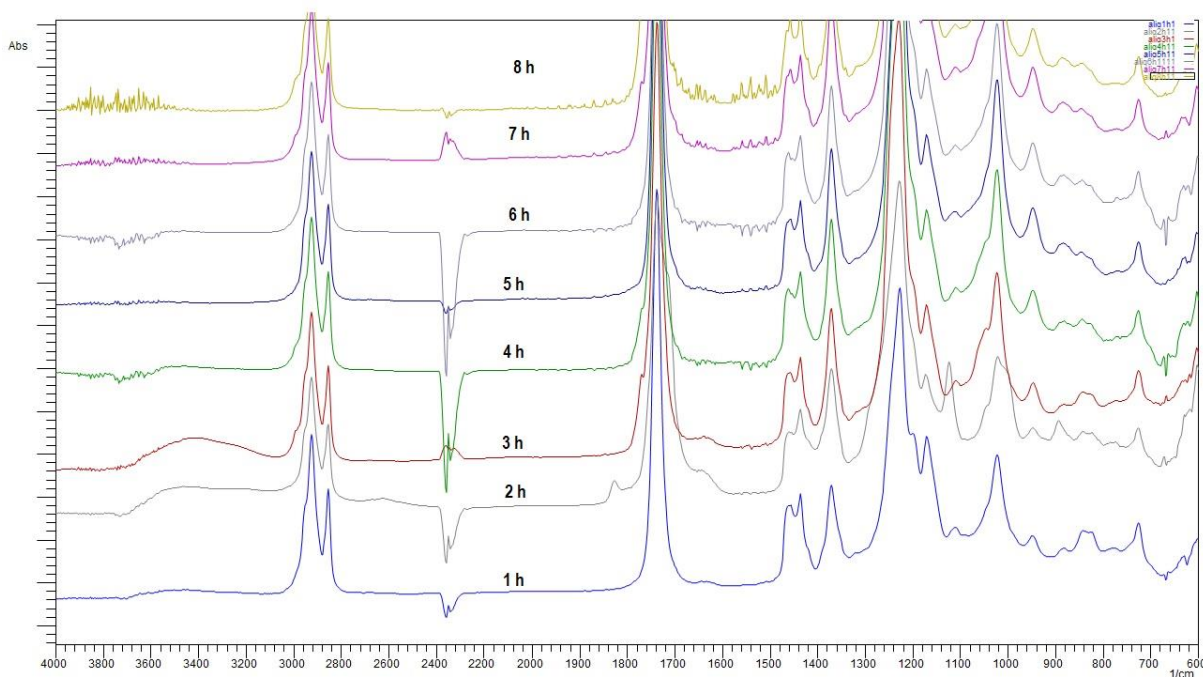


Figura 24. IV dos produtos da reação do epóxido de biodiesel e anidrido acético, em alíquotas retiradas de hora em hora, num intervalo de 8 h de reação.

5.7. Reciclo do catalisador

O resultado do reciclo para o catalisador $(Al_2O_3)_8(SnO)_2$ é apresentado na Figura 25. Tal ensaio visando a reutilização do mesmo foi realizada por centrifugação após a reação. A quantidade de reagentes utilizadas nas reações consecutivas foi proporcional à massa de sólido restante. A perda de massa foi mínima e após quatro ciclos a atividade catalítica foi quase praticamente preservada. Tal resultado indica que o catalisador ácido de Lewis alumina-óxido de estanho não sofre desativação durante a reação de acetoxilação, apresentando, portanto facilidade de separação do meio reacional, excelente atividade/ciclo, resistência a temperaturas superiores a 100 °C e tolerância à água.

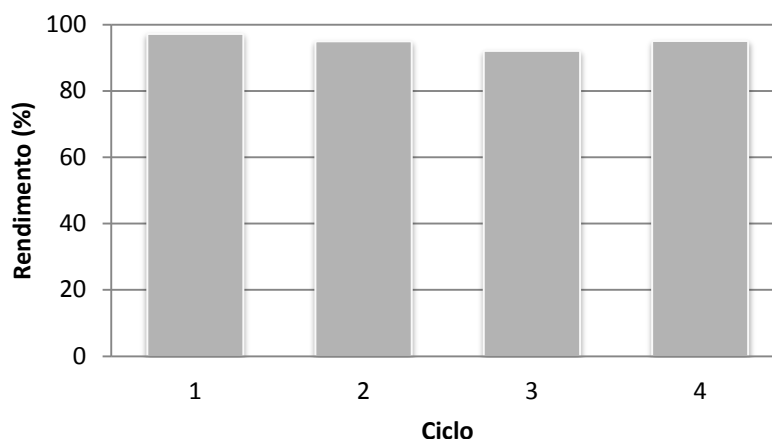


Figura 25. Reciclo do catalisador (Al₂O₃)₈(SnO)₂.

5.8. Teste com outros catalisadores

Com a finalidade de verificar se a reação de acetoxilação ocorria com rendimentos satisfatórios com outros catalisadores sólidos utilizados no Laboratório de Materiais e Combustíveis, foram realizadas reações com os catalisadores de Nióbio (Nb₂O₅.xH₂O), Estanho (SnO) e Zinco (ZnO). As amostras foram analisadas por ¹H-RMN e IV. Os resultados encontram-se na tabela 8.

Tabela 8. Seletividade dos catalisadores para o produto final. Calculado segundo a fórmula 2

Catalisador	Seletividade (%)
Nb ₂ O ₅ .xH ₂ O	71,9
ZnO	90,4
SnO	96,7

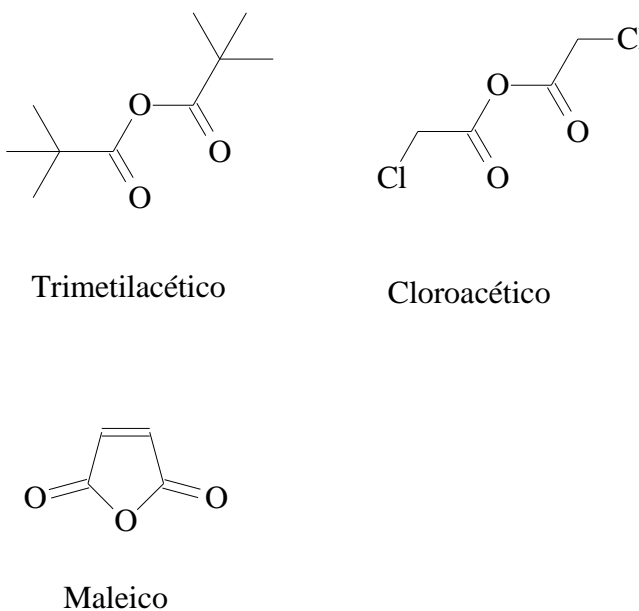
5.9. Teste com outros anidridos

Outros anidridos também foram testados e reagidos com epóxido de biodiesel, nas mesmas condições já citadas para o anidrido acético. Foram eles: trimetilacético, cloroacético e maleico, sendo este último, cíclico (Figura 26). Considerando a conversão do epóxido como o a diminuição da região Z correspondente ao anel oxirano, segue a tabela 9.

Tabela 9. Capacidade de outros anidridos de abertura do anel oxirano.

Anidrido	Conversão (%)
Cloroacético	11,3
Trimetilacético	79,5
Maleico	100

A formação dos novos derivados de biodiesel foi confirmada por IV e RMN de ^1H . A alta conversão gerada pelo anidrido trimetilacético, com seus três grupos metila substituintes, confronta com a menor taxa de conversão/abertura do anel epóxido, observada com o anidrido cloroacético, que possui grupos altamente eletronegativos (cloro), retiradores e competidores de densidade eletrônica. Este resultado demonstra um claro efeito eletrônico favorecendo a reação para o anidrido com maior nucleofilicidade. No entanto, a maior eficiência na obtenção do biodiesel modificado foi observado com o anidrido maleico (figura 27). Esta diferença provavelmente se deve ao menor efeito estérico deste em relação ao anidrido trimetilacético. Logo, conclui-se que tanto os efeitos estéreos quanto os eletrônicos são determinantes para a reação.

**Figura 26.** Estrutura de outros anidridos estudados.

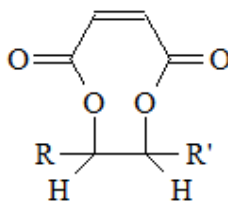


Figura 27. Produto formado da reação do epóxido de biodiesel com anidrido maleico.

5.10. Mecanismo da reação de acetoxilação

Existem dois átomos de carbono eletrofílicos no epóxido, e o melhor alvo para o nucleófilo numa reação SN_2 é o carbono menos substituído. O resultado observado pode ser explicado devido aos dois carbonos do anel (secundários) e portanto não há preferência no ataque. Tal como em outras reações de substituição nucleofílica de segunda ordem, o ataque ocorre por trás, o que resulta na inversão no átomo de carbono eletrofílico.

Provavelmente a melhor maneira de descrever a abertura do anel epóxido catalisada por ácido é com um mecanismo híbrido, envolvendo os dois tipos SN_1 e SN_2 . Em primeiro lugar, o oxigênio é protonado pelo metal, criando um bom grupo de saída (figura 28). Em seguida, a ligação carbono-oxigênio começa a quebrar e a carga positiva começa a construir-se no carbono. Ao contrário de uma reação SN_1 , o nucleófilo anidrido acético ataca o carbono eletrófilo antes mesmo de um completo carbocátion intermediário tem a oportunidade de se formar. O oxigênio oxirano, ainda coordenado ao metal, se liga então ao carbono do segundo grupo acila do anidrido. O catalisador é então regenerado, e o produto formado.

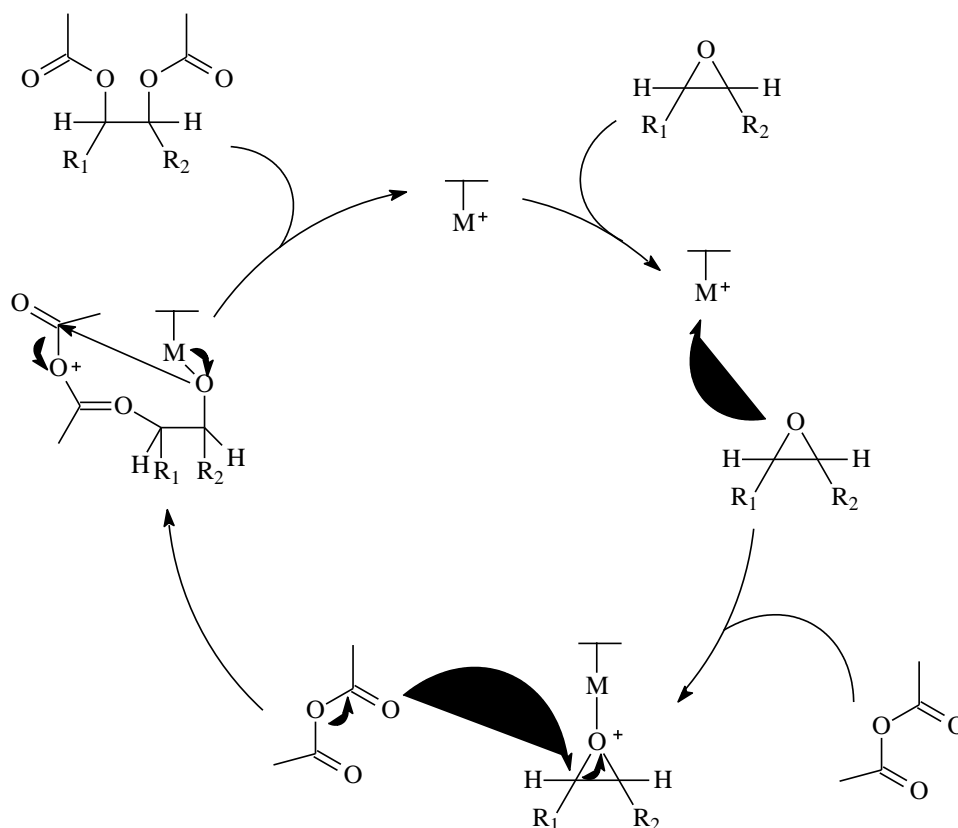


Figura 28. Proposta mecânica envolvendo a coordenação do oxigênio do anel oxirano em um sítio ácido de Lewis.

5.11. Estudo da estabilidade oxidativa

A avaliação da capacidade antioxidante e estabilidade frente a condições de oxidação acelerada foram feitas através de blendas do biodiesel de soja puro com o produto diacetóxido. Os resultados demonstram crescente estabilidade a partir de 25 % de mistura, indicando possível utilidade quando adicionado ao biocombustível.

Tabela 10. Tempos de indução para blendas biodiesel/biodiesel modificado.

Blendas (%)	Tempo de indução (h)
0 (biodiesel puro)	4,1
2,5	3,9
5	4,1
10	4,1
25	6,1
50	8,3

5.12. Análises físico-químicas

5.12.1. DSC e ponto de congelamento

Os principais fatores que influenciam sobre a temperatura de cristalização de cada biodiesel são o tamanho das suas moléculas e também a presença de ligações duplas nas cadeias carbônicas. Quando um material sofre algum tipo de mudança de estado físico ou quando sofre reação química, ocorre liberação ou absorção de calor. O DSC mede as variações de energia da amostra, durante o evento térmico.

Analisando a região onde ocorre o congelamento das amostras, obteve-se os dados observados na tabela 10, a temperatura do pico (peak), a temperatura que começa o processo de transição energética (Onset), e a variação de energia encontrada (H). Logo, a conclusão que se chega é que até a concentração de 50 %, o produto não foi capaz de gerar contribuições significativas no abaixamento do ponto de congelamento. Segundo a literatura, a forma de aquecimento ou resfriamento altera o intervalo de temperatura onde ocorre a cristalização⁸¹.

Tabela 11. Blendas e diferentes parâmetros analisados pela técnica de DSC.

Blendas biodiesel (%)	Peak (°C)	Onset (°C)	ΔH (J/g)
0	0,4	-0,2	-4,9
2,5	1	-0,8	-25,1
5	0,7	0,2	-6,9
10	-0,7	-3,2	-6,7
50	0,5	-0,2	-6,5

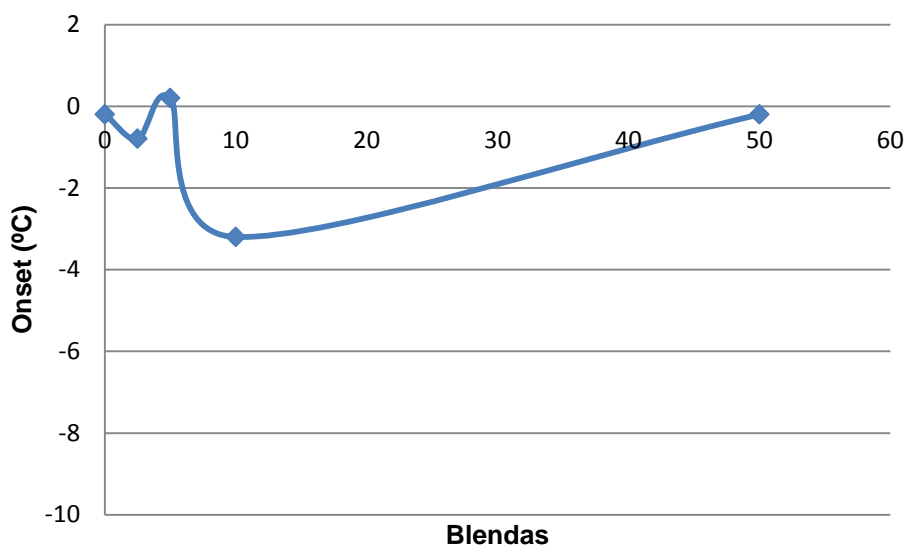


Figura 29. Capacidade anti-congelante das blendas de biodiesel/diesel baseadas no parâmetro onset.

5.12.2. Viscosidade

A medição da capacidade de escoamento das blendas apresentou alteração a partir de 25 %, chegando a 20 mm²/s em 100 % de biodiesel modificado. Sabe-se que qualquer aumento na viscosidade do biodiesel é altamente indesejável. Infelizmente, técnicas de modificação químicas e muitos aditivos, com propostas de melhorar as propriedades de escoamento a frio do biodiesel podem resultar num aumento da viscosidade. Qualquer método que introduz moléculas ramificadas volumosas, mesmo a níveis baixos, pode produzir um efeito dramático sobre a viscosidade, tal como demonstrado por Ming et al.⁸²

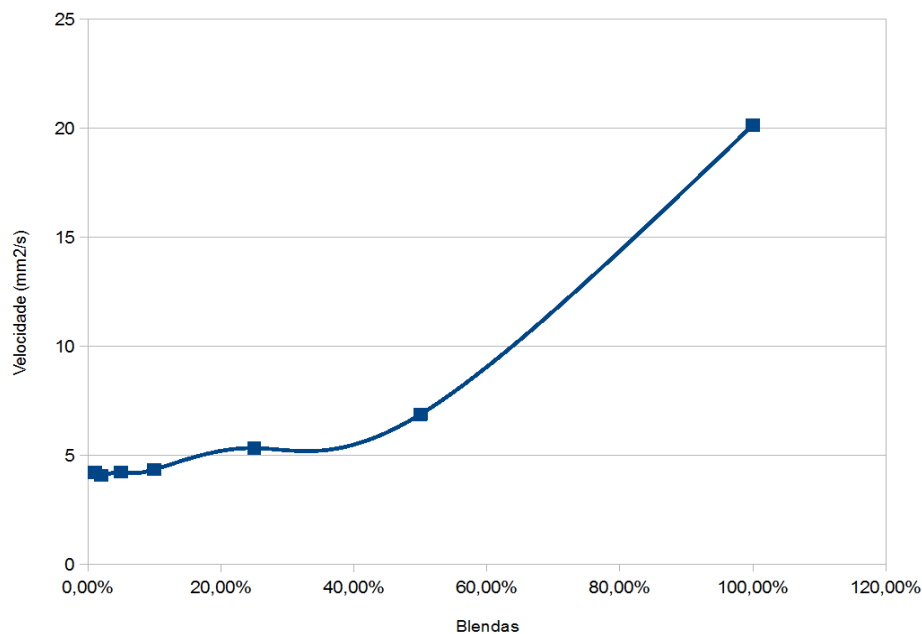


Figura 30. Viscosidade cinemática das blendas de biodiesel/diesel.

5.13. Testes biológicos

A tabela 12 mostra a média do halo de inibição das blendas da reação de acetoxilação para os microorganismos testados.

Tabela 12. Microorganismos e a média dos halos encontrados com o desvio, em centímetros.

Microorganismos	Blendas					
	1%	2,50%	5%	25%	50%	100%
<i>Aspergillus fumigatus</i>	-	13± 0,2	11,2± 0,5	-	12,3 ± 0	-
<i>Bacillus subtilis</i>	-	-	-	-	12,5 ± 1	-
<i>Escherichia coli</i>	-	-	-	-	11 ± 0,8	12,3 ± 0,5
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-	-	-	-	-	12,6± 0,5
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	-	-	-	12,6± 0,5	15,3± 0,5
<i>Trichophyton rubrum</i>	9,7±0,5	-	9,7 ± 0,5	10,3 ± 0,5	13 ± 0	14,7± 0,5
<i>Microsporum canis</i>	-	-	-	-	10,3± 0,5	14 ± 0

A metodologia utilizada no experimento biológico para a avaliação biocida sobre espécies fúngicas e bacterianas foi o método de perfuração em ágar, baseado na técnica descrita por Bauer et al.⁸³ Esse método é bastante utilizado em laboratórios de microbiologia para testes com possíveis antimicrobianos, uma vez que é fácil, rápido, econômico e também considerado confiável, sendo possível selecionar substâncias com potencial de grande utilidade química e farmacológica, sendo um dos testes biológicos mais apropriados para triagem de substâncias com potencial antimicrobiano.^{84,85}

Foram utilizados três fungos (*Aspergillus fumigatus*, *Trichophyton rubrum* e *Microsporum canis*) e quatro bactérias (*Bacillus subtilis*, *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*). O *Aspergillus fumigatus* é um fungo filamentoso muito comum no biodiesel e a blenda 2,5 % apresenta um resultado bem promissor, assim como a blenda de 5% do epóxido de biodiesel, não mostrado na tabela 12.

Outro resultado interessante é o para *Trichophyton rubrum* já que a blenda de 1 % é que mostrou atividade. Resultados com blendas menores que 1 % são interessantes, pois podem ser utilizados como aditivos de biodiesel.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6. CONCLUSÕES

6. Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, foi desenvolvido e otimizado um sistema catalítico heterogêneo para a modificação do biodiesel de soja, com anidrido acético e $(Al_2O_3)_8(SnO)_2$, alcançando-se boas taxas de conversão e seletividade. Os testes de otimização mostraram que as melhores condições reacionais são 110 °C, a melhor proporção entre os reagentes é de 1:0,5 (m/m BSE /anidrido) e 5 h. Efeitos estéreos e eletrônicos do reagente mostraram-se importantes na reação. O reciclo do catalisador apresenta-se como uma boa alternativa na busca de sistemas mais limpos, eficientes e aplicados à indústria.

Os produtos apresentaram aumento de viscosidade, que pode estar relacionada com o baixo desempenho na melhoria das condições a frio. Por outro lado, a boa estabilidade oxidativa permite que o mesmo seja aplicado como aditivo antioxidante ou como material de partida para derivados como lubrificantes e polímeros.

Levando em conta a mitigação dos problemas, outro objetivo foi atingido no sentido de mitigar os efeitos da contaminação e biodegradabilidade do biocombustível. A atividade biocida /bioestática do produto foi relevante, apresentando resultados para 6 espécies de microorganismos diferentes.

As principais perspectivas para a continuidade deste trabalho são o aprofundamento do estudo das reações com outros anidridos, que se mostraram satisfatórias preliminarmente; testes de entupimento a frio; métodos de isolamento do intermediário da reação, a fim de elucidar o correto mecanismo catalítico; otimização e padronização dos testes biocidas e análises químicas como ICP para garantir que o catalisador metálico não está sendo lixiviado para a fase orgânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Empresa de Pesquisa Energética (EPE) – disponível em www.epe.gov.br, acesso em 14.12.2012
2. Energia no Brasil e no mundo. Parte 1 Cap 2. Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel) – disponível em www.aneel.gov.br, acesso em 17.01.2013
3. Suarez, P.A.Z. et al, *Quim. Nova* **2007**, 30(3), 667
4. Resolução ANP 42
5. Pousa, G.P.A. et al. *Energy Policy*, **2007**, 35, 5393
6. Suarez, P.A.Z. et al. *Fuel*, **2009**, 88, 1143
7. *Chemistry Letters* **2008** 37(6), 620
8. *Synthetic Communications*, 41: 637–644 (**2011**)
9. Jacobsen N.E., Kakiuchi F., Konsler R.G., Larrow J. F. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38,773.
10. Dailey J.O.D. et al, *J Am Oil Chem Soc* (**2009**) 86:1101–1114
11. Samper M.D. et al, *J Am Oil Chem Soc* (**2012**) 89:1521–1528
12. Nicolau A et al. On the polymerisation of the epoxidised biodiesel. *Eur Polym J* (**2012**)
13. Liu Z. et al, *J Am Oil Chem Soc* (**2010**) 87:437–444
14. Gainsford, G.J., C.F. Hosie, and R.J. Weston. *Applied Catalysis A: General*, **2001**. 209: p. 269–277.
15. IEA, *World Energy Outlook* **2012**
16. Vigliano, R. ; *Brasil Energia* **2003**, 274, 54.
17. Lotero E. et al, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 5353
18. Passman, F., Dobranick, J.K., **2005** Morris, R.E. (Ed.), Sidges, Spain, pp. 18E22.
19. Bento, F.M., Englert, G.E., Gaylarde, C.C., Muller, I.L., **2004**. *Mat. and Corrosion* 55, 577e585.
20. Mariano, A.P., et al., 2008. *African J. of Biotech.* 7, 1323e1328.
21. Junior, J.S., Mariano, A.P., Angelis, D.F., **2009**. *African J. of Biotech.* 8, 2774e2778
22. Pasqualino, J.C., Montané, D., Salvadó, J., **2006**. *Biomass and Bioenergy* 30, 874e879
23. Chesneau, H.L., **2000**. In: *Proceedings of 2000 international joint power conference*, Florida, pp.1e8.
24. Gaylarde, C.C., Bento, F., Kelley, J., **1999**. *Brazilian Journal of Microbiology* 30, 1e10
25. Mittelbach, M., and Remschmidt, C. (**2005**) *Biodiesel the Comprehensive Handbook*, Second Edition.
26. Moser, B.R. (**2008**) *Energy & Fuels* 22(6):4301-4306.

27. Vyas, Amish P., Subrahmanyam, N., and Patel, Payal A. (2009). Fuel 88(4):625-628.
28. Knothe G. Fuel Processing Technology 2005;86:1070
29. Lee, I., Johnson, L.A., and Hammond, E.G. (1996) J. of the Am. Oil. Chem. Soc. 73(5):631-636.
30. Coultat, T.P. Alimentos: a química e seus componentes, Artmed, 2004, 63.
31. Ramalho, HF; 2010. 65 f. Dissertação de Mestrado em Química – Instituto de Química, UnB.
32. Carvalho, MS; 2008. 83 f. Dissertação de Mestrado em Química – Instituto de Química, UnB.
33. Smith, P.C.; et al. Fuel 88 (2009) 605–612.
34. Leeuwen, P. W. N. M., Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 139-168.
35. Oliveira, V.M.; 2011. 114 f. Tese de Doutorado em Química - Instituto de Química, UnB.
36. Smith, J. G.; Synthesis 1984, 629.
37. Löfström, C. M. G.; Ericsson, A. M.; Bourrinet, L.; Juntunem, S. K.; Bäckvall, J. E., J. Org. Chem. 1995,60, 3586.
38. Soulié, J.; Péricaud, F.; Lallemand, J. Y.; Tetrahedron Asymm. 1995, 6, 1367.
39. Ciaccio, J. A.; Stanescu, C.; Bontemps, J.; Tetrahedron Lett. 1992, 33, 1431.
40. Harder, S.; Lenthe, J. H.; Hommes, N. J. R. E.; Schleyer, P. R.; J. Amer. Chem. Soc. 1994, 116, 2508
41. Rocha, T. L. A. C.; Schuster, R. H.; Jacobi, M. M.; Samios, D. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, n° 5, p. 318-321, 2004.
42. Rubio, M.; Ramírez-Galicia, G.; López, L. J.. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, v. 726, p. 261–269, 2005.
43. Shi, h.; Zhang, z.; Wang, y. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 238, p. 13–25, 2005.
44. Zoeller, J. R.; Agreda, V. H.; Cook, S. L.; Lafferty, N. L.; Polichnowski, S. W.; Pond, D. M. "" Catalysis Today (1992), volume 13, pp.73-91.
45. Rocha WX, - Química 2000 , 1999
46. Science is Fun, Chemical of the Week, 2006
47. ChemGuide. Acid Anhydrides. 2006
48. Relatório anual 2003: A Evolução do Fenómeno da Droga na União Europeia e na Noruega.
49. Macor, J.; Sampognaro, A. J.; Verhoest, P. R.; Mack, R. A. Organic Syntheses, Collected

Volume 10, p.464 (2004).

50. British Petroleum. Acetic Anhydride: Frequently Asked Questions.
51. Celanese. Acetic Anhydride: Material Safety Data Sheet.
52. Data Sheets. International Occupational Safety and Health Information Centre.
53. Doll K. M. et al, J. OF SURFACTANTS AND DETERGENTS, VOL. 9, QTR. 4, **2006**
54. Ahn B. K. et al, Green Chem., **2012**, 14, 136
55. Erhan, S.Z., Sharma, B.K., Liu, Z., Adhvaryu, A., **2008**. J. Agric. Food Chem. 56, 8919–8925.
56. A. Guo, Y. J. Cho and Z. S. Petrovic, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **2000**, 38, 3900–3910.
57. Z. Lozada, G. J. Suppes, Y. C. Tu and F. H. Hsieh, J. Appl. Polym. Sci., **2009**, 113, 2552–2560.
58. M. A. R. Meier, J. O. Metzger and U. S. Schubert, Chem. Soc. Rev., **2007**, 36, 1788–1802.
59. L. L. Monteavaro, E. O. da Silva, A. P. O. Costa, D. Samios, A.E. Gerbase and C. L. Petzhold, J. Am. Oil Chem. Soc., **2005**, 82, 365–371.
60. L. A. Rios, P. P. Weckes, H. Schuster and W. F. Hoelderich, Appl. Catal., A, **2005**, 284, 155–161.
61. M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J. N. Kondo, S. Hayashi and K. Domen, Angew. Chem., Int. Ed., **2004**, 43, 2955–2958.
62. P. L. Dhepe, M. Ohashi, S. Inagaki, M. Ichikawa and A. Fukuoka, Catal. Lett., **2005**, 102, 163–169.
63. X. H. Mo, E. Lotero, C. Q. Lu, Y. J. Liu and J. G. Goodwin, Catal. Lett., **2008**, 123, 1–6.
64. J. A. Melero, L. F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias and D. Briones, Energy Fuels, **2009**, 23, 539–547.
65. J. A. Melero, L. F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias and R. Sanchez-Vazquez, Chem. Eng. J., **2010**, 161, 323–331.
66. T. Theppaleak, G. Tumcharern, U. Wichai and M. Rutnakornpituk, Polym. Bull., **2009**, 63, 79–90.
67. S. H. Bossmann et al, in Fabrication and Bio-Application of Functionalized Nanomaterials, Research Signpost, **2009**, pp. 171–206.
68. L. C. A. Oliveira, R. Rios, J. D. Fabris, V. Garg, K. Sapag and R. M. Lago, Carbon, **2002**, 40, 2177–2183.
69. R. C. C. Costa, M. de Fatima, F. Lelis, L. C. A. Oliveira, J. D. Fabris, J. D. Ardisson, R.

- Rios, C.N. Silva and R. M. Lago, *Catal. Commun.*, **2003**, 4, 525–529.
70. Cordeiro, C. S. et al, *Quim. Nova*, **2011**, vol. 34 pp. 477-486
71. Dalibor, H. DE 1185611. **1965**.
72. Thil, L.; Breitscheidel, B.; Disteldorf, W.; Dornik, K.; Morsbach, B. DE 19924339. **2000**.
73. Disteldorf, W.; Ubler, C.; Morsbach, B.; Peters, J.; Golfier, G. DE 10128306, **2002**.
74. Aracil, J.; Martinez, M.; Sanchez, N.; Corma, A. *Zeolites*. **1992**, 12, 233.
75. Sanchez, N.; Martinez, M.; Aracil, J.; Corma, A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1992**, 69, 1150.
76. Chagas, A. P.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 240
77. Pedrozo, TH, **2009**. 82 f. Dissertação de Mestrado em Química - Instituto de Química, UFPR
78. K.M. Doll, B.K. Sharma, S.Z. Erhan *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (**2007**), pp. 3513–3519
79. Glossaire des termes de base en science des polymeres (Recommandations **1996**) – disponível em www.gfp.asso.fr, acesso em 15.01.2013
80. LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. *Química Nova* vol.32 no, **2009**.
81. González Gómez, m. E., Howard-hildige, r., Leahy, j. J., rice, b., *Fuel*, Volume 81, p. 33-39, **2002**.
82. T. C. Ming et al., *Eur. J.Lipid Sci. Technol.* 107 (**2005**) 505–512.
83. Bauer, a.w., Kirby, w.m.m., Sherris, j.c., Turch, m. *American Journal of Clinical Pathology*, Vol. 45, p. 494–496, **1966**.
84. Rios J.L., Recio MC., Villar A. *Journal of Ethnopharmacology*, **1988** vol. 23, 127-149.
85. Allen, K. L; Molan, P. C.; Reid, G. M. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, Vol. 43, p.817-822, **1991**.