



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE PARA USOS ESPECIAIS

ALUNO: Henderson Ivan Quintero Perez

ORIENTADOR: Prof .Dr. Rubens Maciel Filho

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas, SP
Dezembro de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Q457p Quintero Perez, Henderson Ivan
Produção de biolubrificante para usos especiais /
Henderson Ivan Quintero Perez. --Campinas, SP: [s.n.],
2009.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Óleos lubrificantes. 2. Mamona. 3. Destilação. 4.
Otimização matemática. I. Maciel Filho, Rubens. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Production of biolubricant for especial uses

Palavras-chave em Inglês: Oils lubricating, Castor, Distillation, Mathematical
optimization

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Paula Sbaite Duarte Dos Santos, Ana Clélia Ferreira

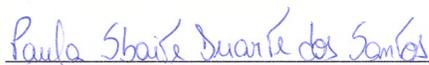
Data da defesa: 09/12/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

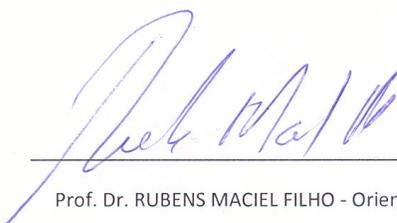
Dissertação de Mestrado defendida por Henderson Ivan Quintero Perez e aprovada em 09 de dezembro de 2009 pela banca constituída pelos doutores:



Dra. ANA CLÉLIA FERREIRA - Titular 1



Dra. PAULA SBAITE DOS SANTOS - Titular 2



Prof. Dr. RUBENS MACIEL FILHO - Orientador

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho – Orientador

**Dedico este trabalho a minha família e ao
meu amor, amiga e companheira Lia.
Agradeço pelo carinho incondicional,
pela atenção e por nunca deixar que
eu enfraqueça nos momentos difíceis**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por iluminar meu caminho, por me prover a força necessária para afrontar todas as situações e por as oportunidades que me foram concedidas.

A professora Dra. Maria Regina Wolf Maciel e o professor Dr. Rubens Maciel Filho pela orientação, motivação e apoio em todos os momentos da realização desta tese.

A minha querida família que é meu grande apoio, a meus pais Pedro Rafael Quintero e Maria Del Carmen Perez pelo carinho, amor, compreensão e pelo grande esforço para me ajudar na realização de meus sonhos.

A minha irmã July Carolina Quintero e a minha Querida sobrinha Nazly Catalina por seu grande amor e carinho.

A meus amigos Julian, Laura, Ruben, Karina, Yurani, Luisa, Sergio, Monica, Jairo, Leonardo e Oscar pelo apoio e amizade.

A meu amor Lia Margarita Cohen por sua compreensão, carinho, confiança, e por ser minha companheira inseparável em todos os momentos da nossa vida.

Aos colegas do laboratório LDPS/LOPCA pela grande amizade e pela atenção dispensada na realização desta tese.

A PETROBRAS pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

INDICE

Resumo	XV
ABSTRACT	XVII
Capítulo 1	1
1. Introdução e Justificativa.....	1
1.1 Objetivos.....	3
1.2 Estrutura da Dissertação.....	4
Capítulo 2	6
2. Revisão Bibliográfica	6
2.1 Estado da Arte	6
2.2 Fundamentos Teóricos	8
2.2.1 Óleo de Mamona	8
2.2.2 Álcool Isoamílico	13
2.2.3 Biolubrificante	15
2.2.4 Variáveis de processo	18
2.2.5 Planejamento Experimental.....	21
2.2.6 Destilação Molecular	24
2.2.6.1 Destilador Molecular de Filme Descendente	25
2.2.7 Propriedades físicas e químicas dos Biolubrificantes	27
2.2.8 Análises Térmicas	30
2.2.8.1 Termogravimetria Derivada (DTG)	31
2.2.8.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)	31
2.2.8.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	32
2.2.9 Propriedades Reológicas	33
2.2.10 Processos de produção de Biolubrificantes.....	34
2.2.10.1 Transesterificação	34
2.2.10.2 Esterificação	36
2.3 Conclusão do Capítulo	36
Capítulo 3	38
3. Materiais e Métodos	38

3.1 Matéria-Prima	38
3.2 Reagentes	39
3.3 Equipamentos Utilizados	39
3.4 Métodos Analíticos	40
3.4.1 Ácidos Graxos Livres – Índice de Acidez	40
3.4.2 Teor de Umidade	41
3.4.3 Densidade e Viscosidade	42
3.4.4 Determinação de Curvas Termogravimétricas	43
3.4.5 Determinação de Capacidade Calorífica e Curvas Calorimétricas ...	44
3.4.6 Conversão em ésteres e determinação de alcoóis livres	45
3.4.7 Estudo Reológico	50
3.5 Procedimento experimental	51
3.5.1 Reação	52
3.5.2 Separação	52
3.5.3 Purificação	53
3.6 Conclusão do Capítulo	54
Capítulo 4	55
4.2 Ensaio Preliminares	55
4.3 Planejamento Experimental	61
4.3.1 Validação da resposta HPLC	61
4.3.2 Análise dos resultados do planejamento correspondente ao tempo de reação (60 min)	62
4.3.2.1 Efeito das variáveis sobre a conversão em ésteres	62
4.3.2.2 Validação dos resultados do planejamento experimental completo (linear) por análise de variância	64
4.3.2.3 Metodologia de superfície de resposta	67
4.3.3 Otimização da reação utilizando planejamento estrela e metodologia de superfície de resposta	70
4.3.4 Análises dos resultados do planejamento correspondente ao tempo de reação (60 min)	71
4.3.4.1 Efeito das variáveis sobre a conversão em éster	71

4.3.4.2 Validação dos resultados obtidos no planejamento experimental estrela	73
4.3.4.3 Metodologia de superfície de resposta	76
4.4 Tratamento para isolamento do Biolubrificante e Co-produtos	79
4.4.1 Tratamento A	80
4.4.2 Tratamento B	81
4.4.3 Tratamento C	83
4.5 Conclusões do Capítulo	85
Capítulo 5	86
5.1 Caracterização Físico – Química	86
5.1.1 Caracterização do Óleo de Mamona	86
5.1.2 Caracterização do Biolubrificante de óleo de Mamona	87
5.1.3 Comportamento Térmico e Oxidativo	89
5.1.4 Estudo Reológico	95
5.2 Conclusões do capítulo	104
Capítulo 6	105
6.1 Conclusões	105
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Óleo de mamona e as sementes	9
Figura 2.2 – Folha da planta de Mamona	9
Figura 2.3 – Estrutura Química do Ácido Ricinoleico	10
Figura 2.4 – Estrutura Química do Álcool isoamílico	14
Figura 2.5 – Fotografia do Protótipo Nacional de Destilação Molecular	26
Figura 2.6 – Etapas da Reação de Transesterificação	36
Figura 2.7 – Reação de Esterificação	37
Figura 3.1 – Foto do Calorímetro de varredura diferencial DSC 823e pertencente ao LOPCA/UNICAMP	44
Figura 3.2 – Cromatógrafo marca WATER pertencente ao LOPCA – LDPS	46
Figura 3.3 – Cromatograma do óleo de mamona puro usando cromatografia líquida por exclusão de tamanho (GPC).....	48
Figura 3.4 – Cromatograma do Biodiesel de mamona purificado (Etil Ricinoleato) usando cromatografia de permeação em gel (GPC).....	48
Figura 3.5 – Cromatograma do biolubrificante de mamona purificado (Isoamil Ricinoleato) usando cromatografia de permeação em gel (GPC)....	49
Figura 3.6 – Cromatograma da álcoolise do óleo de mamona utilizando cromatografia líquida por exclusão de tamanho (GPC).....	50
Figura 3.7 – Montagem de reação de Transesterificação	52
Figura 3.8 – Rotoevaporação do produto da reação	53
Figura 3.9 – Fluxograma Geral do Processo de Produção do Biolubrificante por transesterificação.....	54
Figura 4.1 – Gráfica de conversão VS Tempo da Transesterificação do óleo de mamona com álcool Isoamílico – ensaio 1	55
Figura 4.2 – Gráfica de conversão VS Tempo da Transesterificação do óleo de mamona com álcool Isoamílico – ensaio 2	56
Figura 4.3 – Gráfica de conversão VS Tempo da Transesterificação do óleo de mamona com álcool Isoamílico – ensaio 3	57
Figura 4.4 – Gráfica de conversão VS Tempo da Transesterificação do	

óleo de mamona com álcool Isoamílico – ensaio 4	58
Figura 4.5 – Gráfica de Pareto dos efeitos das variáveis sobre a conversão.....	63
Figura 4.6 – Valores observados VS Valores preditos para a conversão em éster com 60 min de reação	66
Figura 4.7 – Superfície de resposta para a conversão em éster em função da temperatura e da concentração de catalisador	67
Figura 4.8 – Curva de contorno para a conversão em éster em função da temperatura de reação e da concentração de catalisador	67
Figura 4.9 – Superfície de resposta para a conversão em éster em função da concentração de catalisador e da relação molar álcool Isoamílico – Óleo de mamona	68
Figura 4.10 – Curva de contorno para a conversão em éster em função da concentração de catalisador e da relação molar álcool Isoamílico – Óleo de mamona	68
Figura 4.11 – Superfície de resposta para a conversão em éster em função da Temperatura e da relação molar álcool Isoamílico – Óleo de mamona ...	69
Figura 4.12 – Curva de contorno para a conversão em éster em função da Temperatura de reação e da relação molar álcool Isoamílico – Óleo de mamona	69
Figura 4.13 – Gráfico de Pareto dos efeitos principais (Lineares e Quadráticos) no planejamento estrela 2^3	73
Figura 4.14 – Valores observados VS Valores preditos para conversão em éster para o planejamento estrela 2^3	75
Figura 4.15 – Superfície de resposta para a conversão em éster em função da Temperatura e da concentração de catalisador – planejamento estrela.....	76
Figura 4.16 – Curva de contorno para a conversão em éster em função da Temperatura de reação e da concentração de catalisador – planejamento estrela	76
Figura 4.17 – Superfície de resposta para a conversão em éster em função	

da relação molar álcool – Óleo de mamona e da concentração de catalisador – planejamento estrela	77
Figura 4.28 – Curva de contorno para a conversão em éster em função da relação molar álcool – Óleo de mamona e da concentração de catalisador – planejamento estrela	77
Figura 4.19 – Superfície de resposta para a conversão em éster em função da relação molar álcool – Óleo de mamona e da Temperatura – planejamento estrela	78
Figura 4.20 – Curva de contorno para a conversão em éster em função da relação molar álcool – Óleo de mamona e da Temperatura – planejamento estrela	78
Figura 4.21 – separação das fases éster e glicerol – tratamento B.	81
Figura 4.22 – Fluxograma de Processo de Neutralização in situ – Tratamento B	83
Figura 4.23 – Produto Purificado por Destilação Molecular	84
Figura 5.1 – Curva TG/TGA do óleo de mamona em atmosfera de nitrogênio	90
Figura 5.2 – Curva TGA do Biodiesel de mamona em atmosfera de nitrogênio	90
Figura 5.3 – Curva TGA do Biolubrificante de mamona em atmosfera de nitrogênio	91
Figura 5.4 – Curva DSC do óleo de Mamona em atmosfera de Nitrogênio.....	92
Figura 5.5 – Gráficas de Entalpia e Capacidade calorífica VS Temperatura para o Óleo de mamona bruto.....	92
Figura 5.6 – Curva DSC do Biodiesel de Mamona em atmosfera de Nitrogênio.....	93
Figura 5.7 – Gráficas de Entalpia e capacidade calorífica VS Temperatura para o Biodiesel de Mamona.....	93
Figura 5.8 – Curva DSC do Biolubrificante em atmosfera de nitrogenio.....	94

Figura 5.9 – Gráficas de Entalpia e Capacidade calorífica VS Temperatura para o Biolubrificante.....	94
Figura 5.10 – Comportamento reológico do óleo de mamona a diferentes temperaturas	96
Figura 5.11 – Comportamento reológico do Biodiesel de mamona a diferentes temperaturas	96
Figura 5.12 – Comportamento reológico do Biolubrificante de mamona a diferentes temperaturas	97
Figura 5.13 – Viscosidade VS Taxa de cisalhamento a 40 °C	98
Figura 5.14 – Viscosidade VS Taxa de cisalhamento a 100 °C	98
Figura 5.15 – Viscosidade VS temperatura para óleo de mamona ajustada com três modelos.....	101
Figura 5.16 – Gráfica de viscosidade VS Temperatura do biodiesel e biolubrificante de mamona.....	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Especificações internacionais do óleo de mamona.....	9
Tabela 2.2 – Volumes de produção de óleo de mamona no mundo	11
Tabela 2.3 – Tabela Geral de Análise de Variância (ANOVA).....	22
Tabela 3.1 – Propriedades físicas do óleo de mamona comercial	38
Tabela 3.2 – Composição em ácidos graxos do óleo de mamona	39
Tabela 4.1 – Faixa de valores estudados no planejamento experimental completo	61
Tabela 4.2 – Planejamento experimental completo 2^4 para estudo da conversão em éster com 30, 60, 90 e 120 min de reação	62
Tabela 4.3 – Efeito das variáveis sobre a conversão em éster com 60 min de reação	63
Tabela 4.4 – Coeficientes de regressão dos efeitos principais das variáveis sobre a conversão com 60 min de reação	64
Tabela 4.5 – Tabela ANOVA do Statistica para 60 min de reação	64
Tabela 4.6 – Tabela ANOVA completa para 60 min de reação	65
Tabela 4.7 – Faixa de valores estudados no planejamento experimental em estrela	71
Tabela 4.8 – Planejamento experimental 2^3 em estrela para estudo da conversão em éster com 60 min de reação	71
Tabela 4.9 – Efeitos das variáveis sobre a conversão em éster	72
Tabela 4.10 – Coeficientes de regressão dos efeitos principais do planejamento estrela	73
Tabela 4.11 – Tabela ANOVA do Statistica para o planejamento estrela 2^3	74
Tabela 4.12 – Tabela ANOVA completa para o planejamento estrela 2^3	74
Tabela 4.13 – Controle de propriedades para o tratamento A.....	81
Tabela 4.14 – Controle de propriedades para o tratamento B.....	82
Tabela 4.15 – Rendimento dos produtos após tratamentos A e B.....	83
Tabela 5.1 – Caracterização do Óleo de mamona	86
Tabela 5.2 – Caracterização do Biolubrificante do Óleo de mamona	87

Tabela 5.3 – Especificações do Óleo lubrificante mineral da empresa GIRUX MOTOR	89
Tabela 5.4 Viscosidade do Óleo de mamona a diferentes temperaturas.....	99
Tabela 5.5 Valores das constantes para os diferentes modelos de viscosidade.....	101
Tabela 5.6 Viscosidade do Biodiesel de mamona a diferentes temperaturas.....	102
Tabela 5.7 Viscosidade do biolubrificante de mamona a diferentes temperaturas.....	102

Resumo

O biolubrificante é um lubrificante alternativo obtido a partir de fontes renováveis e representa um importante avanço nos produtos de lubrificação por ele ser biodegradável e não tóxico para os seres humanos e para o ambiente. O desenvolvimento destes produtos vem crescendo devido a eles adquirirem melhores propriedades requeridas para os lubrificantes como alto índice de viscosidade, volatilidade baixa e boa lubricidade. Neste trabalho foi realizada a síntese do biolubrificante pela transesterificação de óleo de mamona com o álcool isoamílico em presença de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio como catalisador. O óleo de mamona foi selecionado devido a que ele tem características singulares porque contém aproximadamente 90% de ácido ricinoleico, que apresenta 03 oxigênios em sua molécula, e permite proporcionar à molécula produzida boa estabilidade térmica e boa viscosidade.

Através do planejamento fatorial foi analisada a influência na conversão das variáveis do processo de transesterificação, sendo estudados os efeitos da temperatura de reação, concentração de catalisador, nível de agitação e razão molar álcool isoamílico: óleo de mamona. Com os resultados do planejamento foi obtido um modelo codificado de segunda ordem que descreve a conversão em éster em função das variáveis analisadas, utilizando-se este modelo foram geradas as superfícies de resposta para determinar os pontos que fornecem maior conversão. Os melhores resultados foram obtidos a razão molar álcool isoamílico: óleo de mamona igual a 15:1, 1,5% p/p de hidróxido de potássio e temperatura de reação de 65 °C tendo sido atingida uma conversão em éster de 93% .

Neste estudo foi utilizada a destilação molecular para a separação dos produtos e co-produtos da reação, tendo sido de grande utilidade na separação de produtos ésteres com as características dos biolubrificantes por se tratar de moléculas termicamente sensíveis e de alto peso molecular. A caracterização do produto foi realizada avaliando-se propriedades importantes como: Teor de umidade, índice de

acidez, densidade, viscosidade dinâmica e cinemática, índice de viscosidade e análises térmicas e reológicas.

Palavras-Chave: Óleo de Mamona, Álcool Isoamílico, Biolubrificante, Transesterificação, Destilação Molecular.

ABSTRACT

Biolubricant is an alternative lubricant made from renewable sources; it is an important advance to lubrication products because it is biodegradable and non toxic for humans and the environment. The development of these products is increasing because they have better lubricant properties such as high viscosity index, low volatility and good lubricity. In this work, it was performed the biolubricant synthesis by transesterification of castor oil with isoamyl alcohol in the presence of sodium hydroxide or potassium hydroxide as catalyst. It was selected the castor oil due to its unique characteristics because it contains approx 90 % of ricinoleic acid which has three oxygen atoms in its molecule, and this allows to promote good thermal stability and good viscosity to the molecule developed.

Through the factorial design it was analyzed the influence to ester conversion of the transesterification process variables and the effects of reaction temperature, catalyst concentration and agitation level and alcohol-oil molar ratio were studied. One second-order model was obtained to predict the ester conversion as a function of analyzed variables and this model was used to generate the response surface to identify areas that provide higher conversion. Ester conversion of 93 % was obtained at 65 °C, with 15:1 isoamyl alcohol: castor oil molar ratio and catalyst concentration of 1.5% of potassium hydroxide by weight of castor oil.

In this study, it was used the molecular distillation for separation of the reaction products. This technique has great utility in the separation of ester products with biolubricants characteristics because those molecules are thermally sensitive and they have high molecular weight. Biolubricant characterization was performed to validate important properties such as water content, acidity index, dynamic and Kinematic viscosity, viscosity index, thermal and rheological analysis.

KEY WORDS: Castor oil, Isoamyl Alcohol, Biolubricant, Transesterification, Molecular Distillation.

CAPÍTULO 1

1.Introdução e Justificativa

Biolubrificante é uma nova classe de lubrificante diferente dos lubrificantes convencionais e apresentam um importante avanço na área de produtos considerados altamente ecológicos haja vista que são biodegradáveis e não tóxicos para os seres humanos e para o ambiente. Os ésteres de ácidos graxos presentes em óleos vegetais são comumente usados como lubrificantes com características favoráveis ao ambiente e bom desempenho nas máquinas.

O freqüente aumento do preço do petróleo e a possibilidade de esgotamentos das reservas vêm motivando inúmeros pesquisadores pela busca de combustíveis e derivados como os lubrificantes alternativos baseados em óleos diferentes dos minerais visando reduzir a contaminação provocada pelo uso dos lubrificantes convencionais; (Rhee, 1996). Esta busca foi intensificada nos últimos anos como resultado da estrita regulação governamental e a maior sensibilização por parte da população para conservar o ambiente livre das poluições.

Os biolubrificantes vêm se apresentando como um potencial alternativo no mundo dos lubrificantes pela importância da preservação do ambiente e de seu uso em locais onde a aplicação apresenta um maior risco ecológico.

O mercado dos biolubrificantes vem sendo preferido devido a eles possuir melhores propriedades desejáveis para os lubrificantes como: alto índice de viscosidade, volatilidade baixa, boa lubricidade e também são bons solventes para fluidos aditivos (Piyush, 2007). Este produto tem vantagens por ser um lubrificante produzido a partir de fontes renováveis tais como os óleos vegetais e o álcool isoamílico usado neste trabalho o qual é proveniente do óleo fusel que é um subproduto gerado durante a produção de etanol.

As matérias-primas renováveis, entre elas os óleos vegetais e animais, além dos ésteres sintéticos fabricados a partir de óleos renováveis modificados, usadas na produção de biolubrificantes representam um papel muito notável no desenvolvimento de produtos químicos ecologicamente sustentáveis. Estes oferecem um grande número de possíveis aplicações que raramente podem ser atendidas pela petroquímica (Baumann et al., 1988).

Os biolubrificantes apresentam algumas desvantagens pela limitação de não mostrarem bom desempenho em baixas temperaturas levando em conta que este problema possa ser minorado adicionando-se co-solventes como os óleos sintéticos ou mesmo os óleos minerais. Além disso, os óleos vegetais têm pouca estabilidade térmica e oxidativa devido à presença de insaturação na sua molécula o qual restringe um pouco as propriedades de lubricidade (Becker, 1996). O alto preço dos biolubrificantes é a maior restrição na atualidade para o desenvolvimento dos mesmos porque geralmente eles são entre 1.5 e 5 vezes mais caros que os lubrificantes convencionais. O seu custo de produção pode ser reduzido pela utilização de processos contínuos e pela comercialização dos subprodutos. Porém, a utilização de processos contínuos é viável desde que sejam atingidas altas conversões em pouco tempo (Hanna, 1999).

A escolha das melhores matérias primas deve se basear primordialmente em moléculas abundantes, de valor comercial aceitável para o produto final, boa conversão, cinética adequada e, naturalmente, que atendam critérios de viscosidade e estabilidade, além de serem biodegradáveis e preferencialmente de origem vegetal.

Neste trabalho foi realizada a síntese do biolubrificante utilizando-se óleo de mamona a qual possui características singulares porque contém aproximadamente 90% de ácido ricinoleico, o qual apresenta 03 oxigênios em sua molécula, e permite proporcionar à molécula projetada boa estabilidade térmica e boa viscosidade, propriedades que são transferidas para o éster (Biolubrificante) uma vez que o óleo é totalmente solúvel em álcool isoamílico à temperatura desejada em presença de catalisador básico.

Dentro do contexto da produção do biolubrificante, foi realizado no presente trabalho o estudo das variáveis de processo, temperatura, razão molar álcool isoamílico:óleo de mamona, concentração de catalisador, nível de agitação e tempo de reação, as quais influenciam o processo de transesterificação do óleo de mamona utilizando KOH como catalisador. Os experimentos foram planejados utilizando planejamento experimental e os resultados foram interpretados de acordo com a metodologia de análise de superfície de resposta.

O óleo de mamona apresenta algumas desvantagens de ordem técnica para a produção de ésteres pela dificuldade da separação dos co-produtos, principalmente quando a reação é catalisada via catálise alcalina. Este fato pode ser atribuído a maior viscosidade do produto formado devido à presença de hidroxilas na cadeia graxa. Dentro deste contexto foram testados neste trabalho vários métodos de separação os quais incluíam a neutralização “In situ” do meio reacional com H_2SO_4 e também foi desenvolvido um novo método para a separação dos produtos usando a destilação molecular, que é uma técnica de grande eficiência e que não promove a degradação dos componentes a destilar.

No produto purificado foram realizadas análises químicas importantes do ponto de vista dos lubrificantes, entre elas a viscosidade, a densidade, a estabilidade térmica/oxidativa, a capacidade calorífica, o peso molecular, os índices de hidroxila, a acidez e grau de reação parcial. Com estas propriedades, podem-se de avaliar aspectos importantes do biolubrificante, além de se dispor de informações sobre suas características físico-químicas (Sala, 2000).

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de um biolubrificante especial para aplicações específicas, contribuindo fortemente na área das ciências sustentáveis, tanto pelo uso de matérias primas renováveis como de produtos com

baixos impactos ecológicos. Dizem-se aplicações especiais, pois neste trabalho tem-se como meta o desenvolvimento de um lubrificante específico em termos de viscosidade e estabilidade térmica para ser usado em motores muito aquecidos, sendo utilizado o óleo de mamona, assim como o álcool Isoamílico como matérias primas para a produção do biolubrificante. Assim sendo, os objetivos específicos deste trabalho são:

I.1. Avaliar experimentalmente as variáveis de processo da transesterificação do óleo de mamona com álcool isoamílico utilizando-se catálise química.

I.2. Interpretar os efeitos na conversão a éster de cada variável do processo de transesterificação, através da variação da composição do meio reacional, e otimizar as condições reacionais, utilizando planejamento de experimentos e metodologia de análise de superfície de resposta.

I.3. Desenvolver as etapas de purificação do biolubrificante usando inclusive a destilação molecular.

I.4. Realizar a caracterização físico-química do biolubrificante obtido.

1.2 Estrutura da Dissertação.

A estrutura desta dissertação foi organizada da seguinte forma:

Capítulo 1 (Introdução - Objetivos), Capítulo 2 (Revisão Bibliográfica), Capítulo 3 (Matérias e Métodos), Capítulo 4 (Procedimentos Experimentais Desenvolvidos), Capítulo 5 (Caracterização Físico-Química do Biolubrificante), Capítulo 6 (Conclusões e Sugestões).

Capítulo 1: Neste capítulo apresenta-se uma breve introdução sobre os biolubrificantes, a importância deles no desenvolvimento do mundo moderno e os

processos de síntese deste tipo de produtos, além dos objetivos do trabalho de dissertação.

Capítulo 2: Apresenta-se a revisão bibliográfica dando-se ênfase aos reagentes utilizados, óleo de mamona e álcool isoamílico, com destaque para o Biolubrificante, também são mostradas informações dos processos de síntese de lubrificantes sintéticos e as variáveis de processo que mais influenciam, além de um resumo das principais propriedades físicas e químicas do biolubrificante e a sua matéria-prima.

Capítulo 3: São apresentados os materiais, equipamentos e métodos utilizados bem como uma pequena descrição de cada procedimento experimental realizado nos ensaios de caracterização do produto.

Capítulo 4: São descritos os procedimentos experimentais utilizados, e em seguida, uma descrição dos ensaios preliminares e os motivos da escolha do catalisador e os níveis das variáveis estudados nos planejamentos, finalmente apresentam-se o planejamento fatorial e as análises de superfície de resposta o qual permite determinar as melhores condições de reação de transesterificação para síntese do biolubrificante.

Capítulo 5: Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos da caracterização do óleo de mamona, Biodiesel e Biolubrificante através da determinação de parâmetros físico-químicos e técnicas analíticas como: índice de acidez, umidade, densidade, viscosidade além de análises térmico-oxidativas e estudo reológico.

Capítulo 6: Neste capítulo foram apresentadas as conclusões obtidas em cada capítulo e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Estado da arte

Antes do começo do século 19, os principais lubrificantes foram ésteres naturais contidos em gorduras animais como o óleo da gordura de porco, ou em óleos vegetais tais como a colza e mamona. Durante a segunda guerra mundial, uma série de óleos sintéticos foram desenvolvidos. Entre estes, os ésteres provenientes da reação de alcoóis de cadeia longa com ácidos graxos mostram ser ótimos lubrificantes em baixas temperaturas. Depois da segunda guerra, o avanço desenvolvido do éster foi bem vinculado com a turbina de gás na aviação. No início de 1960, os ésteres do neopoliol foram usados nesta aplicação por sua baixa volatilidade, alto ponto de fulgor e boa estabilidade térmica, no presente os ésteres estão sendo usados em muitas aplicações incluindo óleos para automóveis, óleos para barcos, óleos de compressão, fluidos hidráulicos, e formulações de grassas (Aykut e Filiz, 1999).

O início do desenvolvimento dos biolubrificantes na década de 1980 o foco esteve na formulação de produtos baseados em óleos vegetais puros, dez anos depois, nos anos 90 foi amplificado o uso de ésteres sintéticos os quais também partem de um recurso renovável (European Union Eco-labelling Board (EUEB)).

Existe uma ampla faixa de lubrificantes atualmente utilizados e estes estão baseados em diferentes óleos como os óleos minerais, os óleos sintéticos, os óleos refinados e os óleos vegetais. Na atualidade, os óleos minerais são usados em maior quantidade. Eles consistem predominantemente de hidrocarbonetos, mas também contêm enxofre e nitrogênio, além de traços de alguns metais. Devido à sua inerente toxicidade e natureza não biodegradável, estes óleos representam uma constante ameaça para a ecologia e a imensa reserva de água na terra (Adhvaryu, 2005).

A partir de 1973, por consequência do aumento do preço do petróleo, surgiu uma nova consciência mundial a respeito da produção e consumo de energia, especialmente daquelas não renováveis, como é o caso dos combustíveis fósseis (Parente, 2003).

A importância do uso de matérias primas renováveis tais como os óleos vegetais, para obterem produtos industriais tem crescido em consequência do progressivo decréscimo das fontes de petróleo no mundo e da visível preocupação dos ecologistas com a poluição ambiental. Os desenvolvimentos de novos produtos eficientes e viáveis ambientalmente podem outorgar alto valor agregado e maior potencial industrial a estes recursos, limitando desta forma nossa dependência dos recursos não renováveis como os óleos minerais (Hans Schuster, 2008).

Os óleos vegetais usados como combustíveis tiveram alguns problemas de lubrificação, alta viscosidade e baixa volatilidade (Ma e Hanna, 1999). Por este motivo surgiram alternativas como as diluições, microemulsões, pirólise, transesterificação, todas estas visando reduzir a viscosidade e aumentar a volatilidade dos óleos (Ma e Hanna, 1999 e Demirbas, 2003).

As constantes preocupações pelo impacto dos produtos no ambiente têm resultado em um aumento de interesse nos óleos vegetais com alto conteúdo oléico, os quais são considerados potenciais substitutos dos produtos baseados nos óleos minerais convencionais (Randles, 1992; Asadauakas, 1996).

Os lubrificantes a base de óleo vegetal são preferidos por ter melhores propriedades requeridas para os lubrificantes como são o alto índice de viscosidade, volatilidade baixa, boa lubricidade, aumento da durabilidade dos componentes, e também são bons solventes para fluidos aditivos. Tudo isso além de ter reduzida toxicidade e elevada biodegradabilidade, mas eles apresentam pouca estabilidade térmica e oxidativa devido à presença de insaturação na sua molécula (Becker, 1996).

Pode se dizer que o biolubrificante tem como ponto especial o fato de possuir nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas, porém o uso de óleos vegetais como bioprodutos depende do preço do mercado e, portanto, é de grande interesse o desenvolvimento de produtos com alto valor agregado, sendo assim uma grande vantagem dos biolubrificantes que eles podem alcançar um valor maior no mercado, em relação, por exemplo, ao biodiesel (Diário do nordeste - Brasil, 08/2007)

O constante incremento do consumo de produtos favoráveis ecologicamente como os Biolubrificantes tem ocorrido como resultado da estrita regulação governamental no mundo inteiro e a maior sensibilização por parte da população para conservar o ambiente livre de contaminações.

2.2 Fundamentos Teóricos

2.2.1 Óleo de mamona

O óleo de mamona é um líquido viscoso (viscosidade 500 - 800 cP a 25°C) (Figura 2.1), é o único poliálcool encontrado na natureza e extraído da semente para ser utilizado. Ele é um triglicerídeo presente em teores de 40 a 50% na semente da planta cientificamente denominada *Ricinus communis* L. (Figura 2.2), que é encontrada em regimes tropicais e subtropicais muito abundantes no Brasil.

No óleo de mamona, cerca de 90% do ácido graxo presente na molécula do triglicerídeo é o ácido ricinoléico (ác. 12-hidroxioléico) sendo os restantes 10% constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente dos ácidos oléicos (3,5%) e linoléicos (4,5%). Em média, o óleo de mamona é constituído por cerca de 69,8% de triglicerídeos do ácido ricinoleico (funcionalidade = 3), 26,7% de diglicerídeos do ácido ricinoleico (funcionalidade = 2) e 3,5% de monoglicerídeos do ácido ricinoleico (funcionalidade = 1). Portanto, a funcionalidade média do óleo de mamona é

aproximadamente 2,7. O valor de hidroxilas é da ordem de 163 mg de KOH/g para o produto (Ogunniyi, 2005).



Figura 2.1 (óleo de mamona e as sementes)



Figura 2.2 (folha da planta de mamona)

As propriedades físicas e químicas do óleo de mamona, assim como dos outros óleos vegetais variam de acordo com o método de extração, mas em geral ele apresenta um valor baixo de acidez, um valor baixo de iodo e quando é extraído pela prensagem a frio do grão, ele tem um valor ligeiramente maior de saponificação que do extraído por solvente. Além disso ele tem um pouco de coloração. As especificações internacionais estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Especificações internacionais do óleo de mamona.

Especificações	British Standard First Quality*	U.S. Nº 1	A.O.C.S.
Índice de acidez	4 máx.	3 máx	4 máx.
Índice de saponificação	177-187	179-185	176-187
Índice de iodo-Wijs	82-90	82-88	81-91
Índice de R-M	-	-	Abaixo de 0,5
Índice de Polenske	-	-	Abaixo de 0,5
Índice de acetila	140 mín.	-	144-150
Índice de hidroxila #	156	-	161-169
Insaponificáveis (%)	1,0 máx.	0,5 máx.	Abaixo de 1
Índice de refração, 20°C	1,477-1,481	-	1,473-1,477
Índice de refração, 40°C	-	-	1,466-1,473
Gravidade específica a 15,5/15,5°C	0,958-0,969	0,961-0,963	0,958-0,968

Fonte: Weiss 1983b

Este óleo tem inúmeras aplicações, pois sua composição química é formada, predominantemente, pelo ácido ricinoléico e os três pontos de funcionalidade que existem na molécula (Figura 2.3) são: o (1) grupo carboxílico o qual dá várias possibilidades de esterificação, o (2) único ponto de insaturação o qual pode ser alterado com hidrogenação, epoxidação ou vulcanização, e o (3) grupo hidroxila no carbono 12 o qual pode ser acetilado ou alcoilado e também pode ser removido por desidratação para aumentar o grau de insaturação do composto para gerar óleo semi-seco. Tais características estruturais e funcionais não somente conferem ao óleo de mamona elevada viscosidade e miscibilidade em álcool, mas também ativam a molécula tornando-a mais reativa (Ogunniyi, 2005).

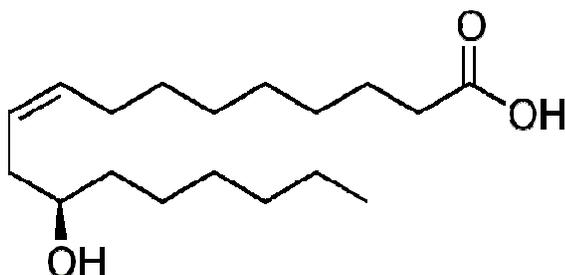


Figura 2.3 (Estrutura Química do Acido Ricinoleico)

Embora o óleo de mamona seja o único óleo natural que tem o composto poli-hidroxila, apresenta uma limitação pela ligeira redução dos valores de hidroxilas e acidez sob armazenamento, os dois valores podem variar cerca de 10% se são armazenados por mais de 90 dias. A redução desses valores é devido à reação entre o grupo hidroxila e o grupo carboxila na molécula para formar “ESTOLIDES”, eles são dímeros formados pela esterificação de um ácido graxo com grupo hidroxila (Ogunniyi, 2005).

A produção total no mundo de sementes de mamona está estimada em um milhão de toneladas por ano, são extraídas aproximadamente 500.000 toneladas de óleo (Roetheli et al.1991; Woodend, 1993). Este óleo tem o ciclo de vida relativamente maior do que os outros óleos e não tem menos rancidez quando submetidos a calor excessivo. Índia é o maior exportador de óleo de mamona no mundo seguido por outros

grandes produtores como China e Brasil (Ogunniyi, 2005). Conforme mostrado na Tabela 2. No Brasil, uma das principais aplicações do óleo de mamona é como fluido hidráulico enquanto que nos Estados Unidos esse óleo é mais usado na indústria de tintas e revestimento protetivo (ICOA, 2005 e Ministério da Indústria e Comércio, 1985).

Tabela 2. Volumes de produção de óleo de mamona no mundo.

País	2001 '000 t	2002 '000 t	2003 '000 t	2004 '000 t	2005 '000 t	2006 '000 t
Brasil	47.00	40.00	39.00	55.00	70.00	52.00
China	119.00	116.00	110.00	107.00	106.00	105.00
Índia	314.00	252.00	249.00	309.00	337.00	351.00
Tailândia	6.00	5.00	5.00	6.00	5.00	5.00
Total Seleccionado	486	413	403	477	518	513
Total Prod. por ano	513	438	425	500	540	536

Fonte: <http://www.ciaracec.com.ar/estadistica/>

Embora o óleo de mamona não seja comestível, ele é mais versátil do que os outros óleos vegetais, por sua estrutura única é amplamente usado como matéria prima para muitos produtos da indústria química tais como pinturas, revestimentos, tintas, lubrificantes e ampla variedade de produtos mais.

Devido à funcionalidade do grupo hidroxila este óleo é bom para ser usado em reação de isocianato para a fabricação de elastômeros de poliuretana (Quipen et al., 1990), adesivos e revestimentos (Yeadon et al., 1959; Trevino, 2002; Somani et al., 2003) redes inter-penetradas de poliuretanas (Patel e Suthar, 1988; Xie e Guo, 2002) e espumas de poliuretana (Ehrlich et al., 1959; Ogunniyi et al., 1996). O ácido sebácico, um ácido dicarboxílico de 10 carbonos, manufaturado por aquecimento do óleo de mamona a temperaturas acima de 250°C com alcalinos. Este tratamento resulta na saponificação do óleo de mamona para ácido ricinoléico o qual logo é clivado para dar álcool caprílico e ácido sebácico (Vasishtha et al., 1990). Os ésteres deste ácido são usados como plastificantes para resinas vinílicas e na manufatura de sebacato de dioctilo, um lubrificante específico dos aviões a jato e lubrificantes usados em motores de combustão resfriados (Ogunniyi, 2005).

Uma importante característica da união do hidrogênio do grupo hidroxila no ácido ricinoléico, é que este outorga alta viscosidade ao óleo, esta propriedade confere ao óleo usos como componente em misturas lubrificantes (Kirk-othmer, 1979) e fluidos hidráulicos. Entre outras aplicações deste óleo encontram-se usos como matéria prima na indústria de cosméticos, de secativos, indústria açucareira, de graxas, têxtil, de ceras domésticas, de tintas e resinas, de plastificantes e de tratamento de couro. Além dessas aplicações, o craqueamento catalítico do ácido ricinoleico forma o heptaldeído e o ácido undecilênico. O ácido undecilênico é a matéria prima do rilsan que é utilizado na fabricação de Nylon 11. O heptaldeído, por sua vez, é utilizado na indústria de perfumes e alimentos.

Produtos como o biodiesel de óleo de mamona apresentam características inerentes em relação principalmente à viscosidade. Tal característica é atribuída à presença de um maior teor de hidroxiácidos no óleo de mamona, cuja ocorrência se reflete em outras propriedades coligativas como a densidade e a viscosidade do óleo vegetal (Ramos, 1999). Além disso, a presença de um grupo hidroxila no óleo de mamona contribui para a formação de um éster com alto poder lubrificante. Como o óleo base é a matéria prima base de um óleo de lubrificação, e ele pode ser usado individualmente ou misturado com outros óleos base e aditivos para a fabricação final dos lubrificantes, sendo que no caso dos óleos lubrificantes minerais o óleo base é geralmente um óleo refinado de petróleo bruto. Assim os ésteres do óleo de mamona se apresentam como excelentes candidatos a serem usados como aditivo para os produtos base do óleo lubrificante mineral (Goodrum, 2004).

O uso do óleo vegetal como lubrificante tem sido amplamente difundido, sobretudo em algumas situações específicas em que os óleos minerais tornam-se menos eficientes. Como é o caso de certos equipamentos, como mancais ou engrenagens sujeitos ao esfriamento, a água, determinando, portanto, a necessidade de lubrificação com produtos como o óleo de mamona, cujo grupo hidroxílico no derivado ricinoléico, lhe confere alta capacidade de aderência às superfícies umedecidas. Além de seu baixo ponto de fusão, em torno de - 30 °C, outras qualidades

do óleo de mamona, tais como resistência ao escoamento e a viscosidade elevada, recomendam-lo também como lubrificante de turbinas de aeronaves ou de veículos automotores que operam em regiões geladas. Suas características físicoquímicas favorecem, por outro lado, a sua utilização como fluido para freios hidráulicos de veículos, não atacando a borracha, metais ou plásticos, sendo que esta aplicação do óleo de mamona é a mais importante no Brasil.

2.2.2 Álcool Isoamílico

O óleo fusel é um subproduto gerado durante a produção do álcool por fermentação e posterior destilação. A qualidade e quantidade de óleo fusel gerado durante a produção de álcool dependem do tipo e método de preparação de massa usada na fermentação, condições do meio dos produtos da fermentação e método de remoção do óleo fusel. Este subproduto é removido durante o processo de retificação do álcool. Os rendimentos de óleo fusel obtidos numa planta comercial podem variar entre 1L e 11L /1000L de álcool produzido dependendo do substrato usado, substâncias nitrogenadas adicionadas e as condições de fermentação e destilação (Patil, 2002).

O óleo fusel é uma mistura de álcoois com composição média de 10 % de etanol, 13 % de n-propanol, 15 % de i-butanol, 51 % de álcool isoamílico, 11 % de diversos álcoois e água. Na atualidade, o óleo fusel é usualmente queimado para completar a demanda de energia das destilarias. Pesquisas têm sido feitas para utilizá-lo como aditivo para aumentar o número de octanagem da gasolina ou para produção natural de sabores naturais e lubrificantes (Welsh e Williams, 1989; Özgülsün e Karaosmanoglu, 1999 e 2000).

O álcool isoamílico pode ser separado da mistura de álcoois do óleo fusel usando-se colunas de destilação especiais para misturas multicomponentes. Frações com ponto de ebulição acima de 117°C (ricas em álcool isoamílico com temperatura de ebulição de aproximadamente 130°C) são coletadas e destiladas de novo, obtendo-se o

álcool isoamílico por destilação com pureza de 99,74%. A peneira molecular de Sieve foi usada para reduzir o conteúdo de água no óleo fusel em experimentos prévios (Güvenç et al., 2006).

O álcool isoamílico é um dos isômeros do álcool amílico sendo um poliálcool com molécula de cadeia ramificada (Figura 2.4). Ele é um líquido incolor de densidade 0,8247 g/cm³ (0°C), evaporando em 131,6 °C, levemente solúvel em água, facilmente solúvel em álcool, éter clorofórmio e benzeno. Possui um cheiro muito característico desagradável e acentuada ardência ao paladar. Quando perfeitamente puro, não é venenoso, no entanto o produto impuro é.

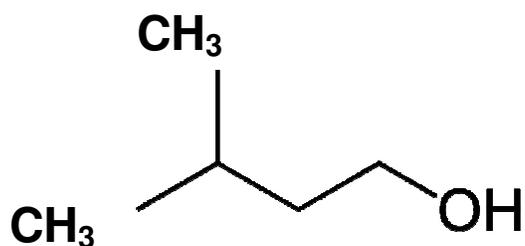


Figura 2. 4 Estrutura Química do Álcool isoamílico (CH₃)₂CHCH₂CH₂OH

Os ésteres estão dentre dos mais importantes tipos de compostos orgânicos. Os produtos de cadeia curta (2-8 átomos de carbono) formados por ácidos e álcoois são importantes sabores e fragrâncias usados nas indústrias de alimentos, bebidas, cosméticas e farmacêuticas (Zaidi, Gainer e Carta, 1995). Os acetatos da maioria dos alcoóis estão comercialmente disponíveis e tem diversos usos. Etil, isobutil, amil e isoamil acetatos são frequentemente usados como componentes em aromatizantes e isopropil, benzil, octil, geranil, linanlil e metil acetatos são importantes aditivos em perfumes (Kirk, 1994). Além desses produtos, os ésteres isoamílicos são ésteres usados como condimentos de importância comercial na indústria de alimentos.

A esterificação do óleo fusel com ácido oléico usando ácido sulfúrico como catalisador foi estudada pela Turkish Researchers and Bio-lubricants de acordo com as

normas ASTM (American Society Testing and Materials Standard). Os ésteres gerados usando catálise enzimática podem ser aplicados como lubrificantes (Linko et al., 1998; Florea et al., 2001).

As propriedades do álcool usado na transesterificação são transferidas para a mistura da reação. Assim as variáveis que afetam o processo podem mudar para cada caso particular, por exemplo, o álcool isoamílico, sendo ele um álcool com alto ponto de ebulição e maior peso molecular que os outros álcoois usados na transesterificação de óleos vegetais afeta as condições de reação onde podem ser obtidas as melhores taxas de conversão (Aykut and Filiz, 1999).

2.2.3 Biolubrificante

O termo biolubrificante, aplica-se a todos os lubrificantes que são rapidamente biodegradáveis e não tóxicos para os seres humanos e para os ambientes aquáticos (www.lubrifiants.total.fr/lub).

Os biolubrificantes são freqüentemente, mas não necessariamente, baseados em óleos vegetais. Eles podem ser também de ésteres sintéticos os quais podem ser parcialmente derivados de recursos renováveis. Na sua formulação são comumente usados óleos vegetais de alto conteúdo oléico como óleo de girassol e óleo de colza, os quais são importantes na hora de procurar um produto com alta estabilidade oxidativa; obviamente durante a formulação do biolubrificante os fluidos aditivos usados devem ser biodegradáveis e devem ter toxicidade baixa (Interactive European Network for Industrial Crops and Applications, 2004).

As vantagens do uso destes fluidos lubrificantes além da biodegradabilidade e reduzida toxicidade, são as boas propriedades de lubrificação, como por exemplo: o elevado índice de viscosidade, o que significa que a viscosidade não varie com a temperatura quanto nos lubrificantes a base de óleos minerais, sendo esta uma

vantagem quando se desejam lubrificantes para ser usados em amplas faixas de temperatura. Também o elevado ponto de fulgor, maior durabilidade dos componentes, e as baixas emissões devido a que os ésteres têm o ponto de ebulição em intervalos de temperatura mais alta, são compostos totalmente livres de aromáticos e o 90% dos óleos biodegradáveis não contaminam a água, diminuição das perdas por evaporação de óleo e prevenção do risco de poluição ao ambiente. Embora apresentem algumas desvantagens pela limitação de desempenho a temperaturas baixas, isto pode ser resolvido pela adição de co-solventes tais como fluidos sintéticos ou óleos minerais que melhoram as propriedades em temperaturas baixas, outras desvantagens são observadas por ter baixa estabilidade hidrolítica e oxidativa, maior fluidez devido à baixa viscosidade, além disso alguns tipos de ésteres usados na formulação dos biolubrificantes promovem a formação de emulsões e diminuem a proteção contra a corrosão (Interactive European Network for Industrial Crops and Applications, 2004).

Pode se dizer que as principais funções que tem que atender um biolubrificante, são: a) reduzir as perdas de energia mecânica, b) reduzir o desgaste dos componentes, c) proteger da corrosão, d) aumentar a estanquicidade, d) diminuir a temperatura de funcionamento das máquinas, e) evitar que detritos e sujeiras entupam os depósitos (www.total.pt/pt/ptcorporate - Total Petroleum/Biolubrificantes).

Os biolubrificantes devem ser sempre uma prioridade em todas as aplicações que possam apresentar um risco para o ambiente e o caso dos produtos de lubrificação perdida, como os óleos para as correntes de motosserras ou os óleos dos motores a 2 tempos, bem como os lubrificantes sujeitos a eventuais derrames acidentais, como os óleos hidráulicos, além do uso em certos ambientes onde a preservação é uma preocupação maior, particularmente indicados para a utilização do biolubrificante a água, as montanhas, a agricultura e a floresta (www.total.pt/pt/ptcorporate - Total Petroleum/Biolubrificantes) .

O alto preço dos biolubrificantes especialmente dos óleos base sintéticos, é uma significativa restrição para o desenvolvimento deles na atualidade. Eles são

geralmente 1,5 a 5 vezes mais caros do que os lubrificantes convencionais, então a economia e o balanço ambiental devem ser avaliados em conjunto para se achara melhor solução. Porém, isso pode virar como uma vantagem sendo que a rentabilidade do uso das matérias primas entre elas os óleos vegetais vai aumentar dado que os biolubrificantes podem alcançar um valor maior no mercado, em relação, por exemplo, ao biodiesel.

De muitas formas, os ésteres são muito semelhantes aos mais geralmente conhecidos e utilizados hidrocarbonetos sintéticos, ou polialfaolefinos (PAOs). Tal como os PAOs, os ésteres são sintetizados a partir de matérias-primas relativamente puras e simples, para produzir estruturas moleculares pré-determinadas, concebidas especificamente para a lubrificação de alto desempenho. Ambos os tipos de matérias-primas de base sintética são hidrocarbonetos essencialmente ramificados, que exibem estabilidade térmica e oxidativa, têm índices elevados de viscosidade e não apresentam as indesejáveis e instáveis impurezas que se encontram nos óleos convencionais derivados do petróleo. A principal diferença estrutural entre os ésteres e os PAOs reside na presença de múltiplas ligações de ésteres (COOR) em ésteres que conferem a polaridade às moléculas. Esta polaridade afeta a maneira como os ésteres se comportam enquanto lubrificantes, das seguintes formas:

Volatilidade: a polaridade das moléculas de ésteres faz com que as mesmas se atraiam entre si, e esta atracção intermolecular requer mais energia (calor) para que os ésteres passem do estado líquido para o estado gasoso. Por conseguinte, para um dado peso molecular ou viscosidade, os ésteres apresentarão uma menor pressão de vapor, o que se traduz num ponto de fulgor mais elevado e numa taxa de evaporação mais baixa para o lubrificante. Em termos gerais, quanto mais ligações de ésteres existirem num éster específico, maior será o seu ponto de fulgor e mais baixa será a sua volatilidade.

Capacidade de lubrificação: a polaridade também faz com que as moléculas do éster sejam atraídas por superfícies metálicas carregadas positivamente. Como

resultado, as moléculas tendem a alinhar-se na superfície metálica, criando uma película, a qual requer energia adicional (carga) para ser penetrada. O resultado é uma película mais forte, o que se traduz numa maior capacidade de lubrificação e menor consumo de energia nas aplicações de lubrificação.

Detergência/Capacidade de dispersão: a natureza polar dos ésteres torna-os bons solventes e dispersantes. Isto permite aos ésteres solubilizar ou dispersar produtos de degradação de óleos, os quais podem, de outro modo, acumular-se sob a forma de verniz ou óleo espesso e sujo, e traduz-se num funcionamento mais limpo e numa otimização da solubilidade do aditivo no lubrificante final.

Biodegradação: embora estável contra a decomposição oxidativa e térmica, a ligação entre os ésteres proporciona um local vulnerável para os micróbios iniciarem o seu trabalho de biodegradação da molécula do éster. Isto traduz-se em velocidades de biodegradação muito altas para os lubrificantes à base de ésteres, e permite que sejam formulados produtos favoráveis ao ambiente.

2.2.4 Variáveis de processo

O processo de transesterificação é influenciado pelas condições de reação tais como: razão molar álcool:óleo vegetal, tipo de álcool, tipo e quantidade de catalisador, temperatura, tempo de reação e pureza dos reagentes (Meher, 2004).

Para a otimização da transesterificação em escala de laboratório, é necessário quantificar a influência de cada parâmetro que afeta a reação e esses efeitos podem ser interpretados pela observação da variação da composição do meio reacional, medindo as quantidades de éster etílico e glicerol formado, triglicerídeos não reagidos e os intermediários mono e diglicerídeos (Filleres, 2005).

Inúmeras pesquisas têm sido feitas referentes à produção de ésteres alquílicos, encontrando-se diversas observações sobre a influência das variáveis, por exemplo, a razão molar álcool:óleo vegetal, a qual é uma importante variável que afeta o rendimento do éster. A estequiometria da reação requer 3 moles de álcool por mol de triglicerídeo para um rendimento de 3 moles de éster e 1 mol de glicerina. Ao estudar a reação de metanólise básica de óleo de mamona, verificou-se que, com razões molares inferiores a 6:1, a reação se processa de forma lenta e incompleta. Por outro lado, com razões molares superiores a 12:1, verificou-se a formação de uma fase homogênea, não havendo separação espontânea entre o éster e a glicerina. Os melhores resultados foram verificados entre 7,5:1 e 9:1; nessas proporções, as reações atingem rapidamente altas conversões (Smith, 1949).

Além do metanol podem ser usados outros tipos de álcoois como etanol, propanol, isopropanol, butanol e pentanol. Podem se usar catalisadores ácidos e básicos na transesterificação dos triglicerídeos e em diferentes proporções, mas os catalisadores ácidos são lentos em comparação com os catalisadores básicos (Gerpen, 2005).

A preparação de ésteres alquílicos de ácidos graxos ocorre através de uma reação reversível. Existem inúmeros mecanismos para executar a reação, diferenciando as etapas envolvidas durante o processo e mesmo o tipo de catalisador utilizado o qual pode ter caráter ácido (Ácido clorídrico, ácido sulfúrico, e trifluoreto de boro); caráter básico (Metóxido de sódio, hidróxido de potássio e hidróxido de sódio), cada catalisador possui sua capacidade catalítica e limitação (Liu, 1994).

Na atualidade vem sendo usada principalmente a catálise enzimática nos processos de transesterificação e esterificação de óleos vegetais, a moderna enzimologia tem alcançado importantes melhorias no desenvolvimento e aplicação de lipase como catalisador. As novas técnicas de imobilização fazem possível o uso de enzimas em processos industriais de um jeito similar a catálise clássica para reações heterogêneas. Por exemplo, os ésteres produzidos de ácidos graxos de cadeia longa

(12-20 átomos de carbono) e alcoóis de cadeia curta (3-8 átomos de carbono) têm aumentado seu uso em indústrias de alimentos, cosméticas, farmacêuticas e detergentes. Os ésteres provenientes da reação entre ácidos de cadeia longa com alcoóis de cadeia longa (12-20 átomos de carbono) têm importantes aplicações nas indústrias de plastificantes e lubrificantes. Sendo a baixa volatilidade e um maior ponto de fulgor, o efeito direto do grupo éster sobre as propriedades físicas do lubrificante (Zaidy et al.,2002; Dossat et al.,2003).

A reação de alcóolise de óleos vegetais foi estudada inicialmente em 1846, quando Rochleder descreveu a preparação de glicerina pela alcóolise de óleo de mamona. Essa reação é mais rápida em sistemas homogêneos em presença de catalisadores básicos, de modo que a reação catalisada por hidróxido de sódio é cerca de 4000 vezes mais rápida que a reação catalisada por ácido clorídrico (Formo, 1954).

A alta conversão utilizando catalisadores alcalinos é possível desde que a matéria prima utilizada na transesterificação possua quantidade de ácidos graxos livres inferior a 1,0 %. A utilização de óleos vegetais com alta acidez provoca diminuição da atividade do catalisador por saponificação (Ertekin, 1996).

A adição de uma concentração de catalisador acima de 1% provoca a formação de emulsão, com aumento da viscosidade, e contribui para a formação de gel, e conseqüentemente reduz o rendimento de ésteres além de dificultar a separação de glicerol (Encymar, 2005).

De acordo com özgülsün (1999) no desenvolvimento de um biolubrificante pela esterificação de ácido oléico com uma fração do óleo fusel (conteúdo de álcool isoamílico, 54% v/v), as variáveis que afetam a conversão e a taxa de reação são: a relação molar dos reagentes, a temperatura, o tipo e a quantidade de catalisador e, além disso, a remoção de produtos da mistura que estão reagindo. Para atingir 97,3 % de conversão depois de 60 min o trabalho referido identifica a temperatura ótima de

reação em 90 °C com relação molar de 1:2 (ácido:álcool) e 1,25 % de ácido sulfúrico como catalisador.

A solubilidade dos óleos vegetais em álcool foi estudada e foi possível verificar que os óleos vegetais são totalmente solúveis, estequiometricamente (1:1), em álcoois que contenham acima de três átomos de carbono. Os grupos hidroxílicos no óleo de mamona levam a uma combinação única de propriedades físicas: relativamente alta viscosidade e massa específica, solubilidade em álcool em qualquer proporção e solubilidade limitada em solventes alifáticos de petróleo. (Solubility test of castor oil).

A conversão de ésteres etílicos aumenta com a relação molar etanol:óleo de mamona independente da temperatura de reação, o óleo de mamona precisa de um grande excesso de álcool para atingir altas conversões de ésteres no processo de etanólise alcalina. Contudo, a porcentagem de catalisador afeta principalmente a conversão de ésteres, independentemente da temperatura de reação, obtendo a quantidade ótima de catalisador entre 0.8 e 1.2% atingindo conversões até 93.78% (Da Silva et al., 2006).

2.2.5 Planejamento Experimental

As técnicas de planejamento são utilizadas para elucidar as seguintes questões: a) como uma resposta é afetada sobre uma região de interesse por um dado conjunto de variáveis de entrada (fatores); b) quais variáveis de entrada resultarão num produto dentro das especificações desejadas; c) quais valores das variáveis de entrada levarão à melhor resposta específica e como é a superfície de resposta próxima a este ponto (Box, 1978).

A utilização do planejamento experimental permite uma redução do número de experimentos ou repetições e melhora a qualidade da informação obtida através dos

resultados. Isto significa uma sensível diminuição do trabalho e conseqüentemente do tempo e do custo final (Rodrigues, 2005)

A análise de variância (ANOVA) é um método utilizado para avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo obtido. Nem sempre uma regressão dada como significativa pelo $F_{\text{calculado}}$ é útil para realizar previsões. Uma regra prática que pode ser empregada é considerar regressão como útil para fins de previsão se o valor de $F_{\text{calculado}}$ for, pelo menos, cerca de dez vezes, o valor do F_{Tabelado} no nível de confiança escolhido. O método ANOVA esta descrito na tabela 2.3 (Barros Neto, 2003).

Tabela 2.3 – Tabela Geral de Análise de Variância (ANOVA)

Fonte de variação	Soma Quadrática	NGL	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$
Erro puro	$SQ_{Ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - m}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y})^2$	$n - 1$	
% de Variação explicada	$\frac{SQ_R}{SQ_T}$		
% Máxima de variação explicável	$\frac{SQ_T - SQ_{Ep}}{SQ_T}$		

Sendo que:

\hat{y} : É o valor da variável de resposta predito pelo modelo.

\bar{y} : É o valor da variável de resposta médio experimental.

y_i : São os valores da variável de resposta experimental

\bar{y}_i : São os valores médios da variável de resposta obtidos em cada combinação de níveis da matriz de planejamento.

n : É o número total de experimentos.

p : É o número de parâmetros do modelo.

m : É o número de combinações de níveis diferentes na matriz de planejamento.

$SQ_R = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$: Soma quadrática da regressão. Representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global.

$SQ_r = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$: Soma quadrática residual. Representa a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos.

$SQ_{FAJ} = \sum (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$: Soma quadrática devida à falta de ajuste (FAJ). Fornece uma medida da falta de ajuste do modelo.

$SQ_{EP} = \sum (y_i - \bar{y}_i)^2$: Soma quadrática devida à erro puro (EP). Dar-nos-á medida do erro aleatório, ou seja, do erro inerente aos nossos experimentos, não tendo nada a ver com o modelo ajustado

$SQ_T = \sum (y_i - \bar{y})^2$: Soma quadrática total (Soma quadrática devida à regressão+ Suma quadrática residual). Representa a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

MQ : Quando dividimos as somas quadráticas apresentadas até aqui pelos seus respectivos números de graus de liberdade, teremos a médias quadráticas (MQ), cujos valores iremos utilizar para avaliar a qualidade do modelo ajustado.

2.2.6 Destilação Molecular

A destilação molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas evaporadas.

Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido, praticamente, não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído. Por não existir, praticamente, retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor), a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio (Hickman, 1943).

Assim, a destilação molecular representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões e, correspondentemente, baixa temperatura, encontrando, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alto peso molecular bem como para aqueles termicamente sensíveis (Erciyas et al., 1987).

Na destilação molecular, o fluxo do líquido destilando é extremamente comportado e a convecção devido à ebulição não existe, como ocorre na destilação convencional. Em razão desta característica e, considerando-se que a alta viscosidade e os pesos moleculares elevados dificultam a difusão (Perry e Chilton, 1980), a destilação molecular eficiente exige a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. Isto pode ser feito de três formas:

- Pela agitação vigorosa do líquido, o que exige destilador com agitação. Tem-se como exemplo deste processo, o destilador molecular com raspadores deslizantes. Os raspadores, numa armação cilíndrica, giram entre o evaporador e o condensador, ambos cilíndricos e concêntricos.

- Pelo fluxo gravitacional em cascata, ou filme descendente. O equipamento de filme descendente é formado por dois tubos concêntricos. O tubo interno é o evaporador e o tubo externo é o condensador;
- Pelo espalhamento mecânico do líquido, formando uma película muito fina. Neste procedimento, o destilando é espalhado sobre a superfície de um disco, ou cone, mediante aplicação da força centrífuga; esta é a forma preferida de evaporador (Perry e Chilton, 1980).

Os destiladores moleculares são constituídos, basicamente, de um evaporador (onde o destilando é espalhado em uma fina camada) com facilidades para aquecimento, e de um condensador, com facilidades para resfriamento (normalmente colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros), ambos sob pressão da ordem de 0,01 a 0,001 mmHg. Os sistemas periféricos são constituídos por bombas dosadoras, bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e de um sistema de geração de vácuo constituído, normalmente, por dois ou mais estágios. Neste projeto, será utilizado o destilador molecular de filme descendente que será descrito a seguir.

2.2.6.1 Destilador Molecular de Filme Descendente

Um equipamento típico de destilação molecular de filme descendente (Figura 2.5) possibilita a distribuição da velocidade num filme líquido e seu sistema de coordenadas. A parte principal do destilador consiste de um evaporador e de um condensador, ambos cilíndricos e concêntricos. A distância entre as paredes do evaporador e do condensador são, de 2 a 5 cm, em cujo espaço físico existe vácuo, normalmente, da ordem de 10^{-3} a 10^{-2} mmHg. O evaporador pode ou não ser aquecido internamente. O aquecimento pode ser elétrico ou por um fluido quente, conforme o *design* do evaporador. O condensador é dotado de uma camisa para circulação de fluido de resfriamento, normalmente a água. As dimensões principais desse equipamento são de 10 cm de altura (laboratório), até 5 metros de altura (industrial).

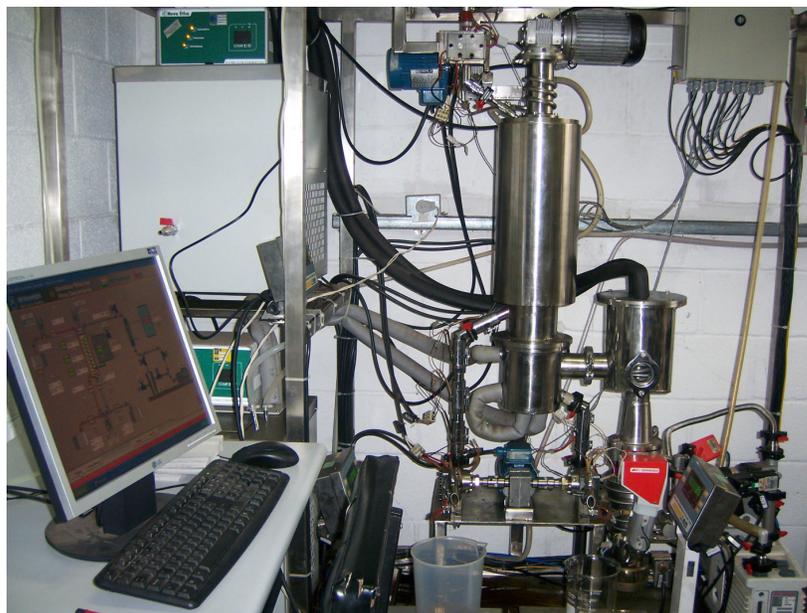


Figura 2.5 Fotografia do Protótipo Nacional de Destilação Molecular

O líquido a ser destilado é transportado de um tanque reservatório até um pré-aquecedor, onde adquire a temperatura de alimentação necessária. A seguir, o líquido é submetido a uma desgaseificação numa câmara anterior ao destilador e, finalmente, é alimentado na parte superior do evaporador. A taxa de alimentação do líquido a ser destilado deve ser controlada, quer seja por meio de uma válvula, quer seja por uma bomba dosadora (Batistella, 1999).

O princípio de operação é como se segue: uma bomba de engrenagem de vazão constante alimenta a amostra sobre um prato de distribuição de líquido. A força centrífuga distribui o material sobre a superfície interna do evaporador, a qual está aquecida; a gravidade faz com que o líquido flua para baixo onde o sistema de agitação redistribui constantemente a amostra como um filme muito fino na parede de evaporador. Os componentes mais voláteis do material da alimentação vaporizam da superfície deste filme fino e condensam no condensador disposto internamente. O destilado e o resíduo são coletados separadamente. Uma característica especial da destilação molecular é, como havia sido mencionado anteriormente, o fato de o processo poder ser realizado a pressões abaixo de 10^{-3} mbar absoluto. Isto significa

que a evaporação pode ser feita a temperaturas consideravelmente mais baixas do que com qualquer outro método de destilação a vácuo. Além disso, a espessura reduzida do filme torna possível um tempo de residência muito curto na superfície do evaporador aquecido, menos de um minuto. Isto produz uma destilação muito branda, de forma que as frações podem ser destiladas sem atingir a temperatura de decomposição dos materiais.

2.2.7 Propriedades físicas e químicas dos Biolubrificantes.

Os lubrificantes podem ser feitos com complexas fórmulas consistindo de 70-90% de óleo base misturado com aditivos funcionais para modificar as propriedades. Os óleos base dos lubrificantes podem ser de origem mineral, vegetal ou sintético. Dependendo do comprimento e do grau de insaturação do ácido graxo que constitui a matéria prima vai ser a composição dos ésteres provenientes de determinado óleo. As principais propriedades do biolubrificante são descritas a seguir.

Índice de acidez é o numero de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em uma grama de óleo ou gordura (Gunstone, 1997).

Determinar o índice de acidez nos óleos vegetais e nos biolubrificantes obtidos a partir deles é importante porque sua presença induz a corrosão de metais, além disso afeta a estabilidade térmica, estabilidade hidrolítica, a resistência ao fogo e o comportamento da volatilidade (desempenho insatisfatório no teste NOACK).

Índice de iodo é definido como a quantidade de iodo consumido por 100 gramas de óleo. Baseia-se no fato de que o iodo e outros halogênios sejam adicionados à dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos graxos. Este teste revela o grau de insaturação do biolubrificante. A presença de insaturação na cadeia do éster (Biolubrificante) tem influência na duração da estabilidade das propriedades (importante para armazenamento).

Rancidez é a deterioração organolepticamente detectável em óleos e gorduras, é o fenômeno deteriorativo mais importante nos óleos e gorduras. A rancidez pode ser hidrolítica ou oxidativa (Turatti, 2002).

Viscosidade é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido. A viscosidade aumenta com o tamanho da cadeia do éster (número de átomos de carbono) e com o aumento do grau de insaturação. Os biolubrificantes devem ter uma alta viscosidade para aumentar a lubricidade e reduzir o desgaste dos componentes sujeitos a fricção e assim aumentar a longevidade dos mesmos (Ministério da Indústria e do Comércio, 1985).

Índice de viscosidade é uma indicação da variação da viscosidade do óleo de acordo com a temperatura. Quanto maior o índice de viscosidade menor é a variação da viscosidade com a temperatura, lubrificantes com baixo índice de viscosidade apresentam limitações para trabalhar em faixas amplas de temperatura (IENICA, Sala, 2000).

Resíduo de catalisador é a quantidade de catalisador que permanece na mistura produto da reação, estes afetam a cor do éster produzido, aumentam a formação de insolúveis, atrito, induz a formação de sabão e também reduz a estabilidade oxidativa e térmica do biolubrificante (Özgülsün et al., 2000; IENICA Sala, 2000).

Índice de saponificação é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar ácidos graxos livres resultantes da hidrólise de um grama de amostra. O índice de saponificação não serve para identificar o óleo, pois muitos óleos possuem esse índice semelhante. Esta determinação é útil para verificação do peso molecular médio da gordura e da adulteração por outros óleos com índice de saponificação diferente (Turatti, 2002).

Esterificação parcial corresponde ao índice de hidroxila o qual é o peso em miligramas de hidróxido de potássio, equivalente ao teor do grupo hidroxila contido em um grama de óleo. O método de determinação do índice de hidroxila não diferencia entre os grupos OH localizados na cadeia dos ácidos graxos, como o caso do óleo de mamona, e aqueles presentes em mono e diglicerídeos (Ministério de Indústria e Comércio, 1985). A esterificação parcial induz formação de insolúveis, afeta a estabilidade térmica e hidrolítica e a estabilidade a frio, as propriedades de proteção à corrosão diminuem e induz formação de emulsão (IENICA, SALA 2000).

Alcoóis livres é a quantidade de monoalcoóis ou polialcoóis livres em uma amostra, sua presença reduz o valor de ponto de fulgor no caso dos monoalcoóis e aumenta a formação de insolúveis nos caso dos polialcoóis (IENICA, Sala, 200).

Massa Molar é a massa de uma molécula de uma substância relativa à unidade de massa atômica. A massa molar de um composto químico é calculado através da soma dos pesos atômicos dos átomos (elementos) que constituem o composto. A alta massa molar dos ésteres formados partindo de triglicerídeos tem como vantagem a baixa volatilidade e boas propriedades de lubricidade (Erham et al., 2006).

Ponto de fluidez (Pour Point) é a temperatura mais baixa na qual um lubrificante pode fluir, para uma temperatura menor ele pára de fluir e então deixa de ter fácil bombeamento. o qual é um problema significativo dos fluidos de lubrificação, é principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios.

Ponto de fulgor é a temperatura acima da qual uma substância desprende suficiente vapor para produzir fogo quando entre em contato com o ar. Se o lubrificante tem um baixo valor de ponto de fulgor, ele representa um perigo.

Resíduo de carbono é a medida da quantidade de depósito sólido formado. Tem uma notável correlação com os resíduos na câmara de combustão, anéis de

segmento, válvulas do pistão, portanto resíduos de carbono devem ser mantidos baixos.

2.2.8 Análises Térmicas

O termo análise térmica é usado frequentemente para descrever as técnicas experimentais analíticas que investigam o comportamento de uma amostra em função da temperatura. As técnicas mais utilizadas das análises térmicas são: Termogravimetria (TG – Thermogravimetry), Termogravimetria Derivada (DTG – Derivative Thermogravimetry), Análise Térmica Diferencial (DTA – Differential Thermal Analysis), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry), Análise Termomecânica (TMA – Thermomechanical Analysis) e Análise Dinâmico Mecânica (DMA – Dynamic Mechanical Analysis (Hatakeyama et al, 1999).

As vantagens da análise térmica sobre outros métodos analíticos podem ser resumidas como segue:

- A amostra pode ser estudada sobre uma grande faixa de temperatura usando vários programas.
- Quase todos os tipos de amostra (Sólido, Líquido ou Gel) podem ser acomodados usando uma variedade de cadinhos ou outros tipos de porta-amostras.
- Utiliza quantidades muito pequenas de amostra, (0.1 μ L – 10 mg).
- A atmosfera na qual a amostra vai ser submetida pode ser escolhida.
- O tempo requerido para fazer um teste varia de minutos a várias horas.

A conformação geral dos instrumentos utilizados na análise térmica consiste basicamente em um sensor da propriedade física, um forno com controle de atmosfera, um programador de temperatura e um dispositivo de gravação.

Os instrumentos modernos são conectados geralmente a um computador (estação de trabalho) que realiza a operação do equipamento controlando a escala de

temperatura, razão de aquecimento e refrigeração, fluxo do gás de remoção, acumulação e armazenamento de dados.

2.2.8.1 Termogravimetria Derivada (DTG)

As reações sobrepostas são às vezes difíceis de resolver e em alguns casos a definição pode ser melhorada com a modificação de alguns parâmetros como: a vazão de gás na amostra, mudança para um cadinho diferente ou variação da razão de aquecimento. Sendo que frequentemente é indesejável alterar condições experimentais já otimizadas e neste caso as reações sobrepostas podem ser mais claramente resolvidas traçando uma curva derivada da termogravimetria.

Na DTG a mudança de massa em relação à temperatura (dm/dT) é traçada em função da temperatura ou do tempo. Um pico na curva da DTG ocorre quando a taxa da mudança de massa é máxima e são caracterizados pelo pico de temperatura máxima e pelo pico da temperatura inicial. A área sob uma curva DTG é proporcional à mudança de massa e a altura do pico a variação da temperatura naquela mudança de massa.

2.2.8.2 Análises Térmica Diferencial (DTA)

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica que consiste em medir a temperatura da amostra, quando esta é aquecida ou resfriada, comparando-se com um material de referência.

O conjunto do suporte da amostra é colocado no centro do forno. Um suporte é preenchido com a amostra e o outro com um material de referência inerte, tal como α -alumina. O material de referência consiste em uma substância inerte termicamente que não exiba nenhuma mudança de fase sobre a escala de temperatura. Os termopares introduzidos em cada suporte medem a diferença da temperatura entre a amostra e a

referência enquanto a temperatura do forno é controlada por um programador de temperatura.

Quando o conjunto do suporte da amostra e do material é aquecido em uma razão programada, as temperaturas da amostra e do material de referência aumentam uniformemente. A temperatura do forno é gravada em função do tempo. Se a amostra for submetida a uma mudança de fase, a energia será absorvida ou emitida, e a diferença da temperatura entre a amostra e a referência é detectada. Uma curva DTA mostra a diferença da temperatura em função da temperatura (Modalidade de exploração) ou do tempo (Modalidade isotérmica).

2.2.8.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia liberada ou absorvida entre a amostra e um material de referência, em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação de temperatura. O termo DSC foi utilizado primeiramente em 1963. O equipamento utilizado nesta técnica foi denominado calorímetro exploratório diferencial (Conceição, 2004 e Silva, 2005).

Há dois tipos de sistemas de DSC que são utilizados normalmente: DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor (IONASHIRO et al.). No DSC com compensação de potência as temperaturas da amostra e da referência são controladas independentemente usando fornos separados e idênticos. As temperaturas da amostra e da referência são idênticas variando a potência na entrada dos dois fornos. A energia requerida para fazer isto é medida através da variação da entalpia ou de calor na amostra relativo à referência.

No DSC com fluxo de calor, a amostra e a referência são conectadas por um disco de metal. O conjunto é incluído em um único forno. A troca de calor entre o forno

e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco. Para uma condição de fluxo de calor de estado estacionário, o sinal medido ΔT (Diferença de temperatura entre a amostra e a referência), é proporcional à diferença nos fluxos de calor, $\Delta\Phi$, entre a amostra, Φ_A , e referência, Φ_R , e é representada pela equação 2.1 (Bernal et al. 2002):

$$\Delta\phi = \phi_A - \phi_R = -k\Delta T \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Um processo endotérmico na amostra gera um $\Delta T < 0$ e $\Delta\Phi > 0$, ou seja, flui calor do disco para a amostra. O recíproco ocorre para um processo exotérmico. A constante K deve ser determinada por calibração, usando-se padrões com uma constante física conhecida, por exemplo, entalpia de fusão (BERNAL et al, 2002).

2.2.9 Propriedades Reológicas

Reologia é definida como o estudo da mudança na forma e no fluxo da matéria, abrangendo elasticidade, viscosidade e plasticidade (Brookfield Engineering Laboratories, 1994). As propriedades de fluxo são usualmente ilustradas utilizando gráficos da tensão de cisalhamento e da viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

A viscosidade de um sistema newtoniano é constante e independente da taxa de cisalhamento, caso contrário, o sistema é dito não newtoniano. Um sistema pseudoplástico apresenta uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (Nikumbh et al, 1991). O sistema também pode ser dilatante, ou seja, a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento.

A tixotropia e a reopexia são efeitos dependentes do tempo. Em um sistema tixotrópico, a viscosidade diminui se o sistema é mantido sob uma taxa de cisalhamento constante. Na reopexia, ocorre o efeito contrário, ou seja, a viscosidade aumenta se o sistema for mantido constante (Nikumbh et al, 1991).

2.2.10 Processos de produção de Biolubrificantes

O valor calorífico dos óleos vegetais é comparável ao do óleo diesel mineral e podem ser usados como combustíveis e lubrificantes nos motores de ignição por compressão. Entretanto o uso direto nos motores é um problema devido à mudança em algumas propriedades físicas, especialmente sua elevada viscosidade. Isto pode, conseqüentemente, causar uma séria deterioração do motor, portanto, é necessário sujeitar os óleos vegetais aos tratamentos que diminuam a viscosidade. Os processos mais utilizados para diminuição da viscosidade são: misturas do óleo com diesel mineral, emulsificação, pirólise, preparação de ésteres sintéticos, craqueamento, esterificação e transesterificação de óleos vegetais (Xie et al., 2007).

2.2.10.1 Transesterificação

A transesterificação é a reação de um triacilglicerídeo, óleo ou gordura com um álcool preferivelmente de cadeia curta na presença de um catalisador, tendo como produto um éster e um co-produto, o glicerol. Para se ter um bom rendimento da reação, ou seja, maior produção de ésteres, são necessários 3 moles de álcool para 1 mol de triacilglicerídeo para ter um rendimento de 3 moles de ésteres para 1 mol de glicerol. Os álcoois mais utilizados são metanol, etanol, propanol, butanol e amílico, o metanol e o etanol são usados com maior freqüência por causa de seu baixo preço e por oferecer maiores vantagens físicas e químicas (Fukuda, 2001).

Para se chegar à reação geral, acontecem outras reações consecutivas e reversíveis. O primeiro passo é a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, depois os diglicerídeos são convertidos em monoglicerídeos e os monoglicerídeos em glicerol, produzindo uma molécula de éster alquílico de cada glicerídeo em cada etapa (Fukuda, 2001).

A reação de transesterificação é acelerada por catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores homogêneos podem ser ácidos, bases ou enzimas. Esses catalisadores têm como inconveniente: a necessidade de purificação dos

produtos: Éster e Glicerina, para retirada dos resíduos de catalisadores e a impossibilidade de seu reaproveitamento após a reação. Os catalisadores heterogêneos podem ser reaproveitados após a reação e são facilmente removidos, tornando a etapa de purificação dos produtos mais simples. Além disso, esses catalisadores não produzem sabões mediante saponificação dos ácidos graxos livres e triglicerídeos. Assim podem ser utilizados em matérias primas com alta acidez.

Os catalisadores básicos são os mais utilizados inclusive em escala industrial, pois são menos corrosivos para os equipamentos industriais (Barnwal, 2004) e proporcionam uma maior conversão em menor tempo que os catalisadores ácidos. Os catalisadores básicos não podem ser utilizados para matéria prima com acidez superior a 1mg KOH/g de amostra, porque são consumidos pelos ácidos graxos livres, formando sabões, o qual dificulta a separação entre glicerina e o éster. Embora a catálise básica possa ser utilizada para matérias primas com alta acidez se os ácidos graxos livres forem esterificados, mediante catálise ácida e, em seguida, os triglicerídeos transesterificados com uma base (Canakci, 2001).

A catálise enzimática tem como inconveniente a utilização de solventes orgânicos, podendo haver insolubilidade desse solvente com os triglicerídeos e, conseqüentemente, redução da efetividade do catalisador. Uma vantagem é que esse catalisador permite a obtenção de bons resultados utilizando alcoóis de cadeia longa e não altera acidez dos produtos. A moderna enzimologia tem conseguido melhorar no desenvolvimento e aplicação de lipases como catalisadores e novas técnicas de imobilização fazem possível utilizar enzimas em processos industriais do jeito que são usados os catalisadores clássicos para reações homogêneas. Por exemplo, os ésteres produzidos de ácidos graxos de cadeia longa (12-20 átomos de Carbono) e alcoóis de cadeia curta (3-8 átomos de carbono) geralmente vêm sendo usados nas indústrias de alimentos, cosméticas, farmacêuticas e detergentes. Os ésteres preparados da reação entre ácidos graxos de cadeia longa com alcoóis de cadeia longa (12-20 átomos de carbono) também tem importantes aplicações como plásticos e lubrificantes.

A reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas e balanceadas, como se observa na figura a seguir.

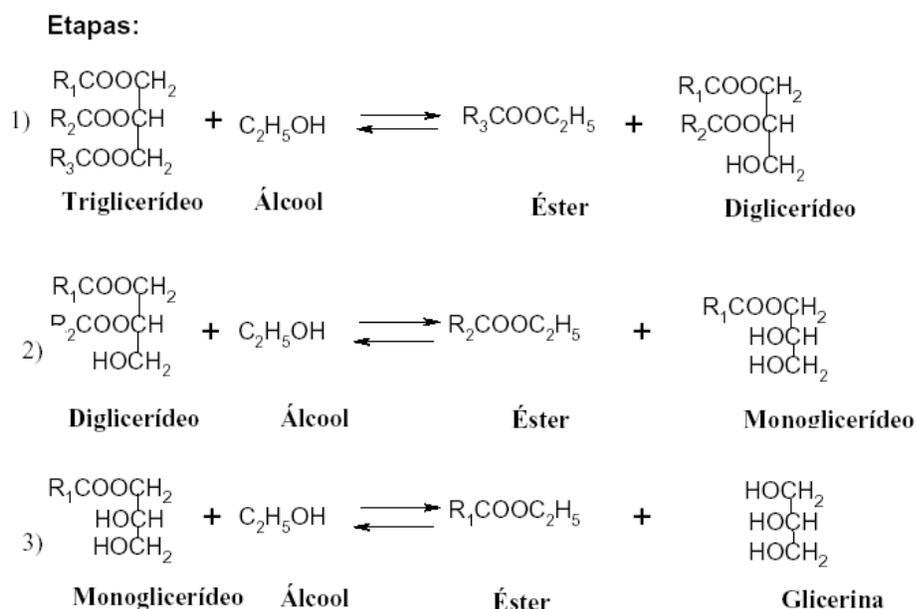


Figura 2.6 Etapas da reação de transesterificação

Para que a transesterificação ocorra é necessário que os triglicerídeos e o álcool estejam anidros, pois a presença da água causa uma reação parcial conhecida como saponificação, tendo como produto o sabão (Wright et al., 1944). O sabão consome o catalisador e reduz a eficiência catalítica, bem como causa um aumento na viscosidade, formação de géis e dificulta a completa separação do glicerol (Fukuda, 2001).

2.2.10.2 Esterificação

A esterificação ocorre quando a matéria prima possui ácidos graxos livres, como resíduos de frituras e óleos vegetais com alta acidez. Esse processo consiste na reação entre o álcool e o ácido graxo formando éster e água (Figura 2.7), geralmente ocorre sob aquecimento e na presença de catalisadores ácidos. Essa reação é reversível e atinge o equilíbrio quando existe um excesso de reagentes, a reação inversa é a hidrólise, assim como a reação de transesterificação, a esterificação ocorre

mais rapidamente quando são utilizados álcoois de baixo peso molecular, uma vez que a presença de grupos volumosos reduz a velocidade de reação (Morrison, 1990).

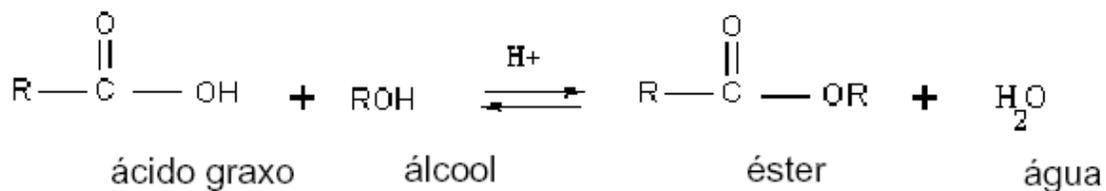


Figura 2.7 Reação de esterificação

2.3 Conclusão do Capítulo

A revisão bibliográfica mostrou que estes produtos são de grande importância na atualidade devido a seu potencial alternativo no mundo dos lubrificantes pela importância da preservação do ambiente, além disso vários autores encontraram um melhor desempenho em algumas das propriedades de maior impacto para estes produtos como o índice de viscosidade, volatilidade baixa e boa lubricidade.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo, encontra-se a descrição dos materiais, equipamentos e métodos utilizados no desenvolvimento deste estudo. O principal objetivo deste estudo baseou-se em obter um lubrificante feito com recursos renováveis e com características especiais visando atingir exigências específicas de desempenho nas máquinas, por isso foi importante aplicar métodos confiáveis e equipamentos reconhecidos e corretamente calibrados para fazer a completa caracterização do produto, visando ter completa informação para estabelecer a análise comparativa com os lubrificantes convencionais.

3.1 Matéria prima

Os estudos foram feitos utilizando óleo de mamona fornecida pela CAMPESTRE Indústria e Comércio de Óleos Vegetais LTDA. e apresenta as características descritas na tabela 3.1. O álcool isoamílico foi adquirido da importadora Química, BIOQUIMICA LTDA.

Tabela 3.1 Propriedades físicas do óleo de mamona comercial.

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA	RESULTADOS DO LOTE
Peso Específico (25°C)	g/cm ³	0,945 - 0,965	0,955
Índice de Iodo	g I ₂ /100g	81 - 91	86
Índice de Saponificação	mg KOH/g	176 - 187	183
Umidade	%	< 0,375	0,16
Hidroxila	mg KOH/1g	160 - 168	162
Acidez	%	< 1,00	1
Cor	Gardner	-----	5
Índice de Refração	%	-----	1,49

Fonte: Laudo de análise – Qualidade Campestre Ind. e Com. de Óleos Vegetais LTDA.

Valores de Referência: Chemical And Physical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes. AOCS.

No óleo de mamona, a maior quantidade do ácido graxo presente na molécula do triglicérideo é o ácido ricinoléico (ác. 12-hidroxioléico) sendo os restantes 10% constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente dos ácidos oléicos e linoléicos. Na tabela 3.2 apresenta se a composição de ácidos graxos no óleo.

Tabela 3.2 Composição em Ácidos Graxos do Óleo de Mamona.

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA DO LOTE (%)
Ácido Palmítico	C16:0	1,00 - 2,00
Ácido Esteárico	C18:0	0,90 - 2,00
Ácido Dihidroxiesteárico		1,00
Ácido Oléico (Ômega 9)	C18:1	2,90 - 6,00
Ácido Linoléico (Ômega 6)	C18:2	3,00 - 5,00
Ácido Linoléico (Ômega 3)	C18:3	0,00 - 0,50
Ácido Behênico	C22:0	2,10
Ácido Ricinoleico		88,00

Fonte: Laudo de análise – Qualidade Campestre Ind. e Com. de Óleos Vegetais LTDA.

Valores de Referência: Chemical And Physical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes. AOCS.

3.2 Reagentes

Foram utilizados hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de Potássio (KOH), como catalisadores, álcool isoamílico absoluto (98,5%), água acidulada com ácido fosfórico (H_3PO_4) para lavagem do produto, ácido sulfúrico (H_2SO_4)-(99%), tetrahidrofurano (THF) grau HPLC para diluir as amostras obtidas durante a reação.

3.3 Equipamentos Utilizados

Nesse trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

Reator: Modulo de reação de 1 litro em vidro dotado de camisa de aquecimento,
Modulo de reação de 500 ml em vidro dotado de camisa de aquecimento.

Banho térmico e agitador mecânico.

Densímetro e viscosímetro, Stabinger Anton Paar SVM 3000

Cromatógrafo, Marca Waters. Refractive Index Detector 2410

Osmômetro: Marca Knauer, modelo K 7000 VPO.

Rotoevaporador, Fisatom

Calorímetro Diferencial (DSC), modelo DSC – 823e marca METTLER Toledo.

Protótipo Nacional de Destilador Molecular de Filme Descendente.

Reometro, marca HAAKE Rheo Stress 6000

3.4 Métodos Analíticos

3.4.1 Ácidos Graxos Livres – Índice de Acidez

Para a análise de ácidos graxos livres foi utilizado o método AOCS Ca 5a – 40. Primeiro estimou-se a faixa da porcentagem de ácidos graxos livres entre 0.2 - 1.0 % de acordo à literatura e o laudo técnico do óleo, então foi preciso usar 28,2 gramas de amostra, 50 ml de álcool etílico e solução 0,1 N de hidróxido de sódio (NaOH).

A amostra foi dissolvida em álcool etílico previamente neutralizado com a solução de NaOH, posteriormente foi titulada com a mesma solução, calculando-se a porcentagem de ácidos graxos livres (AGL) em termos de ácido oléico, de acordo com a equação (3.1).

$$\%AGL_{(oleico)} = \frac{mL.de.alcali.x.N.x.28,2}{massa(g.de.amostra)} \quad \text{Equação (3.1)}$$

Para converter o valor da resposta no valor total de acidez, é só multiplicar por 1.99. Nesta equação os mL de álcali representam o volume de hidróxido de sódio

utilizado e N corresponde à normalidade do hidróxido. A constante 28,2 está relacionada com o peso molecular do ácido oléico.

3.4.2 Umidade

Para o cálculo da umidade foi utilizado o método introduzido por Karl Fischer o qual é considerado extremadamente simples, conveniente e preciso, por determinar água em suas várias formas como absorção, cristalização, oclusão, etc.

O reagente de Karl Fischer em sua forma original é composto por iodo, óxido de enxofre IV, piridina e metanol, sendo que o iodo e a água são consumidos na razão 1:1. Hoje os reagentes mais modernos não contêm piridina devido ao seu alto grau de toxicidade.

Existem vários tipos de reagente de Karl Fischer, então, é necessário saber os componentes e aproximadamente a quantidade de água da amostra para fazer uma seleção correta. Independentemente do reagente utilizado, ele é considerado muito dessecante, logo o aparelho usado para colocar e liberar o reagente, bem como o frasco de titulação, foram desenvolvidos com o objetivo de proteger tanto o reagente como a amostra de um contato maior com o ar, sendo necessário a utilização de um agitador magnético para misturar o conteúdo do frasco durante a titulação.

Neste trabalho, a determinação de água é realizada pela titulação volumétrica, a qual possui uma maior sensibilidade e reprodutibilidade em relação à titulação colorimétrica, devido à quantidade de água prevista nas amostras.

A titulação volumétrica possui três passos importantes:

- Liberação do reagente titulante de Karl Fischer contendo iodo dentro do frasco de titulação através de uma bureta com enchimento por pressão;
- Detecção do ponto final da titulação usando um eletrodo de platina;
- Cálculo do ponto final baseado no volume gasto de reagente de Karl Fischer.

O aparelho de Karl Fischer utilizado fornece diretamente a porcentagem de água da amostra, sendo necessário fornecer a massa de amostra adicionada no frasco de titulação. Os cálculos realizados são:

$$A\% p / p = \frac{VF}{m.x.10} \quad \text{Equação (3.2)}$$

$$F = \frac{mg_{\text{agua}}}{ml_{K.F}} \quad \text{Equação (3.3)}$$

Onde:

V = mL da solução de Karl Fischer,

F = Fator de correção da solução de Karl Fischer

m = Massa em gramas da água.

3.4.3 Densidade e viscosidade

A determinação da densidade, viscosidade dinâmica e índice de viscosidade foram feitos por viscosímetro Stabinger marca Anton Paar, segundo norma ASTM D-7042.

Neste equipamento é feito o procedimento para medir a viscosidade dinâmica (η), e a massa específica (ρ) no mesmo método programado. A viscosidade cinemática (ν), pode ser obtida com os dados de viscosidade dinâmica e massa específica na mesma temperatura, segundo a equação (3.4).

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \times 10^3 \quad \text{Equação (3.4)}$$

Onde:

η = viscosidade dinâmica, mPa.s,

ρ = massa específica, Kg/m³ (determinada à mesma temperatura da viscosidade dinâmica).

ν = viscosidade dinâmica, mm²/s.

O equipamento tem programado 10 métodos, a serem utilizados dependendo do tipo de amostra para ser analisada e os resultados que sejam desejados. O método 2 ajusta-se bem às especificações do óleo vegetal e também ao biolubrificante, sendo que ele gera resultados de índice de viscosidade, viscosidade dinâmica e densidade a 40 °C e 100 °C.

No equipamento, serão determinadas as viscosidades, a saber, viscosidade cinemática e dinâmica, segundo norma ASTM D-445, onde, dependendo de seus valores, podem indicar o melhor campo de aplicação do biolubrificante.

3.4.4 Determinação de Curvas Termogravimétricas.

As curvas termogravimétricas (TGA) foram obtidas no analisador térmico SHIMADZU TGA – 50, pertencente ao Laboratório de análise e caracterização de produtos e processos (LCPP – DTF), através do método não isotérmico de análises, na razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min no intervalo de temperatura de 28 – 600 °C. Utilizando cadinho de alumina com massas de 10mg ± 0,5 mg, as curvas TGA foram obtidas para verificar o comportamento térmico das amostras.

3.4.5 Determinação de Capacidade Calorífica e Curvas Calorimétricas.

A técnica utiliza um Calorímetro por Varredura Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry (DSC)*) Figura (3.1) .



Figura 3.1. Foto do Calorímetro de varredura diferencial DSC 823e pertencente ao LOPCA/FEQ/UNICAMP.

Esta técnica permite determinar a capacidade calorífica de um composto ou um material já seja líquido ou sólido num intervalo de temperatura determinado. A capacidade calorífica do material pode determinar-se por comparação da mostra com o padrão como segue:

$$\frac{C_p}{C'_p} = \left(\frac{y}{y'} \right) \times \left(\frac{m'}{m} \right) \quad \text{Equação (3.5)}$$

onde:

$$C_p = \left(\frac{y}{y'} \right) \times \left(\frac{m'}{m} \right) \times C'_p \quad \text{Equação (3.6)}$$

C_p : Capacidade calorífica da mostra $\left[\frac{J}{Kg K} \right]$.

y : Diferença entre o fluxo de calor registrado da mostra e uma cápsula vazia à mesma temperatura [J/s].

y' : Diferença entre o fluxo de calor registrado da safira e uma cápsula vazia à mesma temperatura [J/s].

m' : Massa do padrão [g].

m: Massa da mostra [g].

C_p: Capacidade calorífica do padrão $\left[\frac{J}{Kg K} \right]$.

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas no calorímetro diferencial de varredura modelo DSC – 823e marca METTLER Toledo, através do método não isotérmico de análises, na razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio e oxigênio com fluxo de 50 mL/min no intervalo de temperatura de 28 – 600 °C. Utilizando cadinho de alumina com massas de 10mg ± 0,5 mg, as análises de DSC foram feitas para determinar o comportamento térmico e oxidativo das amostras.

3.4.6 Conversão em ésteres e determinação de álcoois livres

A determinação da porcentagem de conversão de ésteres foi realizada no cromatógrafo Waters, utilizando o detector de índice de refração 2410, Figura 3.2, por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Esta técnica é uma forma de cromatografia líquida usada para separar componentes que estão dissolvidos em solução. Este instrumento (HPLC) consiste de um reservatório da fase móvel, uma bomba, um injetor, uma coluna de separação e um detector. Os componentes são separados pela injeção de um pouco de amostra dentro da coluna, os diferentes componentes da coluna passam através da coluna a diferentes taxas devido à diferencia dos seus comportamentos de particionamento entre a fase líquida móvel e a fase estacionária. Os solventes devem ser desgaseificados para eliminar a formação de bolhas. As bombas fornecem alta pressão constantemente sem pulsações, e pode ser programado para mudar a composição do solvente durante o andamento da separação. Os detectores típicos basearam-se na alteração no índice de refração, absorção UV-VIS, ou fluorescência após a excitação com uma longitude de onda adequada.



Figura 3.2 Cromatografo Marca WATER pertencente ao LOPCA - LDPS

Também foi utilizada a cromatografia de permeação em gel (GPC – Gel Permeation Chromatography), ou SEC (Size Exclusion Chromatography), a qual é uma modalidade da cromatografia líquida (HPLC) para determinar a porcentagem de conversão na reação de transesterificação. Seu modo de separação se baseia no tamanho dos compostos a serem analisados, e não necessariamente na sua massa molar. Porém, como estes dois parâmetros (tamanho e massa molecular) geralmente são diretamente proporcionais, a massa molecular dos constituintes da amostra é usualmente o parâmetro mais importante a ser considerado. Para sermos mais precisos, o mecanismo de separação se baseia no raio hidrodinâmico das moléculas, ou seja, no “tamanho efetivo das moléculas em solução”; assim também é importante levar em conta os efeitos de distensão das cadeias moleculares quando o material está em solução. O sistema cromatográfico empregado é um sistema idêntico ao utilizado em HPLC, constituído por fase móvel, bomba, sistema de injeção, coluna, detector e sistema de aquisição de dados. A diferença primordial em relação ao sistema HPLC está no material de recheio da coluna.

Segundo Shoenfelder (2003), a metodologia a ser utilizada consiste em uma técnica própria para análises de glicerídeos (Triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol). Esta técnica foi adaptada para análises de ésteres, pois o pico de ésteres pode ser visualizado entre os picos dos monoglicerídeos e o glicerol.

As colunas utilizadas foram as propostas pelo método foram 3 x Plgel, 5 μm e 100 angstrons, foi utilizado detector de índice de refração, a fase móvel utilizada foi tetrahidrofurano(THF), com fluxo de 1 ml / min, a 40 °C, a amostra é preparada mediante diluição de 100mg da amostra em 10 ml desse solvente.

Os componentes do produto da reação como os triglicerídeos (TG), diglicerídeos (DG), monoglicerídeos (MG), ésteres (EE) e o glicerol (GL) foram identificados nos equipamentos de cromatografia antes mencionados e foi feita a comparação com o tempo de retenção do óleo de mamona, biodiesel e biolubrificante de mamona puros.

A figura 3.3 mostra o cromatograma do óleo de mamona comercial usado nas reações e os cromatogramas dos ésteres puros do óleo de mamona, etil ricinoleato e isoamil ricinoleato são mostrados nas figuras 3.4 e 3.5 respectivamente.

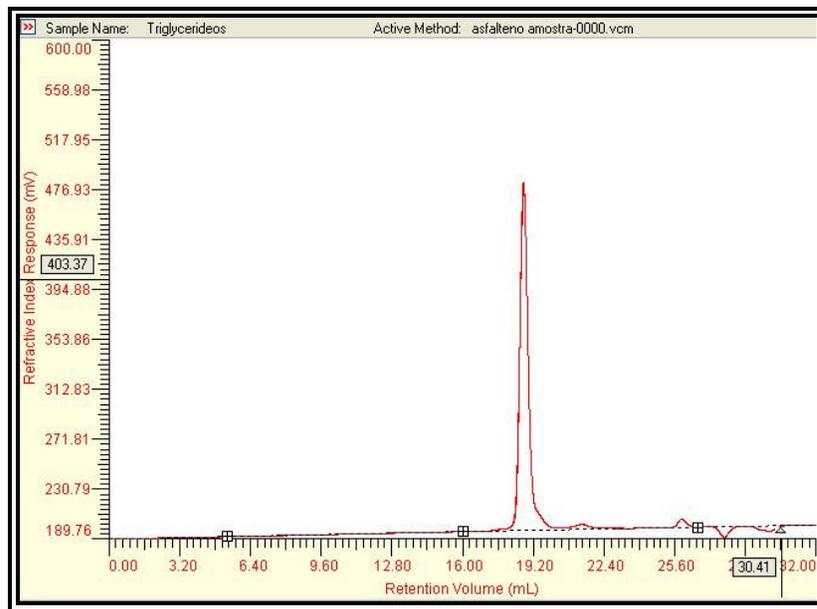


Figura 3.3. Cromatograma do óleo de mamona puro usando cromatografia líquida por exclusão de tamanho (GPC).

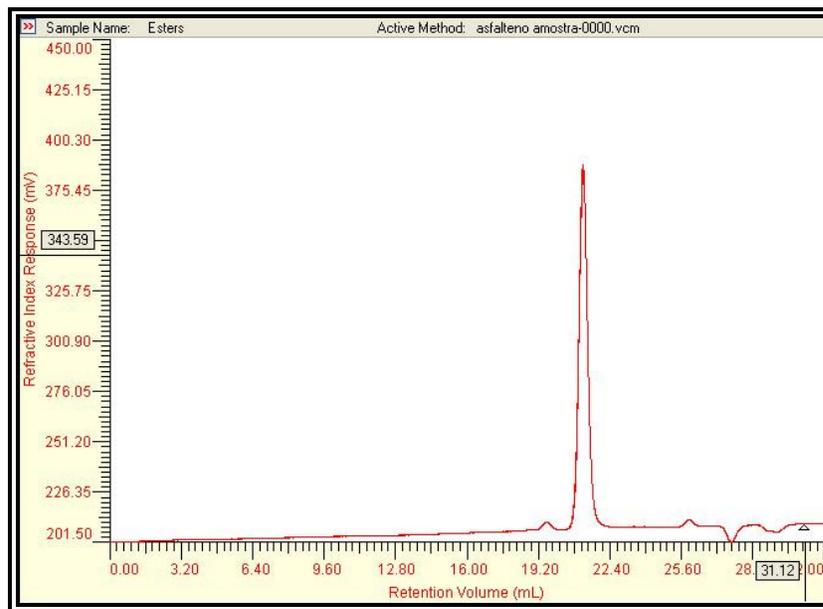


Figura 3.4. Cromatograma do Biodiesel de mamona purificado (Etil Ricinoleato) usando cromatografia líquida por exclusão de tamanho (GPC).

Pode se observar na figura 3.3 o pico correspondente ao triglicerídeo do ácido ricinoleico presente em altas quantidades no óleo de mamona bruto, foi identificado o tempo de retenção deste componente, sendo que em 18,71 min o pico que identifica os

triglicerídeos é visível. Por outro lado na figura 3.4 pode se visualizar o cromatograma do biodiesel de mamona purificado o qual apresenta uma alta porcentagem de ésteres (Etil Ricinoleato) os quais são visíveis em tempo de retenção de 21,14 min.

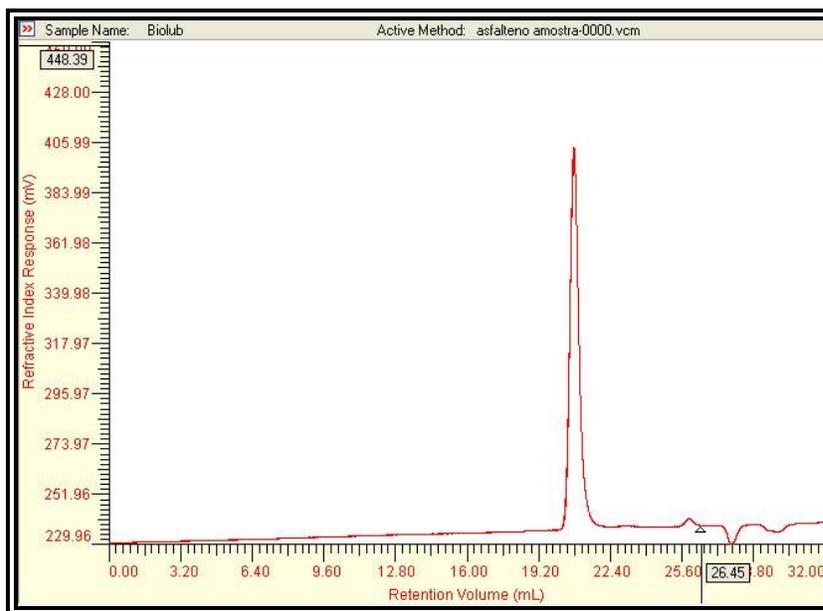


Figura 3.5. Cromatograma do biolubrificante de mamona purificado (Isoamil Ricinoleato) usando cromatografia líquida por exclusão de tamanho (GPC).

No cromatograma da figura 3.5 identificou-se o tempo de retenção do éster biolubrificante (Isoamil Ricinoleato) em 20,71 min, sendo que esta molécula tem maior tamanho molecular que a molécula de Etil Ricinoleato devido a o maior tamanho da molécula de álcool (álcool Isoamílico) que intervém na reação, apresenta um menor tempo de retenção devido ao sistema de exclusão de tamanho.

A figura 3.6 apresenta o cromatograma de uma amostra de um dos ensaios do planejamento, mostrando primeiro os picos que identificam os componentes intermédios da reação como os diglicerídeos e os monoglicerídeos além do triglicerídeo que é o reagente, embora eles não sejam separados totalmente pelas colunas utilizadas. O pico maior observado após 20,82 min corresponde aos ésteres formados na reação.

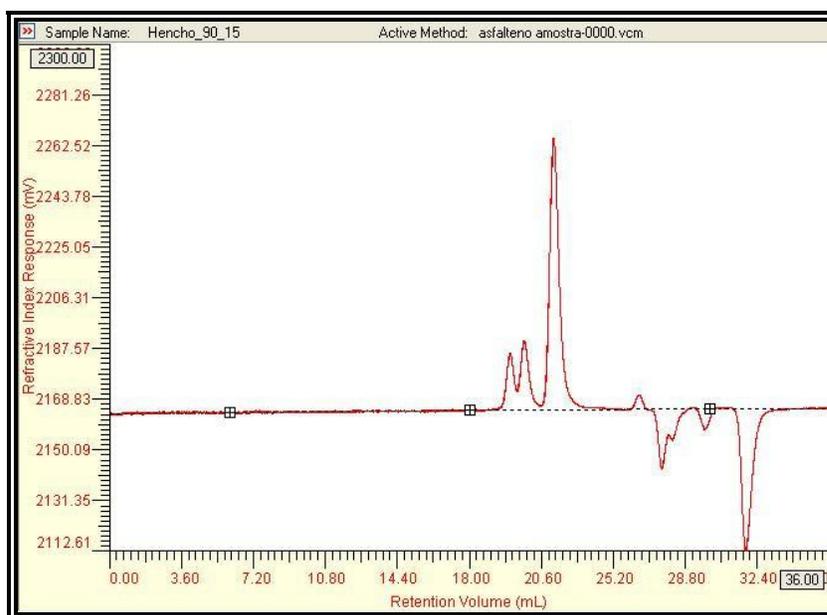


Figura 3.6. Cromatograma da álcoolise do óleo de mamona utilizando cromatografia líquida por exclusão de tamanho (GPC).

A conversão em éster foi fornecida pelo cromatógrafo, de acordo com a equação 3.7. Ressalta-se que, foi considerada como uma área só a somatória dos triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos devido a que as colunas não separam totalmente estes 3 componentes.

$$Y = \frac{A_{EE}}{A_{TG+DG+MG} + A_{EE} + A_{GL}} \times 100 \quad \text{Equação (3.7)}$$

3.4.7 Estudo Reológico

No estudo reológico foram utilizadas amostras de óleo e de biodiesel de mamona com dois diferentes tipos de álcool junto com o biolubrificante. As amostras foram avaliadas por medidas de viscosidade usando o viscosímetro Stabinger. Foram feitos testes a diferentes temperaturas em taxas de cisalhamento variável para avaliar o comportamento da viscosidade das amostras a diferentes temperaturas e posteriormente fazer comparações entre os ésteres estudados.

A viscosidade foi determinada medindo-se a resistência ao escoamento. A tensão de cisalhamento (τ) é proporcional à taxa de cisalhamento (dy/dt), ou seja:

$$\tau = \eta \frac{dy}{dt} \quad \text{Equação (3.8)}$$

A constante de proporcionalidade, η , é denominada de coeficiente de viscosidade. Um fluido é dito Newtoniano, se a viscosidade é independente da taxa de cisalhamento, e considerado pseudoplástico ou dilatante, conforme a viscosidade decresce ou cresce com o aumento desta respectivamente (Lucena et al., 2003).

3.5 Procedimento experimental utilizado na produção do biolubrificante

Para iniciar os testes foram determinadas as faixas em que as variáveis do processo oscilariam de acordo a valores reportados na literatura e estudos previamente feitos. Determinou-se fazer as provas testando temperaturas entre 30°C e 90°C, razão molar álcool isoamílico:óleo de mamona de 6:1 ate 20:1 e o porcentagem de catalisador variando de 0.5% ate 1,5%.

Neste capítulo mostram se os resultados obtidos utilizando inicialmente um planejamento fatorial completo 2^4 utilizando KOH como catalisador da reação, fazendo a interpretação dos resultados por meio da validação dos modelos obtidos utilizando análises de variância e em seguida, utilizando os modelos obtidos foram geradas as superfícies de resposta visando determinar os pontos que forneceram a maior conversão, os resultados obtidos não foram satisfatórios e foi preciso desenvolver um planejamento fatorial estrela mudando as condições das variáveis visando obter superfícies de resposta que permitiram determinar as regiões de melhor conversão.

3.5.1 Reação

No início foram pesados 150 g de óleo de mamona comercial fornecido pela empresa Campestre Ltda. O óleo pesado foi aquecido até a temperatura desejada dentro do próprio módulo reator de 500 mL com agitação de 500 rpm, Paralelamente foi pesada a quantidade de álcool isoamílico de acordo com a taxa molar de reação usada no experimento. Em seguida o catalisador foi diluído no álcool isoamílico usando manta aquecida com agitação magnética. Quando este ficou completamente diluído, adicionou-se ao reator previamente aquecido junto com o óleo e neste momento começou a reação (Figura 3.7). Após o tempo desejado foi interrompida a agitação e a mistura foi resfriada, finalizando a reação.



Figura 3.7. Montagem de reação de transesterificação.

3.5.2 Separação

A mistura obtida após a reação foi para o rotoevaporador; Neste equipamento tiveram que ser determinadas as melhores condições de temperatura e pressão para evaporar o excesso total de álcool isoamílico da mistura (Figura 3.8).

No rota-evaporador a mistura ficou o tempo que foi preciso até obtenção de uma massa constante a qual deve ser muito próxima à massa de óleo inicial.

O produto obtido no rota-evaporador foi para um funil de separação, esperando obter duas fases, mas mesmo após 24 horas de decantação, não foi obtida a separação das fases. Então, foram realizados experimentos de neutralização do meio reacional utilizando a adição de H_2SO_4 puro e, com posterior retirada do sal formado por filtração a vácuo e novamente rotoevaporação foi possível isolarem-se os ésteres e o glicerol com bons rendimentos. O glicerol obtido apresentou uma transparência comparada com o glicerol formado em processos convencionais de produção de biodiesel. Duas fases foram obtidas após de um tempo na decantação. A fase inferior é rica em glicerina e a fase superior é constituída de ésteres e impurezas.



Figura 3.8. Rotoevaporação do produto da reação.

3.5.3 Purificação

Após a separação, a fase éster foi lavada com água destilada a 80°C . Foi utilizada uma quantidade de água correspondente a 10% do peso de éster, o que possibilitou menor perda de éster por lavagem. A água foi adicionada ao éster e, após agitação vigorosa, essa mistura foi para um funil de separação e em seguida foi medida a acidez da fase aquosa com o uso de papel indicador de pH, em alguns casos foi preciso fazer várias lavagens para reduzir a acidez até o ponto desejado.

Finalmente, adicionou-se ao éster uma pequena quantidade de desumidificante (Sulfato de sódio anidro), para possibilitar retirada de resíduos de água. Após filtração a vácuo, determinou-se a umidade do éster por meio do equipamento Karl Fisher.

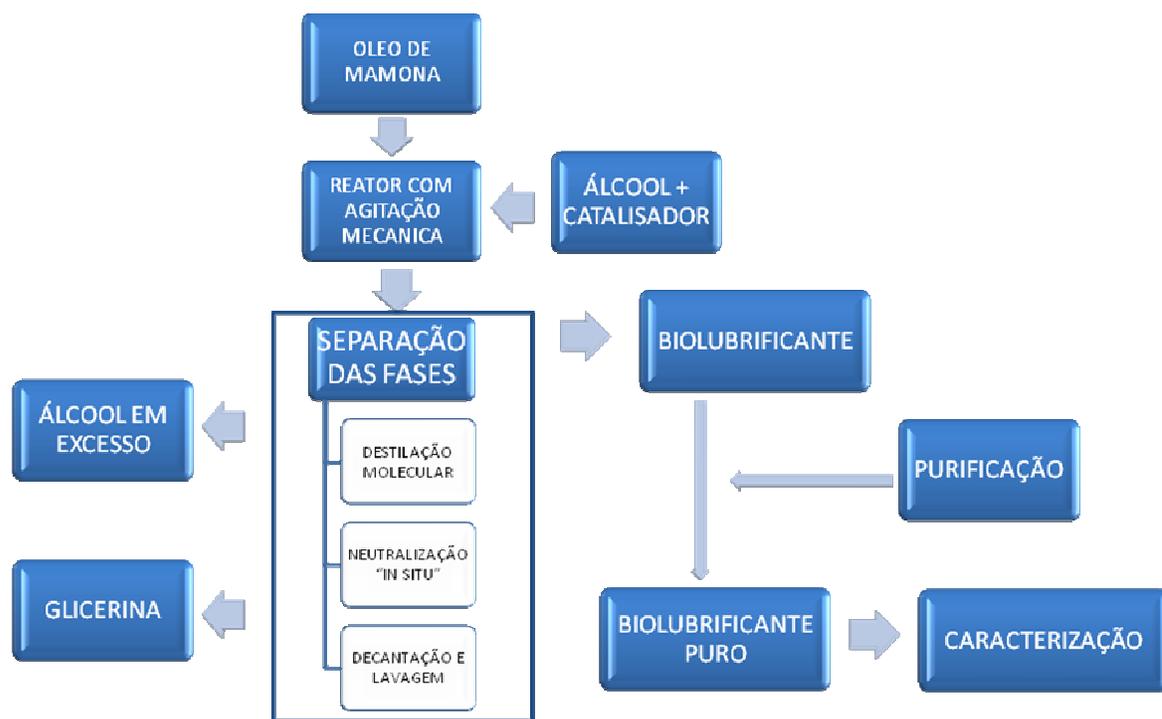


Figura 3.9. Fluxograma Geral do Processo de Produção do Biolubrificante por transesterificação.

3.6 Conclusões do Capítulo

Os equipamentos e metodologias utilizados para o processo de transesterificação do óleo de mamona e na caracterização do óleo bruto, o biodiesel e o biolubrificante forneceram informação confiável para a avaliação e comparação do produto. Ressalta-se que o preparo do biolubrificante apresenta uma dificuldade na separação dos co-produtos e na eficiência da reação usando o álcool isoamílico, nesse sentido, pretendeu-se cercar todas as variáveis envolvidas na transesterificação do óleo de mamona com este tipo de álcool visando a otimização do processo.

CAPÍTULO 4

4. Resultados dos ensaios preliminares utilizando planejamento experimental.

Este capítulo descreve a interpretação dos resultados obtidos nos ensaios preliminares feitos para vários lotes de óleo de mamona comercial e testando o NaOH e KOH como catalisadores da reação, também a interpretação dos resultados obtidos utilizando planejamento experimental completo e estrela. Inicialmente, foi feita a validação dos modelos obtidos usando análises de variância e, após utilizando os modelos obtidos foram geradas as superfícies de resposta para determinar os pontos que fornecem maior conversão.

4.1 Ensaios Preliminares

Ensaio 1: Transesterificação do óleo de mamona com álcool isoamílico nas condições de reação da figura 4.3, variando a razão molar Álcool:Óleo. Foi feito um seguimento da conversão em ésteres a diferentes tempos de reação. Observou-se que a conversão aumentou com aumento do tempo de reação até 90 min. Após este tempo de reação a reversibilidade da reação diminui a quantidade de produto como se observa na figura 4.3.

ENSAIO 1	
VARIAVEL	VALOR
Temperatura	50 °C
Agitação	400 Rpm
% Catalisador	1,0%
Tipo de Catalisador	NaOH
Tempo de Reação	2,0 h
Acidez do Óleo	0,75%

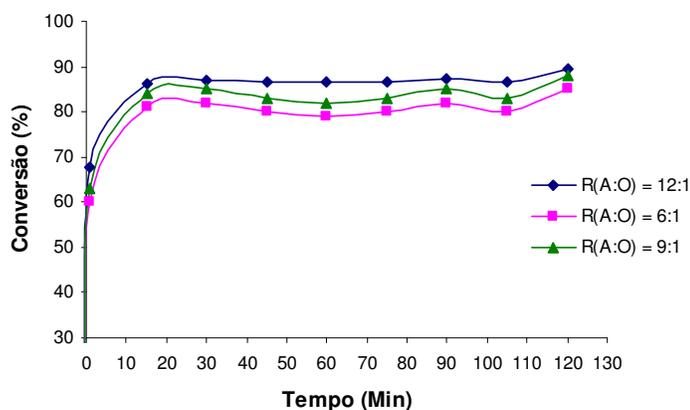


Figura 4.1 Gráfica de conversão vs Tempo da reação de transesterificação – ensaio 1.

Como pode ser visualizado na figura 4.3 conversões maiores foram obtidas usando quantidade maior de álcool na reação, na medida em que foi aumentada a quantidade de álcool na reação apresentou-se um aumento no porcentagem de ésteres obtidos.

A maior conversão em éster, 89,57% neste ensaio foi obtida após 120 min de reação usando razão molar de 12:1 álcool isoamílico:Óleo de mamona, mais pode se observar na figura 4.3 que o comportamento da reação é reversível; após 15 minutos de reação se alcança uma conversão de 86,33% a qual aumenta lentamente até 90 com conversão de 87,14 %, e neste ponto a porcentagem de conversão começa a variar, diminuindo novamente para 86,46% em 105 min e finalmente aumentando ate 89,57% no tempo final de reação em 120 min. Após a reação, verificou-se a formação de uma fase líquida nos três casos, a fase líquida formada foi muito viscosa e gelatinosa de cor verde, a qual ficou sólida temperatura ambiente não havendo separação de fases.

Ensaio 2 : Transesterificação do óleo de mamona com álcool isoamílico nas condições de reação da figura 4.4, variando a porcentagem de catalisador. Foi feito um seguimento da conversão em ésteres a diferentes tempos de reação.

ENSAIO 1	
VARIAVEL	VALOR
Temperatura	50 °C
Agitação	400 Rpm
Razão Molar	12:1*
Tipo de catalisador	NaOH
Tempo de reação	2,0 h
Acidez do óleo	0,75%

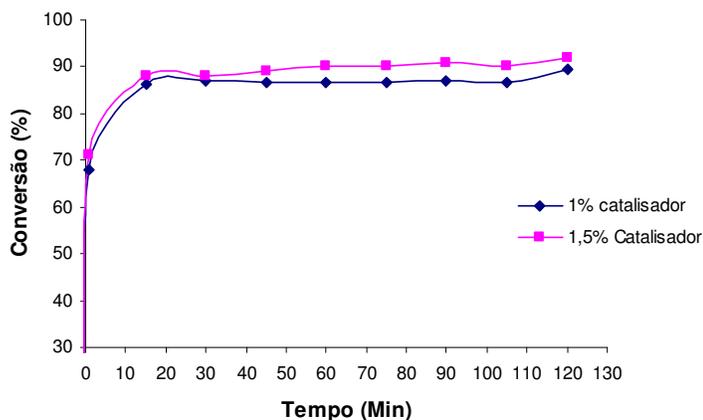


Figura 4.2 Gráfica de conversão vs Tempo da transesterificação do óleo de mamona com álcool isoamílico – ensaio 2

Como podem ser visualizado na figura 4.4, conversões maiores foram obtidas usando maior quantidade de catalisador, o ensaio com a concentração de catalisador de 1,5 % foi feito visando estimar o efeito do catalisador com a relação molar que apresentou melhor conversão (12:1, Álcool:Óleo de mamona).

Utilizando 1,5% de catalisador foram alcançadas conversões de 92% de ésteres após de 2 horas de reação, embora o comportamento mostrasse o caráter reversível da reação, pode se observar que são alcançadas conversões de 88% em ésteres nos primeiros 30 min de reação. Após a reação, para este ensaio verificou-se a formação de uma fase líquida mais clara do que a observada no ensaio anterior, e foi passada pelo rotoevaporador para eliminar o excesso do álcool e colocada num funil de separação, o produto se manteve líquido mesmo a temperatura ambiente, mas após algumas horas novamente transformou-se em uma massa gelatinosa não havendo separação de fases.

Ensaio 3 : Para este ensaio foi usado óleo de mamona medicinal adquirido em farmácia de manipulação com acidez muito baixa pretendendo facilitar a separação dos produtos e os co-produtos, já que teoricamente não deveria ter formação de sabão durante a reação, neste ensaio foram utilizadas condições que tenham apresentado boas conversões com o óleo comercial e foi testado além do NaOH também o KOH como catalisador.

Ensaio 3 (Óleo Medicinal)	
PARAMETRO	VALOR
Temperatura	50 °C
Agitação	400 Rpm
Razão Molar	1:12*
% Catalisador	1,0%
Tipo de catalisador	NaOH
Tempo de reação	2 h
Acidez do óleo	0,00%

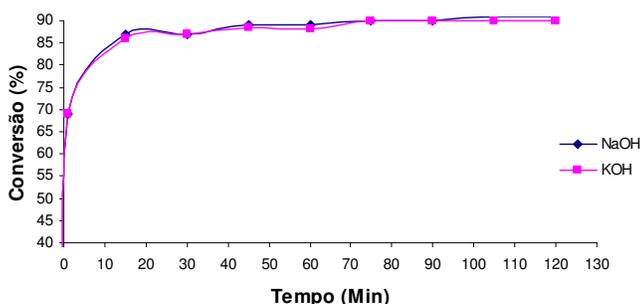


Figura 4.3 Gráfica de conversão vs Tempo da transesterificação do óleo de mamona com álcool isoamílico – ensaio 3

As conversões obtidas neste ensaio não apresentaram variação significativa em relação à apresentada com óleo de mamona comercial; nestes ensaios o produto da reação foi um líquido claro com uma significativa diminuição da viscosidade o qual foi passado pelo roto-evaporador para tirar a maior quantidade de álcool em excesso, mas mesmo após 1 hora de roto-evaporação só foi possível tirar um 75% do álcool, dificuldade encontrada pelo alto ponto de ebulição do álcool isoamílico (132°C). A mistura foi para um funil de separação, mas mesmo após 24 horas não ocorre separação de fases.

Ensaio 4: neste caso a transesterificação do óleo de mamona comercial fornecido pela empresa campestre com o álcool isoamílico foi catalisada com KOH, pretendendo ter mais facilidade com a separação dos produtos, quando trabalhou-se com um óleo de acidez maior como se mostra nas condições de reação, Figura 4.6 levando em conta que o KOH não gera sabão como o NaOH, foi feito um seguimento da conversão a diferentes tempos de reação em duas temperaturas 50°C e 70°C.

TESTE 4	
PARAMETRO	VALOR
Agitação	400 Rpm
Razão Molar	1:12
% catalisador	1,0%
Tipo de Catalisador	KOH
Tempo de reação	2 h
Acidez do óleo	1,15%

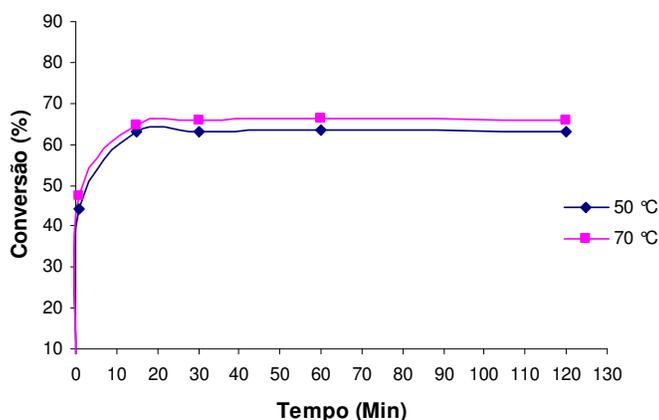


Figura 4.4 Gráfica de conversão vs Tempo da transesterificação do óleo de mamona com álcool isoamílico – ensaio 4

Como pode se visualizar na figura 4.6, foram obtidas conversões superiores à condição de temperatura maior, mas apresenta se também uma diminuição na porcentagem de ésteres quando comparado com a reação catalisada com NaOH,

devido a um aumento na acidez do óleo de 0,75% para 1,15% por se tratar de um lote novo de óleo comercial.

A maior conversão em éster 66,26% neste ensaio foi obtida após 60 min de reação a uma temperatura de 70°C, pode se observar na figura 4.6 que o comportamento da reação é reversível; após 1 minuto de reação se alcança uma conversão de 47,2%, a qual aumenta até 64,5 %, após 30 de reação e neste ponto a porcentagem de conversão começa a variar, aumentando em 90 min de reação e diminuindo para 65,9% no tempo de reação de 120 min.

Após a reação, o produto foi um líquido claro de baixa viscosidade pelo excesso de álcool utilizado na reação, o produto foi passado pelo roto-evaporador para eliminar o excesso do álcool e colocado num funil de separação, mais não ocorreu separação de fases.

Analisando o comportamento da reação com na mudança das variáveis que influenciam nela em função da conversão a éster, verificou-se que mantendo constante a concentração de catalisador em 1% e a temperatura de reação em 50 °C, observou-se que um aumento da quantidade de álcool contribui para um aumento da conversão em éster, assim usando uma relação de 12:1 álcool:óleo de mamona foi atingida uma conversão de 89,27%, a mais alta neste ensaio após 120 min de reação. O efeito da concentração de catalisador é positivo enquanto mantendo as demais condições de reação constantes o aumento da concentração de catalisador contribui para um aumento na conversão em éster, este comportamento é evidenciado na figura 4.4, percebeu-se também que o aumento na temperatura de reação aumenta a conversão a éster em aproximadamente 3% segundo o evidenciado na figura 4.6.

Nos ensaios realizados da transesterificação do óleo de mamona comercial usando NaOH como catalisador, apresentou-se dificuldade com o tratamento do produto já que este catalisador promove a formação de sabão quando o óleo tem uma alta quantidade de ácidos graxos livres. Para verificar o efeito da acidez do óleo foi feito

o ensaio 3 com óleo de mamona medicinal, verificou-se que a conversão em éster obtida neste ensaio utilizando 1% de catalisador correspondeu à obtida no ensaio 2 quando a concentração de catalisador foi de 1,5%, o qual mostra que uma parte do catalisador se consome na saponificação, o que dificulta a separação dos produtos. Neste ensaio foi obtido um produto de baixa viscosidade e mais fácil de purificar.

No último ensaio foi utilizado o KOH como catalisador já que ele não produz sabão, e foi usado um novo lote de óleo de mamona comercial fornecido pela empresa Campestre LTDA, com valor de acidez maior do usado nos ensaios anteriores. Observou-se que a conversão diminuiu quando comparada com os ensaios feitos anteriormente com NaOH e o óleo de mamona com acidez 0,75%, sendo obtida a maior conversão de 66,26% após 60 min de reação. A diminuição nos valores de conversão obedece ao aumento da acidez do óleo, mas verificou-se com este ensaio que após a reação, o produto foi um líquido claro sem presença de sabão, o qual foi passado pelo roto-evaporador para tirar a maior quantidade de álcool em excesso, mais devido ao alto ponto de ebulição do álcool encontrou-se dificuldade para isolar os ésteres e a glicerina totalmente do álcool. A mistura foi para um funil de separação, mas mesmo após 24 horas não ocorreu separação de fases.

Baseado nos resultados obtidos nos ensaios preliminares se determinou utilizar o KOH como catalisador, pois embora não tenham sido obtidas as conversões mais altas com seu uso, o fato de ele formar uma molécula de sabão mole, a qual que não é muito emulsificante e não interfere nos tratamentos de separação dos produtos. Para determinar as melhores condições de reação usando o KOH como catalisador foi utilizado planejamento fatorial e posteriormente metodologia de superfície de resposta para otimizar a reação como se apresenta a seguir.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Através do planejamento fatorial completo 2^4 , foi possível analisar a influência das variáveis de processo de transesterificação do óleo de mamona com álcool isoamílico catalisado com KOH. Este processo é afetado por diferentes variáveis tais como: temperatura de reação, nível de agitação, tempo de reação, razão molar álcool isoamílico:óleo de mamona e concentração de catalisador além do tipo de catalisador usado.

Para o desenvolvimento do planejamento fatorial foram estudados os efeitos da temperatura de reação, concentração de catalisador, nível de agitação e razão molar álcool isoamílico: óleo de mamona, foi utilizado KOH como catalisador e foi analisada a variável de resposta (conversão) em 4 diferentes tempos da reação 30, 60, 90 e 120 min, visando encontrar o tempo que fornece melhor conversão levando em conta que a reação é reversível.

4.3.1 Validação da Resposta usando HPLC

A variável de resposta do planejamento fatorial foi a porcentagem de conversão a éster presente em cada ensaio o qual foi quantificado de acordo aos resultados obtidos no equipamento de cromatografia líquida HPLC.

Os valores reais utilizados nos ensaios desse planejamento estão apresentados na tabela 4.1 com seus respectivos níveis codificados, escolhidos de acordo com os ensaios preliminares realizados.

Tabela 4.1 – Faixa de valores estudados no planejamento experimental completo

Níveis	Variáveis independentes			
	Temperatura (°C)	Razão Molar Álcool isoamílico / Óleo de mamona	Agitação rpm	Catalisador (%)
(-) 1	50	9:1.	200	0,5
0	65	12:1.	350	1
(+) 1	80	15:1.	500	1,5

Tabela 4.2 – Planejamento Experimental completo 2^4 para estudo da conversão em éster em 30, 60, 90 e 120 min de reação

	Ensaio	Variáveis Codificadas				Variáveis Reais				Conversão (%)			
		X1	X2	X3	X4	X1	X2	X3	X4	Y1(30min)	Y1(60min)	Y1(90min)	Y1(120min)
2 ⁴ Completo	1	-1	-1	-1	-1	50	9:1.	200	0,5	7,90	8,04	8,92	8,90
	2	1	-1	-1	-1	80	9:1.	200	0,5	9,66	9,70	9,72	9,75
	3	-1	1	-1	-1	50	15:1.	200	0,5	7,55	7,50	7,46	7,45
	4	1	1	-1	-1	80	15:1.	200	0,5	22,30	24,92	24,89	24,96
	5	-1	-1	1	-1	50	9:1.	500	0,5	10,59	11,16	11,67	11,05
	6	1	-1	1	-1	80	9:1.	500	0,5	9,97	10,46	10,54	10,64
	7	-1	1	1	-1	50	15:1.	500	0,5	9,25	9,38	9,38	9,24
	8	1	1	1	-1	80	15:1.	500	0,5	11,23	11,26	11,90	11,80
	9	-1	-1	-1	1	50	9:1.	200	1,5	60,92	58,75	58,89	58,02
	10	1	-1	-1	1	80	9:1.	200	1,5	70,34	72,33	72,32	72,24
	11	-1	1	-1	1	50	15:1.	200	1,5	79,31	81,25	81,14	80,94
	12	1	1	-1	1	80	15:1.	200	1,5	86,62	89,93	88,84	88,55
	13	-1	-1	1	1	50	9:1.	500	1,5	69,89	71,62	71,50	71,50
	14	1	-1	1	1	80	9:1.	500	1,5	54,32	54,18	54,29	54,17
	15	-1	1	1	1	50	15:1.	500	1,5	72,58	73,41	72,29	73,11
	16	1	1	1	1	80	15:1.	500	1,5	92,6	94,11	93,99	93,75
Pontos Centrais	15	0	0	0	0	65	12:1.	350	1	63,47	63,34	62,94	63,16
	16	0	0	0	0	65	12:1.	350	1	64,21	65,89	65,42	65,82
	17	0	0	0	0	65	12:1.	350	1	65,06	66,96	67,57	66,51

4.3.2 Análises dos resultados do planejamento correspondente ao tempo de reação (60 min).

4.3.2.1 Efeito das variáveis sobre a conversão em ésteres.

Na tabela 4.2 mostram-se os efeitos das variáveis com nível de confiança de 95%. Segundo os valores da coluna de probabilidade (P), os quais determinam qual efeito é estatisticamente significativo, o efeito da agitação não foi estatisticamente significativo, pois apresentou uma probabilidade $p = 0,1473$. As interações entre as variáveis: temperatura – razão molar e razão molar – concentração de catalisador foram significativas, sendo que ambas contribuíram com um aumento da conversão de éster, a interação da temperatura – agitação também foi significativa, mas contribuiu com uma diminuição da conversão em éster.

Tendo o diagrama de Pareto, (Figura 4.7) pode-se visualizar melhor a influência dos efeitos e, observa-se que o efeito da concentração de catalisador é o efeito predominante, tendo um aumento de 62,93% quando a concentração de catalisador passou de 0,5% para 1,5%. O aumento da razão molar de 9:1 para 15:1 mostrou 11,90% de aumento na conversão em éster assim também ao aumento de temperatura de 50 °C para 80 °C correspondeu a um aumento de 5,75% da conversão a éster.

Tabela 4.3 Efeitos das variáveis sobre a conversão em éster com 60 min de reação

Fator	Efeitos	Erro Padrão	t(2)	p-valor	-.95% Limite de cnf	+.95% Limite de cnf
Media	46,52115	0,426504	109,0755	0,000084	44,68605	48,35625
(1)Temperatura °C	5,75796	0,929544	6,1944	0,025085	1,75846	9,75747
(2)Razão Molar (A:O)	11,90239	0,929544	12,8045	0,006044	7,90288	15,90189
(3)Agitação	-2,14559	0,929544	-2,3082	0,147317	-6,14509	1,85392
(4)Catalisador (%)	62,93204	0,929544	67,7021	0,000218	58,93253	66,93154
(1)x(2)	6,48439	0,929544	6,9759	0,019937	2,48488	10,48389
(1)x(3)	-4,57819	0,929544	-4,9252	0,038838	-8,57769	-0,57868
(1)x(4)	0,62014	0,929544	0,6671	0,573351	-3,37937	4,61964
(2)x(3)	-1,79396	0,929544	-1,9299	0,193381	-5,79347	2,20554
(2)x(4)	8,55241	0,929544	9,2007	0,011608	4,55291	12,55192
(3)x(4)	-0,09311	0,929544	-0,1002	0,929345	-4,09262	3,90639
(1)x(2)x(3)	3,77299	0,929544	4,0590	0,055676	-0,22652	7,77249
(1)x(2)x(4)	1,82506	0,929544	1,9634	0,188577	-2,17444	5,82457
(1)x(3)x(4)	-0,17406	0,929544	-0,1873	0,868737	-4,17357	3,82544
(2)x(3)x(4)	2,19771	0,929544	2,3643	0,141809	-1,80179	6,19722

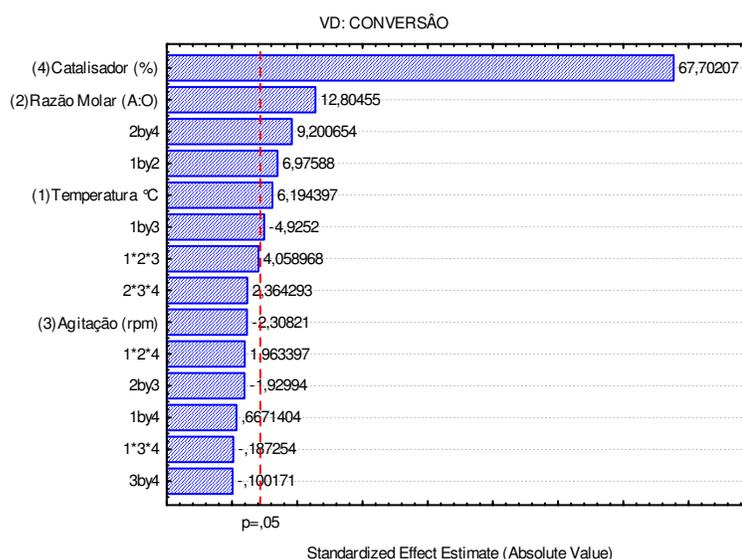


Figura 4.5 Gráfica de Pareto dos efeitos das variáveis sobre a conversão

4.3.2.2 Validação dos resultados do planejamento experimental completo (linear) por análises de variância.

Os coeficientes de regressão foram calculados por estatística resultando num modelo linear. A validação do modelo foi feita através da análise de variância (ANOVA). A variável agitação e as interações entre temperatura - % catalisador, razão molar – agitação, agitação - % catalisador e todas as interações de terceira ordem não foram significativas com nível de confiança de 95%. Na tabela 4.4 são apresentados os resultados das variáveis com efeitos significativos.

Tabela 4.4 Coeficientes de regressão dos efeitos principais das variáveis sobre a conversão com 60 min de reação

Fator	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t(2)	p-valor	-.95% Limite de cnf	+.95% Limite de cnf
Media	46,52115	0,426504	109,0755	0,000084	44,68605	48,35625
(1)Temperatura °C	2,87898	0,464772	6,1944	0,025085	0,87923	4,87873
(2)Razão Molar (A:O)	5,95119	0,464772	12,8045	0,006044	3,95144	7,95095
(4)Catalisador (%)	31,46602	0,464772	67,7021	0,000218	29,46627	33,46577
(1)x(2)	3,24219	0,464772	6,9759	0,019937	1,24244	5,24195
(1)x(3)	-2,28909	0,464772	-4,9252	0,038838	-4,28885	-0,28934
(2)x(4)	4,27621	0,464772	9,2007	0,011608	2,27645	6,27596

Modelo estatístico:

$$y = 46,52 + 2,87(X_1) + 5,95(X_2) + 31,46(X_4) + 3,24(X_1)(X_2) - 2,28(X_1)(X_3) + 4,27(X_2)(X_4)$$

Com a tabela ANOVA obtida do Statistica, Tabela 4.5, foi possível obter a tabela ANOVA completa, Tabela 4.6 para validação do modelo estatístico.

Tabela 4.5. Tabela ANOVA do Statistica para 60 min de reação

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	p
(1)Temperatura °C	132,62	1	132,62	38,371	0,025085
(2)Razão Molar (A:O)	566,67	1	566,67	163,956	0,006044
(4)Catalisador (%)	15841,77	1	15841,77	4583,570	0,000218
(1)x(2)	168,19	1	168,19	48,663	0,019937
(1)x(3)	83,84	1	83,84	24,258	0,038838
(2)x(4)	292,57	1	292,57	84,652	0,011608
Falta de Ajuste	1587,35	10	158,74	45,928	0,021492

Erro Puro	6,91	2	3,46		
Soma Quadrática Total	18679,92	18			

Tabela 4.6. Tabela ANOVA completa para 60 min de reação

Fonte de variação	Soma Quadrática	N° de g.l	Média Quadrática
<i>Regressão</i>	17085,66	6	2847,61
<i>Resíduos</i>	1594,26	12	132,855
<i>Falta de Ajuste</i>	1587,35	10	15,873
<i>Erro puro</i>	6,91	2	3,455
Total	18679,92	18	

% de variação explicada: 0,914653

% máxima de variação explicável:0,999630

Nosso modelo estará bem ajustado se a relação MQ_R/MQ_r (Media Quadrática da regressão / Media Quadrática dos resíduos) é maior que $F_{p-1,n-p}$, para nosso caso:

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = \frac{2847,61}{132,85} = 21,4347 > F_{p-1,n-p} = F_{6,12} = 3,00$$

No nível de 95% de confiança (tabela de pontos de percentagem da distribuição F, ANEXO 1) o valor de $F_{6,12}$ tabelado é 3.00, verifica-se que o valor do teste $F_{Calculado}$ de 21.4347 é mais de sete vezes maior que o valor de $F_{Tabelado}$, então a regressão pode ser considerada preditiva para a reação de transesterificação do óleo de mamona com o álcool isoamílico. Consequentemente, a conversão em éster (Y), para 60 min de reação, pode ser predita para os níveis analisados em função da temperatura de reação (T), da agitação, da concentração de catalisador (K) e da razão molar álcool isoamílico:óleo de mamona($R_{A:O}$) através da seguinte equação:

$$(Y) = 46,52 + 2,87(T) + 5,95(R_{A:O}) + 31,46(K) + 3,24(T)(R_{A:O}) - 2,28(T)(Ag) + 4,27(R_{A:O})(K)$$

Pode se observar na tabela 4.6 que a variação explicada pelo modelo (R^2) foi boa correspondendo a 91,46%, o que significa que o modelo se ajusta bem às respostas observadas (Figura 4.8). O coeficiente de correlação (R) foi de 0,9996 o qual confirma que o modelo é adequado para explicar o processo nas faixas das condições estudadas do processo.

Com o modelo obtido foram geradas no software utilizado para os cálculos estatísticos STATISTICA (Statsoft 7.0), as superfícies de resposta, visando definir quais são as melhores condições de temperatura de reação, concentração de catalisador, agitação e razão molar álcool isoamílico: óleo de mamona que permite a maior conversão.

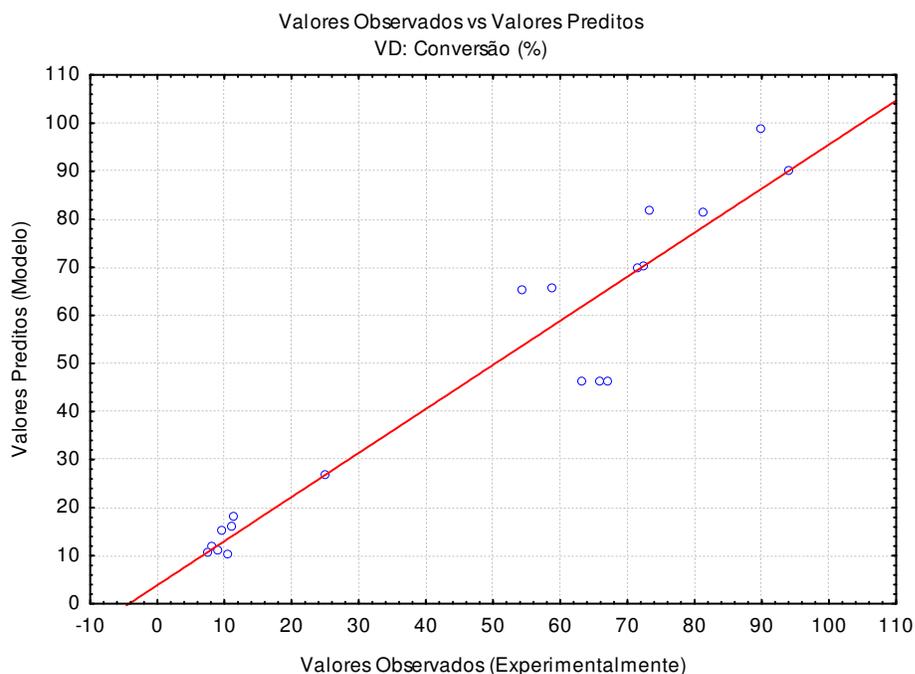


Figura 4.6 Valores observados vs Valores preditos para a conversão em éster com 60 min de reação.

4.3.2.3 Metodologia de superfície de resposta

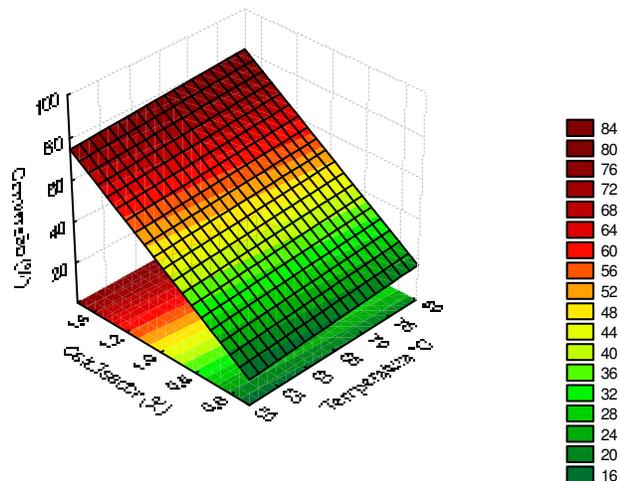


Figura 4.7 Superfície de resposta para a conversão em éster em função da temperatura e da concentração de catalisador.

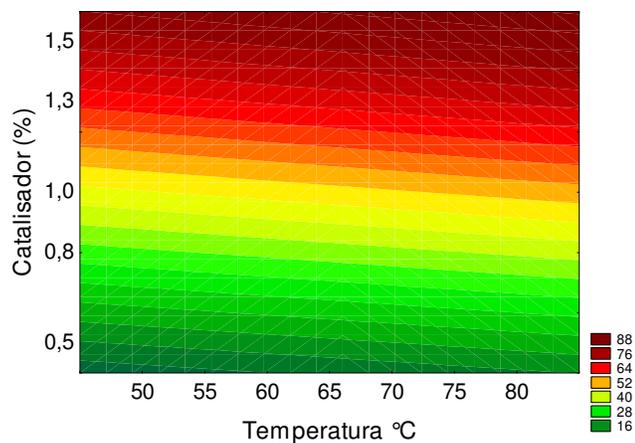


Figura 4.8 Curva de contorno para a conversão em éster em função da temperatura de reação e da concentração de catalisador

Pode ser observado nas figuras 4.9 e 4.10 como a concentração de catalisador influencia predominantemente na conversão em éster, logo um aumento na concentração de catalisador corresponde aumento na conversão em éster. O efeito da temperatura não é muito significativo mas pode ser observado que um aumento na temperatura corresponde um pequeno aumento na conversão em éster.

Segundo as figuras podem ser obtidas conversões superiores a 70% utilizando concentração de catalisador acima de 1,3%, mais é claro que não é a região ótima dado que se apresenta uma tendência positiva na condição limite de concentração de catalisador de 1,5%, o qual permite estabelecer que para concentrações superiores a 1,5% de catalisador possivelmente se atingem conversões superiores.

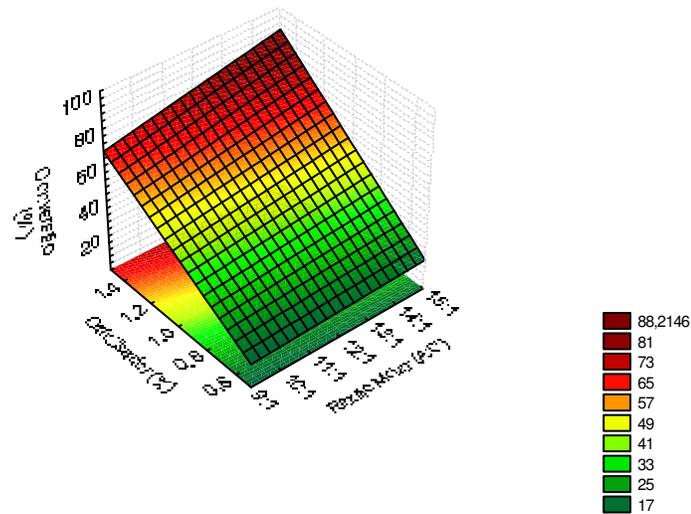


Figura 4.9 Superfície de resposta para a conversão em éster em função da concentração de catalisador e da relação molar álcool isoamílico:Óleo de mamona

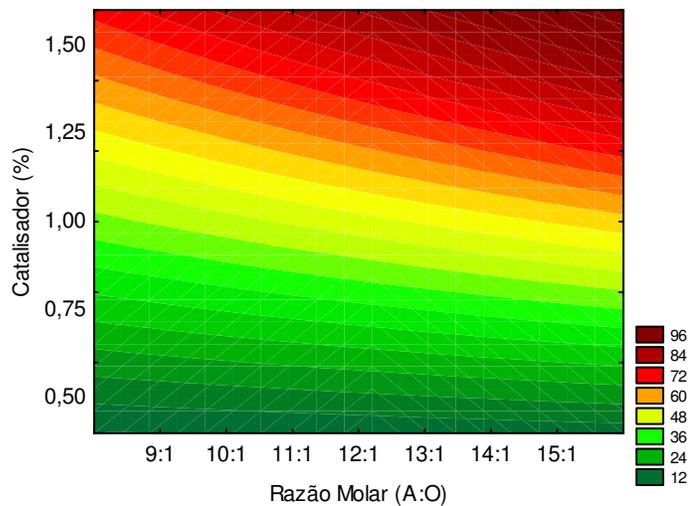


Figura 4.10 Curva de contorno para a conversão em éster em função da concentração de catalisador e da relação molar álcool isoamílico:Óleo de mamona.

Observa-se nas figuras 4.11 e 4.12 como a concentração de catalisador e a razão molar influenciam na variável de resposta (Conversão em éster), conversões superiores a 84% foram atingidas para concentração de catalisador acima 1,25% e razão molar Álcool isoamílico:óleo de mamona acima de 14:1.

A região de maiores conversões foi observada para as condições limites superiores da concentração de catalisador e razão molar (A:O), devido a isso não pode ser tomada como a região ótima de operação dessas variáveis na reação porque não é possível saber se um aumento nas condições das variáveis corresponderia a um aumento ou uma diminuição da variável de resposta.

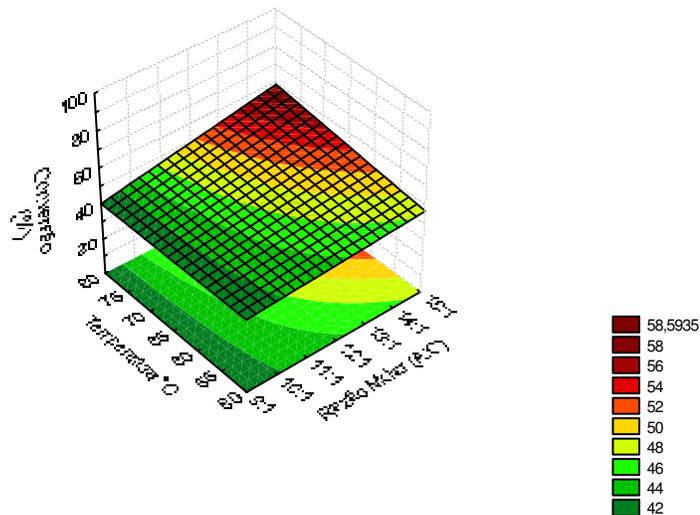


Figura 4.11 Superfície de resposta para a conversão em éster em função da temperatura e da relação molar álcool isoamílico:Óleo de mamona

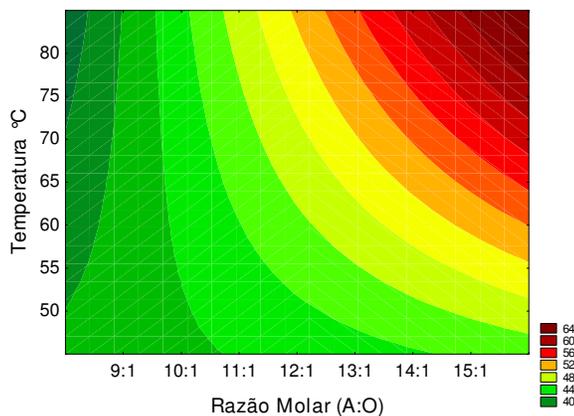


Figura 4.12 Curva de contorno para a conversão em éster em função da temperatura de reação e da relação molar álcool isoamílico:Óleo de mamona.

A conversão também varia em função da temperatura de reação e da razão molar Álcool isoamílico:óleo de mamona como se observa nas figuras 4.13 e 4.14, as melhores conversões podem ser observadas quando se utilizarem temperaturas maiores que 70 °C e razão molar (A:O) de 15:1, mas como aconteceu com as superfícies das outras variáveis a região de maior conversão correspondem as condições limites de temperatura e razão molar (A:O), por isso não podem ser tomadas como as condições ótimas de operação das variáveis na reação.

4.3.3 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO UTILIZANDO PLANEJAMENTO ESTRELA E METODOLOGIA DE SUPERFICIE DE RESPOSTA.

O planejamento estrela foi estruturado de acordo com o observado no planejamento completo 2^4 o qual foi estudado anteriormente, nesse estudo foi possível determinar as variáveis que influem significativamente no processo de transesterificação de óleo de mamona com álcool isoamílico.

Baseados nos resultados do planejamento completo foram determinadas as variáveis a estudar neste planejamento estrela, sendo: Temperatura de reação, concentração de catalisador e razão molar álcool:óleo de mamona. Neste estudo foi mantida constante a agitação em 500 rpm, foi utilizado KOH como catalisador e o tempo de reação foi mantido constante em 60 min, sendo o tempo onde foram encontrados os pontos máximos de conversão em todas as reações do planejamento anterior. A resposta avaliada foi a conversão em éster obtida por cromatografia líquida por exclusão de tamanho, conforme descrito no item 3.4.6.

Os valores reais utilizados nos ensaios desse planejamento estão apresentados na tabela 4.7 com seus respectivos níveis codificados, escolhidos de acordo ao observado nos resultados do planejamento completo e os ensaios preliminares e além disso levando em conta as limitações de temperatura do banho térmico (100°C, temperatura de ebulição da água).

Tabela 4.7 Faixa de valores estudados no planejamento experimental em estrela

Níveis	Variáveis independentes		
	Temperatura (°C)	Catalisador (%)	Razão Molar Etanol / Óleo
(-) α	58,2	0,66	10:1
(-) 1	65	1	12:1
0	75	1,5	15:1
(+) 1	85	2	18:1
(+) α	92	2,34	20:1

Tabela 4.8 Planejamento Experimental 2^3 em estrela para estudo da conversão em éster com 60 min de reação.

	Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Reais			Conversão (%) Y1(60min)
		X1	X2	X3	X1	X2	X3	
2 ³ Completo	1	-1	-1	-1	65	12:1	1	65,08
	2	-1	-1	1	65	12:1	2	96,68
	3	-1	1	-1	65	18:1	1	81,41
	4	-1	1	1	65	18:1	2	98,51
	5	1	-1	-1	85	12:1	1	55,61
	6	1	-1	1	85	12:1	2	95,36
	7	1	1	-1	85	18:1	1	78,84
	8	1	1	1	85	18:1	2	97,72
Pontos axiais	9	-1,68	0	0	58	15:1	1,5	96,17
	10	1,68	0	0	92	15:1	1,5	89,70
	11	0	-1,68	0	75	10:1	1,5	78,38
	12	0	1,68	0	75	20:1	1,5	97,15
	13	0	0	-1,68	75	15:1	0,65	42,81
	14	0	0	1,68	75	15:1	2,35	98,16
Pontos Centrais	15	0	0	0	75	15:1	1,5	94,43
	16	0	0	0	75	15:1	1,5	95,77
	17	0	0	0	75	15:1	1,5	91,41

4.3.4 Análises dos resultados do planejamento correspondente ao tempo de reação (60 min).

4.3.4.1 Efeito das variáveis sobre a conversão em éster.

Na tabela 4.9 mostram se os efeitos totais lineares e quadráticos das variáveis com nível de confiança de 95%. Segundo os p-valor, pode se observar que o efeito

quadrático da temperatura não é estatisticamente significativo, pois apresentou uma probabilidade $p = 0,1868$. a interação entre a razão molar – Concentração de catalisador foi significativa sendo que contribuiu com uma diminuição na conversão em éster.

No diagrama de Pareto figura 4.15, pode se visualizar melhor a influência dos efeitos, o efeito predominante foi o efeito linear da concentração de catalisador, tendo um aumento de 29,34% quando a concentração de catalisador passou de 0,66% para 2,34%, o efeito linear da reação molar álcool:óleo de mamona de 10:1 para 20:1 correspondeu a um aumento na conversão em éster de 11,03%, os efeitos quadráticos da concentração de catalisador e da razão molar isoamílico:óleo de mamona junto a efeito linear da temperatura e a interação da razão molar – concentração de catalisador foram significativas, sendo que todas elas contribuíram com uma diminuição da conversão em éster.

Tabela 4.9 Efeitos das variáveis sobre a conversão em éster.

Fator	Efeitos	Erro Padrão	t(2)	p-valor	-.95% Limite de cnf	+.95% Limite de cnf
Media	94,7303	0,506281	187,1100	0,000029	92,5519	96,9086
(1)Temperatura (°C) (L)	-3,6677	0,475508	-7,7132	0,016396	-5,7136	-1,6217
Temperatura (°C) (Q)	-1,0339	0,523366	-1,9755	0,186880	-3,2858	1,2180
(2)Razão Molar (A:O)(L)	11,0309	0,475508	23,1981	0,001853	8,9849	13,0768
Razão Molar (A:O)(Q)	-4,6872	0,523366	-8,9559	0,012239	-6,9391	-2,4353
(3)Catalisador (%)(L)	29,3496	0,475508	61,7226	0,000262	27,3036	31,3955
Catalisador (%)(Q)	-16,9072	0,523366	-32,3048	0,000957	-19,1591	-14,6554
(1)(L)x(2)(L)	1,8571	0,621281	2,9892	0,096061	-0,8160	4,5303
(1)(L)x(3)(L)	2,4825	0,621281	3,9958	0,057301	-0,1906	5,1557
(2)(L)x(3)(L)	-8,8411	0,621281	-14,2304	0,004902	-11,5142	-6,1679

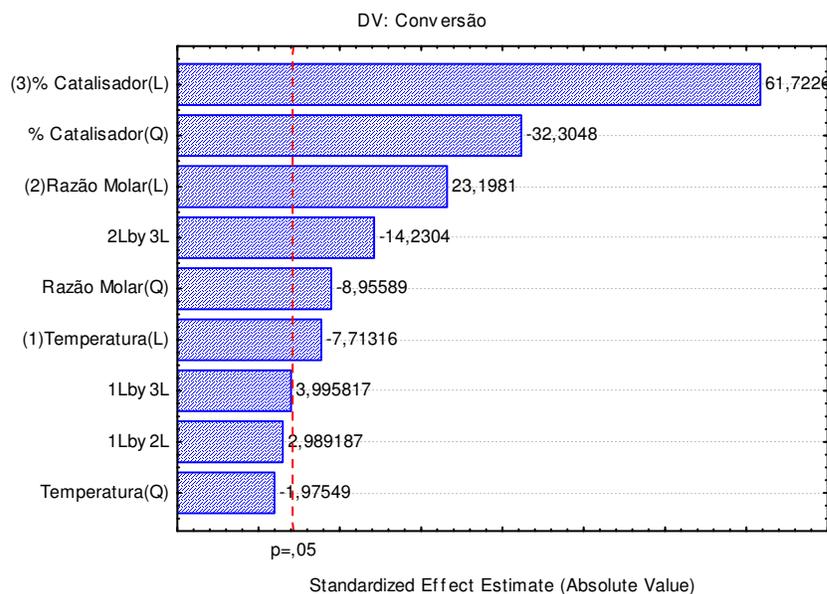


Figura 4.13 Gráfico de Pareto dos efeitos principais (Lineares e Quadráticos) no planejamento estrela 2³

4.3.4.2 Validação dos resultados obtidos no planejamento experimental estrela 2³

Foram calculados os coeficientes de regressão com ajuda de estatística resultando num modelo quadrático. A validação do modelo foi feita através da análise de variância (ANOVA). Segundo a Tabela 4.10 pode-se observar que o efeito quadrático da temperatura e as interações da temperatura – razão molar e temperatura – concentração de catalisador não foram significativas, com nível de confiança de 95%.

Na tabela 4.10 são mostrados somente os efeitos das variáveis significativas, os efeitos não significativos foram ignorados para a análise.

Tabela 4.10 Coeficientes de regressão dos efeitos principais do planejamento estrela.

Fator	Coefficientes de Regressão	Erro Padrão	t(2)	p-valor	-.95% Limite de cnf	+.95% Limite de cnf
Media	94,06962	0,380106	247,4827	0,000016	92,43416	95,70508
(1)Temperatura (°C)(L)	-1,83383	0,237754	-7,7132	0,016396	-2,85681	-0,81086
(2)Razão Molar (A:O)(L)	5,51544	0,237754	23,1981	0,001853	4,49247	6,53841
Razão Molar (A:O)(Q)	-2,19089	0,250004	-8,7634	0,012772	-3,26657	-1,11521
(3)Catalisador (%) (L)	14,67479	0,237754	61,7226	0,000262	13,65182	15,69777
Catalisador (%) (Q)	-8,30089	0,250004	-33,2030	0,000906	-9,37657	-7,22521
(2)(L)x(3)(L)	-4,42054	0,310641	-14,2304	0,004902	-5,75712	-3,08396

Modelo estatístico:

$$Y = 94,0696 - 1,83(X_1) + 5,51(X_2) - 2,19(X_2)^2 + 14,67(X_3) - 8,30(X_3)^2 - 4,42(X_2)(X_3)$$

A partir da tabela 4.11, tabela ANOVA obtida do statistica, foi possível obter a tabela ANOVA completa, tabela 4.12 para validação do modelo estatístico.

Tabela 4.11 Tabela ANOVA do Statistica para o planejamento estrela 2^3

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	p
(1)Temperatura (°C)(L)	45,927	1	45,927	59,493	0,016396
(2)Razão Molar (A:O)(L)	415,443	1	415,443	538,152	0,001853
Razão Molar (A:O)(Q)	59,286	1	59,286	76,797	0,012772
(3)Catalisador (%) (L)	2940,998	1	2940,998	3809,681	0,000262
Catalisador (%) (Q)	851,063	1	851,063	1102,442	0,000906
(2)(L)x(3)(L)	156,329	1	156,329	202,504	0,004902
Falta de Ajuste	59,161	8	7,395	9,579	0,097920
Erro Puro	1,544	2	0,772		
Soma Quadrática Total	4471,622	16			

Tabela 4.12 Tabela ANOVA completa para o planejamento estrela 2^3

Fonte de variação	Soma Quadrática	N° de g.l	Média Quadrática
<i>Regressão</i>	4410,917	6	735,153
<i>Resíduos</i>	60,705	10	6,07
<i>Falta de Ajuste</i>	59,161	8	7,395
<i>Erro puro</i>	1,544	2	0,772
Total	4471,622	16	
<i>% de variação explicada: 0,9864</i>			
<i>% máxima de variação explicável:0,9996</i>			

Nosso modelo estará bem ajustado se a relação MQ_R / MQ_r (Média Quadrática da regressão / Media Quadrática dos resíduos) é muito maior que $F_{p-1,n-p,}$ para nosso caso :

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = \frac{735,153}{6,07} = 121,11 \gg \gg F_{p-1, n-p} = F_{6,10} = 3,22 \quad \text{Equação (4.1)}$$

No nível de confiança de 95% o valor de $F_{6,10}$ (tabela de pontos de percentagem da distribuição F, (ANEXO 1) é 3,22, verifica-se então que o valor do teste $F_{\text{calculado}}$ de 121,11 cumpre a regra e o valor é cerca de 37,6 vezes maior que o F_{Tabelado} indicando que o modelo de 2ª ordem obtido é estatisticamente significativo e preditivo para a reação de transesterificação do óleo de mamona com álcool isoamílico, porem a conversão em éster (Y), para 60 min de reação, pode ser expressada em função da temperatura de reação (T), da concentração de catalisador (K) e da razão molar álcool isoamílico :óleo de mamona ($R_{A:O}$) através da seguinte equação :

$$(Y) = 94,06 - 1,83(T) + 5,51(R_{A:O}) - 2,19(R_{A:O})^2 + 14,67(K) - 8,30(K)^2 - 4,42(R_{A:O})(K)$$

Pode se observar na tabela 4.12 que a variação explicada pelo modelo (R^2) foi muito boa correspondendo a 98,64% , porem o modelo ajusta se bem às respostas observadas. O coeficiente de correlação (R) foi de 0,9996 o qual confirma que o modelo é adequado para explicar o processo de transesterificação de óleo de mamona com álcool isoamílico para qualquer condição de operação das variáveis estudadas.

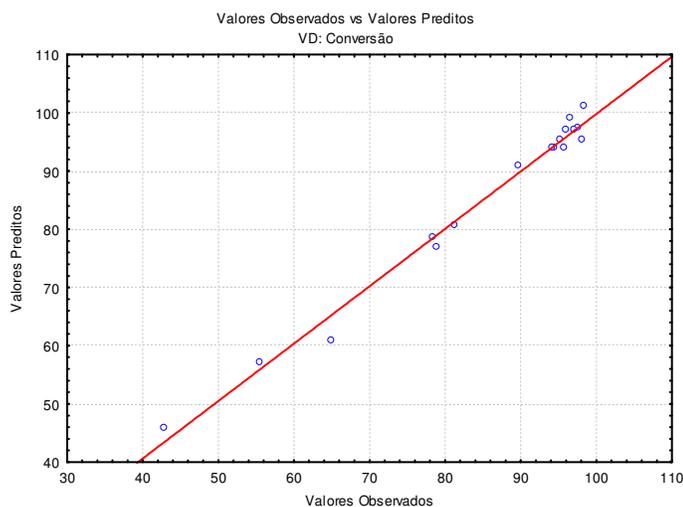


Figura 4.14 Valores observados vs Valores preditos para a conversão em éster para o planejamento estrela 2^3

Baseado no modelo obtido o qual esta muito bem ajustado, foram geradas no Statistica as superfícies de resposta, visando definir as condições ótimas de temperatura de reação, concentração de catalisador e razão molar álcool isoamílico: óleo de mamona.

4.3.4.3 Metodologia de superfície de resposta.

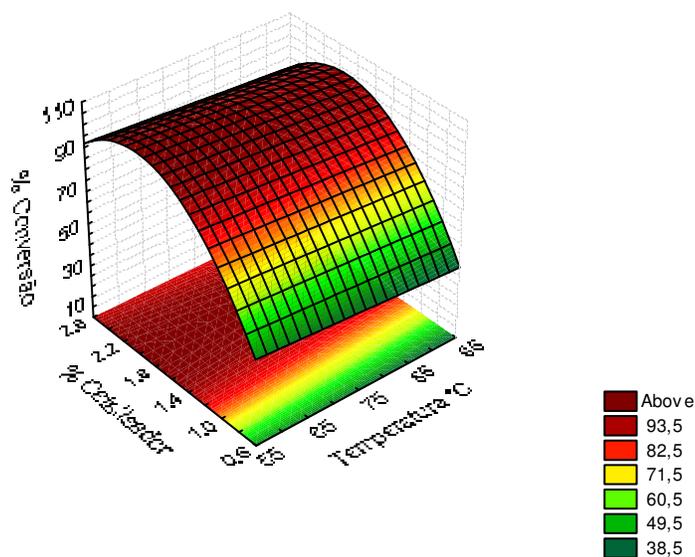


Figura 4.15 Superfície de resposta para a conversão em éster em função da temperatura e da concentração de catalisador – planejamento estrela.

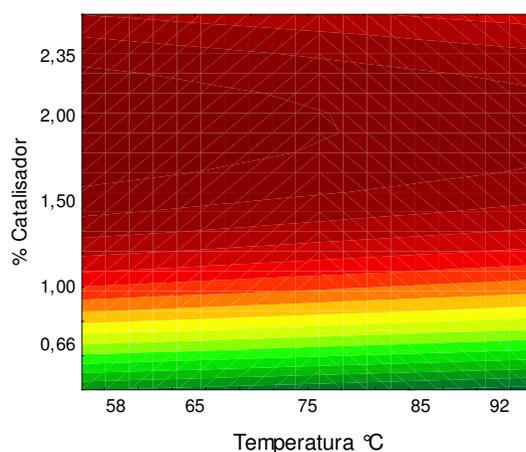


Figura 4.16 Curva de contorno para a conversão em éster em função da temperatura de reação e da concentração de catalisador – planejamento estrela

Observa-se nas figuras 4.17 e 4.18 como a concentração de catalisador tem a maior influência na conversão em éster, podem ser obtidas conversões superiores a 92% utilizando uma concentração de catalisador entre 1,5% e 2,1% , o efeito da temperatura não é de muita influência para a conversão em éster, mas segundo o gráfico de contorno pode se observar que a conversão diminui um pouco quando a temperatura aumenta inclusive para temperaturas superiores a 75°C, o qual é fora da região ótima de conversão.

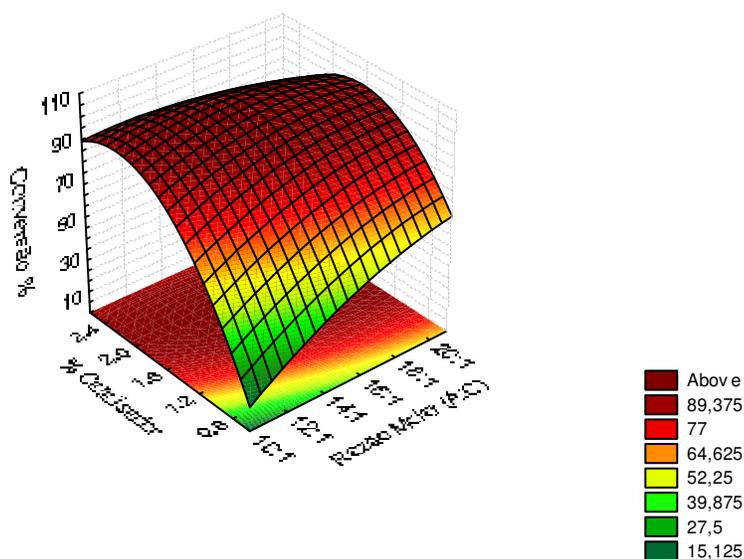


Figura 4.17 Superfície de resposta para a conversão em éster em função da relação molar álcool: Óleo de mamona e da concentração de catalisador – planejamento estrela.

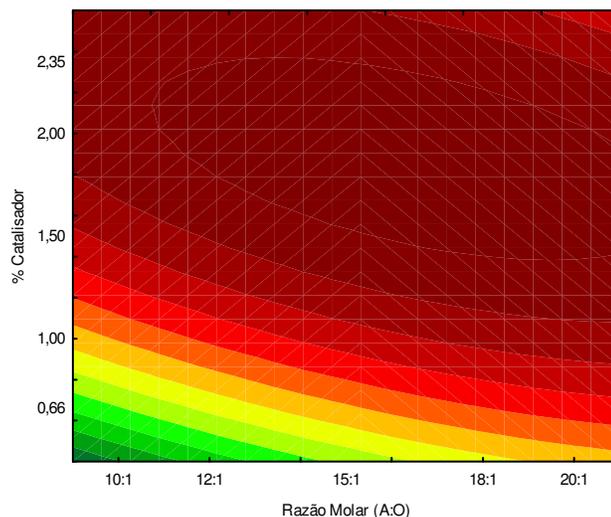


Figura 4.18 Curva de contorno para a conversão em éster em função da relação molar Álcool:Óleo de mamona e da concentração de catalisador – planejamento estrela.

Observa-se nas figuras 4.19 e 4.20 a influência na conversão em éster da concentração molar e a razão molar álcool isoamílico:óleo de mamona, conversões superiores a 90% podem ser obtidas utilizando concentração de catalisador entre 1,4% e 2,3% usando razão molar superior a 12:1 (A:O).

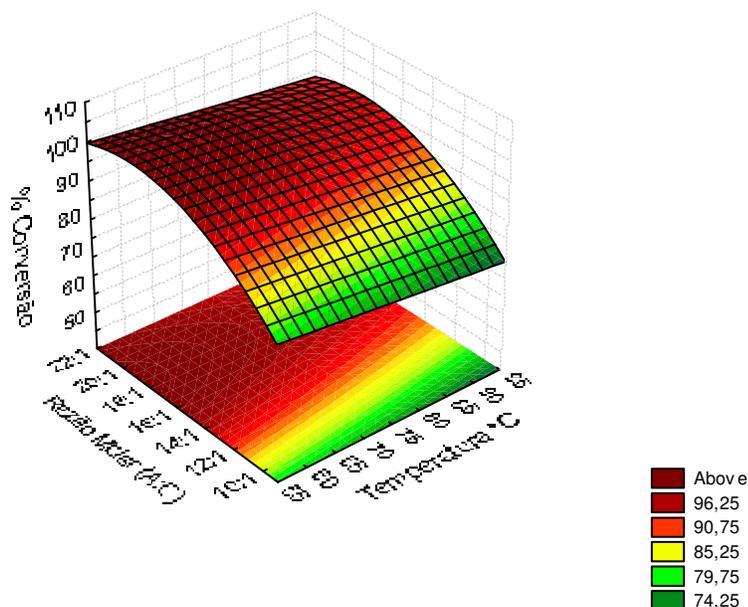


Figura 4.19 Superfície de resposta para a conversão em éster em função relação molar álcool: Óleo de mamona e da temperatura – planejamento estrela.

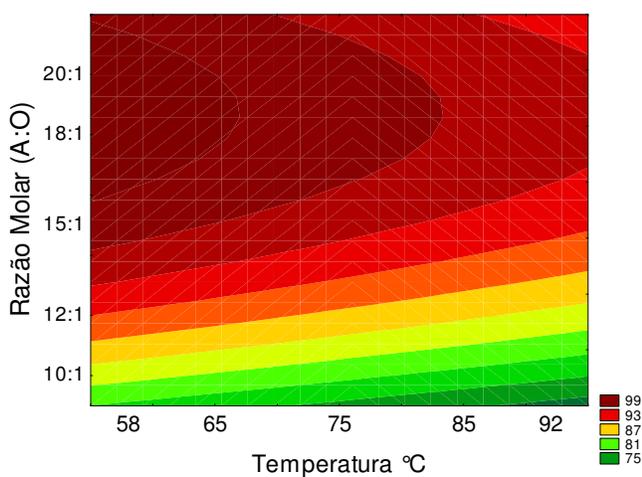


Figura 4.20 Curva de contorno para a conversão em éster em função da relação molar Álcool:Óleo de mamona e da temperatura – planejamento estrela.

A conversão em éster varia em função da temperatura de reação e da razão molar Álcool:Óleo de mamona como se mostra nas figuras 4.21 e 4.22, pode se observar que conversões superiores a 93% podem ser obtidas utilizando uma razão molar superior a 15:1, sendo favorável trabalhar a temperaturas inferiores a 65°C.

4.4 Tratamento para Isolamento do Biolubrificante e Co-produtos.

O grupo hidroxila no óleo de rícino adiciona estabilidade extra ao óleo, impedindo a formação dos hidro-peróxidos, a sua presença atribui ao óleo características incomuns para um óleo vegetal, a exemplo da viscosidade elevada e a maior solubilidade em álcoois, decorrentes das ligações de hidrogênio dos seus grupos hidroxilas (OGUNNIYI, 2006). Esta última característica tem sido responsável por uma das grandes dificuldades encontradas na produção de biodiesel através da transesterificação do óleo de mamona, que é a separação da glicerina e o álcool do biodiesel de forma a atender as especificações da Resolução 042/2004 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.

A produção de biodiesel de mamona utilizando etanol apresenta significativas diferenças em relação ao produzido com metanol. A separação entre as fases (biodiesel / glicerina) é mais complicada, pois ambas são solúveis em etanol e um pequeno excesso do mesmo pode acarretar na mistura das duas fases, impossibilitando a purificação do biodiesel, com o aumento da cadeia do álcool existe maior probabilidade de ele se distribuir homogeneamente na fase éster e também na fase glicerina por isso ainda maior a dificuldade na separação dos produtos da transesterificação a partir de álcoois de cadeia longas ou ramificadas. Ocorre também a formação de sabão devido a catálise alcalina, o que diminui o rendimento do biodiesel.

Para validar diferentes métodos de separação dos produtos foram feitas várias reações de síntese do biolubrificante sob condições ótimas encontradas no item anterior. Na síntese (Figura 4.23) foram utilizadas 150 g de óleo de mamona comercial,

colocados em um módulo reator de 500 ml para prévio aquecimento até 65 °C, com adição de 213,73 g de álcool isoamílico correspondente à relação molar 15:1 misturado com 3,0 g de KOH correspondente a 2 % de catalisador e previamente aquecido até temperatura de reação, a agitação utilizado foi de 500 rpm e o tempo de reação foi de 1 hora.

Após a reação, realizaram-se os tratamentos A, B e C, visando investigar o melhor tratamento para isolamento dos ésteres e os co-produtos. Foram utilizados os três tratamentos sem ir diretamente para a destilação molecular pretendendo estabelecer algumas comparações de acordo ao rendimento de cada processo, as implicações de tempo e gasto energético requerido em cada tratamento e principalmente à pureza do produto final.

4.4.1 Tratamento A:

Colocou-se o produto da reação em Roto-evaporador para retirar todo o álcool em excesso, após retirada do álcool isoamílico ainda não ocorreu separação de fases, então o produto foi lavado com água acidificada, uma quantidade mínima de água foi utilizada, correspondente a 10% do peso do massa reacional, a água utilizada foi acidificada com gotas de ácido sulfúrico e adicionada na massa reacional e, após vigorosa agitação, essa mistura vai para um funil de separação e em seguida, foi medida a acidez da fase aquosa com o uso de papel indicador de pH. Foram necessárias quatro lavagens com água a temperatura entre 75°C e 90°C para a obtenção de um pH neutro e maior eficiência na separação. Em seguida adicionou-se ao éster uma pequena quantidade de desumidificante (sulfato de sódio anidro), para possibilitar retirada de resíduos de água, após isto foi feita a filtração a vácuo para retirar o desumidificante e determinou-se a umidade do éster por meio do Karl Fisher.

O uso de água e ácido nos processos de isolamento dos ésteres mudam o índice de umidade e acidez deles, devido a isto é necessário fazer controle das propriedades para mantê-las nas faixas estabelecidas, além disso foi calculado o

rendimento do processo geral, o qual foi comparado com os outros tratamentos (tabela 4.15).

Tabela 4.13 Controle de propriedades Tratamento A

Tratamento A		
Parâmetro	Biolubrificante	(ANP Res. 42 -Biodiesel)
Índice de acidez	0,1 (mg KOH/g)	0,80 (mg KOH/g)
Teor de umidade	0,544 (%)	0,05 (%)

4.4.2 Tratamento B:

Neutralizou-se a reação com H_2SO_4 puro e posteriormente foi retirado o sal formado por filtração a vácuo em funil de Büchner, em seguida foi passado por roto-evaporador para retirar todo o álcool em excesso, colocou-se em funil de decantação e observou-se a separação de fases. Foi possível isolar os ésteres e o glicerol com bons rendimentos. As duas fases foram obtidas após o devido tempo de decantação. A fase inferior é rica em glicerina e a fase superior é constituída de ésteres e impurezas, o glicerol obtido apresenta uma transparência comparada com o glicerol formado em processos convencionais de produção de biodiesel (figura 4.24).



Figura 4.21 Separação das fases éster e glicerol – Tratamento B.

Após a separação, a fase éster foi lavada com água destilada a 80°C, foi utilizada uma quantidade de água correspondente a 10% do peso de éster, o que possibilitou menor perda de éster por lavagem.

A água foi adicionada ao éster e, após agitação vigorosa, essa mistura foi para um funil de separação e em seguida foi medida a acidez da fase aquosa com o uso de papel indicador de pH, e, mesmo após várias lavagens consecutivas para reduzir a acidez, a mesma continuou em valores elevados (1 – 2 mg KOH/g).

Finalmente, adicionou-se ao éster uma pequena quantidade de desumidificante (Sulfato de sódio anidro), para possibilitar retirada de resíduos de água. Após filtração a vácuo, determinou-se a umidade do éster por meio do equipamento Karl Fisher.

Tabela 4.14 Controle de propriedades – Tratamento B

Tratamento B		
Parâmetro	Biolubrificante	(ANP Res. 42 -Biodiesel)
Índice de acidez	1,2 (mg KOH/g)	0,80 (mg KOH/g)
Teor de umidade	0,446 (%)	0,05 (%)

A neutralização com ácido sulfúrico após o processo de transesterificação leva à formação de ácidos graxos livres que aumentam a acidez do biolubrificante, a qual ficou em 1,2 (mg KOH/g) após várias etapas de lavagem. Para diminuir a acidez do biolubrificante foi realizada a esterificação dos ácidos graxos presentes via catálise ácida, após este tratamento o índice de acidez do biolubrificante variou entre 0,5 e 0,8 % dependendo das condições experimentais.

Os resultados obtidos com relação ao rendimento para os tratamentos A e B são mostrados na tabela 4.15.

Tabela 4.15 Rendimento dos produtos após tratamentos A e B

Tratamento	Biolubrificante	Glicerina
Teórico	150 g	15 g
A	160g
B	147,03	22,57 g

Pode se observar na tabela anterior que através do tratamento B, neutralização "in situ" do meio reacional é possível isolar os ésteres e a glicerina com bons rendimentos, por outro lado o tratamento A, permite isolar os ésteres com altos rendimentos, mas não permite recuperar a glicerina para ser usada como co-produto.

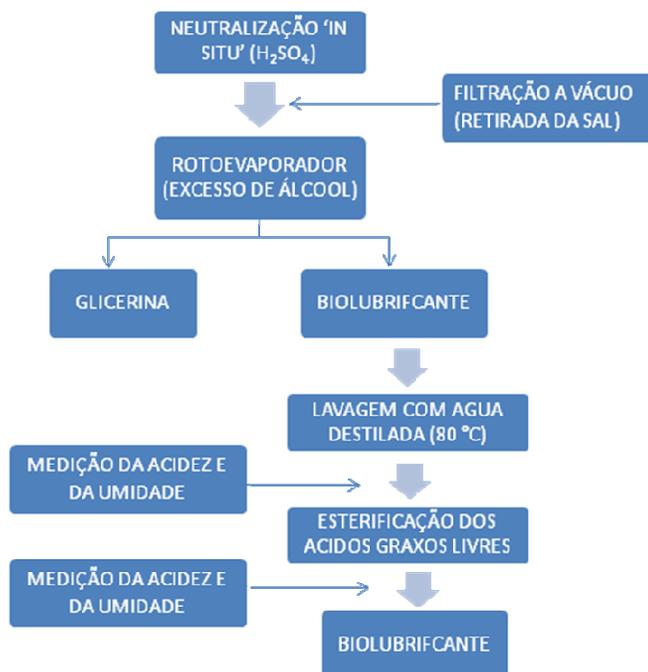


Figura 4.22 Fluxograma de Processo de Neutralização 'in situ'-Tratamento B

4.4.3 Tratamento C:

Levando em conta as condições ótimas de reação foi feita uma batelada de 1 litro, quantidade suficiente para fazer o primeiro teste de destilação molecular do produto, no destilador molecular de filme descendente (figura 4.26). O produto da

reação foi passado diretamente pelo destilador molecular sem prévia purificação e sem isolar os co-produtos, assim sendo na primeira rodada foram programadas condições de temperatura e pressão para separar os componentes voláteis (o álcool isoamílico colocado em excesso na reação). Neste caso a temperatura utilizada dentro do evaporador foi de 90 °C e pressão de 1500 μ bar para assegurar que todo o álcool isoamílico em excesso seja separado. Na segunda rodada, foram programadas as condições necessárias para isolar a glicerina pela linha de destilados utilizando temperatura de 110°C e pressão de 520 μ bar, finalmente foi feita uma terceira rodada a temperatura de 160°C e usando a bomba difusora atingindo pressões abaixo de 50 μ bar para destilar os ésteres, o produto obtido foi analisado no equipamento de cromatografia líquida (HPLC) e cromatografia gasosa (CG), correspondendo a ésteres de alta pureza.



Figura 4.23 Produto purificado por destilação molecular

No seguinte capítulo apresenta-se a caracterização do produto purificado através de destilação molecular, visando estudar as propriedades mais importantes do ponto de vista dos biolubrificantes.

4.5 Conclusões do Capítulo

Por meio de planejamento completo 2^4 foi possível determinar que o efeito da agitação não é estatisticamente significativo na reação, e confirmou-se que o efeito da concentração de catalisador é o efeito predominante tendo um aumento de 62.93% de conversão quando a concentração de catalisador passou de 0,5% para 1,5%, observou-se também que a razão molar álcool isoamílico:óleo de mamona e a temperatura afetam positivamente a reação, isso significa que, um aumento na relação molar e na temperatura ou das duas variáveis corresponde a um aumento na conversão dos ésteres.

Segundo o seguimento da conversão a ésteres a cada 30 minutos durante 2 horas nas reações do planejamento completo 2^4 foi possível verificar que nos primeiros 30 minutos de reação a conversão já tinha ocorrido quase totalmente em todos os ensaios, mas existe uma diferença média de 2 – 3% na conversão de 30 minutos para 60 minutos o qual é importante já que um dos objetivos é encontrar condições de operação das variáveis que forneçam as conversões mais altas.

Ajustando as faixas onde são analisadas as variáveis que foram significativas no planejamento completo, relação molar álcool:óleo de mamona, temperatura e concentração de catalisador foi realizado o planejamento estrela 2^3 o qual permitiu concluir que a concentração de catalisador tem a maior influência na conversão em éster, porém podem ser obtidas conversões superiores a 92% utilizando uma concentração de catalisador entre 1,5% e 2,1% , o efeito da temperatura não é de grande influência para a conversão em éster, mas observou-se que a conversão diminui um pouco quando a temperatura aumenta inclusive para temperaturas superiores a 75°C saindo da região de ótima conversão, já o efeito da relação molar álcool:óleo de mamona mostra que utilizando razão molar superior a 12:1 álcool:óleo junto as melhores condições de temperatura e concentração de catalisador podem ser atingidas conversões superiores a 93%.

Capítulo 5

5.1 Caracterização Físico – Química

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da caracterização do óleo de mamona, do biolubrificante, através da determinação de parâmetros físico – químicos e técnicas analíticas como: Teor de umidade, índice de acidez, densidade, viscosidade dinâmica e cinemática, cor, índice de iodo, análises térmicas e reologia. Em algumas foram analisados também o biodiesel de mamona feito com etanol e com metanol, visando comparar o comportamento dos diferentes ésteres formados com vários alcoóis.

5.1.1 Caracterização do Óleo de Mamona

Para que a reação de transesterificação seja satisfatória e apresente bom rendimento quanto aos ésteres o óleo de mamona tem que apresentar alguns parâmetros que são controlados como o índice de acidez com valores menores que 2 mg KOH/g de óleo e teor de umidade abaixo de 0,5%. A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros físicos químicos analisados no óleo de mamona comercial do lote N° 0002/09 fornecido pela empresa Campestre LTDA, as análises foram feitas em triplicata e com técnicas de análises de alta confiabilidade.

Tabela 5.1 Caracterização do Óleo de mamona.

Parâmetros	Óleo de mamona
Teor de umidade (%)	0,140
Índice de acidez (mg KOH/g)	1,153
Viscosidade Cinemática (mm ² /s) 40 °C	251,705
Viscosidade Cinemática (mm ² /s) 100 °C	19,528
Densidade (g/cm ³) 20 °C	0,960
Densidade (g/cm ³) 40 °C	0,946
Densidade (g/cm ³) 100 °C	0,905
Índice de Viscosidade	87,950

5.1.2 Caracterização do Biolubrificante de óleo de mamona

O efeito direto do grupo éster sobre as propriedades físico-químicas de um lubrificante é a baixa volatilidade e o aumento do Flash Point, ou seja, Ponto de fulgor, isso é devido ao forte momento dipolar chamada de Forças de London, o qual é juntado ao lubrificante. A presença do grupo éster também afeta outras propriedades como: a estabilidade térmica, estabilidade hidrolítica, solvência, lubricidade e biodegradabilidade.

O uso dos produtos Biolubrificantes deve ser uma prioridade em todas as aplicações que possam apresentar um risco para o meio ambiente, como é o caso dos produtos de lubrificação perdida, como os óleos para as correntes de moto serras ou os óleos dos motores a 2 tempos, bem como os lubrificantes sujeitos a eventuais derrames acidentais, como os óleos hidráulicos.

Os biolubrificantes devem atingir boas propriedades para reduzir os desgastes dos componentes sujeitos a fricção e diminuir a temperatura de funcionamento das máquinas mencionadas anteriormente. Na tabela 5.2 são apresentadas algumas das propriedades analisadas neste trabalho importantes do ponto de vista do desempenho e o impacto ambiental dos biolubrificantes.

Tabela 5.2 Caracterização do Biolubrificante do óleo de mamona.

Parâmetros	Biolubrificante
Teor de umidade (%)	0,017
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,06
Viscosidade Cinemática (mm ² /s) 40 °C	12,831
Viscosidade Cinemática (mm ² /s) 100 °C	3,4624
Densidade (g/cm ³) 20 °C	0,8956
Densidade (g/cm ³) 40 °C	0,8811
Densidade (g/cm ³) 100 °C	0,8377
Índice de Viscosidade	110

Pode se observar na tabela 5.2 das especificações do biolubrificante que os valores de viscosidade a 40°C e 100°C são inferiores a 15 mm²/2, é interessante salientar que com o advento de especificações com limites para economia de combustível e a necessidade de se minimizar o desgaste das partes altas do motor, verificou-se que os óleos de viscosidade mais baixa apresentavam melhor rendimento, desde que mantivessem uma viscosidade adequada e boa lubricidade na temperatura de operação do motor. Ao atingirem as partes altas do motor mais rapidamente, evitam o contato prolongado de metal com metal nos primeiros segundos da partida, que é quando o maior desgaste acontece.

Para que um óleo possa atender aos requisitos de mais de um grau de viscosidade, ele precisa ter uma grande resistência à variação de temperatura. Um óleo monograu perde muito sua viscosidade (afina) com o aumento da temperatura, e também aumenta muito a viscosidade (engrossa) com a diminuição da temperatura. Um óleo multiviscoso varia muito menos sua viscosidade com a temperatura, proporcionando maior estabilidade do filme lubrificante.

O índice de viscosidade apresentado, valor maior que 100 mostra que o biolubrificante tem boas propriedades de lubricidade e permite ser usado em ampla faixa de temperatura sem mudar suas propriedades físicas e químicas, já o índice de acidez e o teor de umidade com valores baixos, mostram uma boa eficiência na reação de transesterificação e na purificação do produto.

Na tabela 5.3 mostram-se as especificações de um óleo lubrificante mineral da empresa GIRUX MOTOR Registrado na ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis sob nº 8413. trata se de um óleo mineral derivado de petróleo que contém aditivos detergentes, dispersantes, melhorador de índice de viscosidade, antiespumante, antioxidante e antidesgastante. Comumente é usado para lubrificar motores diesel, gasolina ou álcool e encontra se disponível nas viscosidades SAE 30, SAE 40, SAE 50 e SAE 60.

Tabela 5.3 Especificações do óleo lubrificante mineral da empresa GIRUX MOTOR.

PROPRIEDADES	ESPECIFICAÇÕES		
	SAE 30	SAE 40	SAE 50
Densidade a 20/4º C	0,889 g/cm ³	0,900 g/cm ³	0,897 g/cm ³
Ponto de fulgor (VA)	228º C	230º C	232º C
Ponto de fluidez	-9º C	-9º C	-6º C
Viscosidade a 40º C	102,8 cSt	121 cSt	190cSt
Viscosidade a 100º C	11,53 cSt	15,25 cSt	16,2 cSt
Índice de viscosidade	106,9	125,7	93,9
Cinzas sulfatadas (em peso)	0,64%	0,60%	0,63%
Índice de basicidade total	6,5 mgKOH/g	6,5 mgKOH/g	6,5 mgKOH/g

Fonte: <http://www.fabricaquimica.com.br/automotivos.htm>

Comparando as propriedades apresentadas nas especificações dos lubrificantes, pode se observar que existe grande diferença nos valores de viscosidade, o qual é uma vantagem do ponto de vista da facilidade de fluidez, e dizer por se tratar de um óleo lubrificante mais fino ou de baixa viscosidade, escoando mais facilmente.

Nos valores de índice de acidez e densidade pode se observar que o lubrificante sintético (éster biolubrificante) apresenta melhores valores, levando em conta que valores de acidez maior promovem maior desgaste e corrosividade nas peças das máquinas.

5.1.3 Comportamento Térmico e Oxidativo

Para verificar a estabilidade térmica e oxidativa das amostras estudamos o comportamento térmico e oxidativo em função da atmosfera do forno. As amostras foram aquecidas utilizando atmosfera de nitrogênio.

Os estudos térmicos foram feitos para o óleo bruto de mamona, o biodiesel de mamona fornecido pelo grupo de pesquisa em biodiesel do laboratório de

desenvolvimento de processos de separação (LDPS) e o biolubrificante produzido nesta pesquisa para comparar as temperaturas de degradação de cada produto para estabelecer diferenças da estabilidade térmica deles.

As curvas TGA foram feitas para identificar claramente as etapas de perda de massa e as temperaturas as quais isso ocorre para cada amostra e posteriormente foi feito o análise no DSC para complementar os resultados obtendo informação das temperaturas, entalpias e capacidades caloríficas dos processos de degradação.

A curva TGA do óleo de mamona em atmosfera de nitrogênio apresentou uma etapa de perda de massa no intervalo de 379,83 – 445,11 °C atribuída à decomposição dos triacilglicerídeos (principalmente do ácido ricinoleico, que é o principal componente do óleo de mamona) com perda de massa de 98,8 % (Figura 5.1), (Conceição et al. 2007).

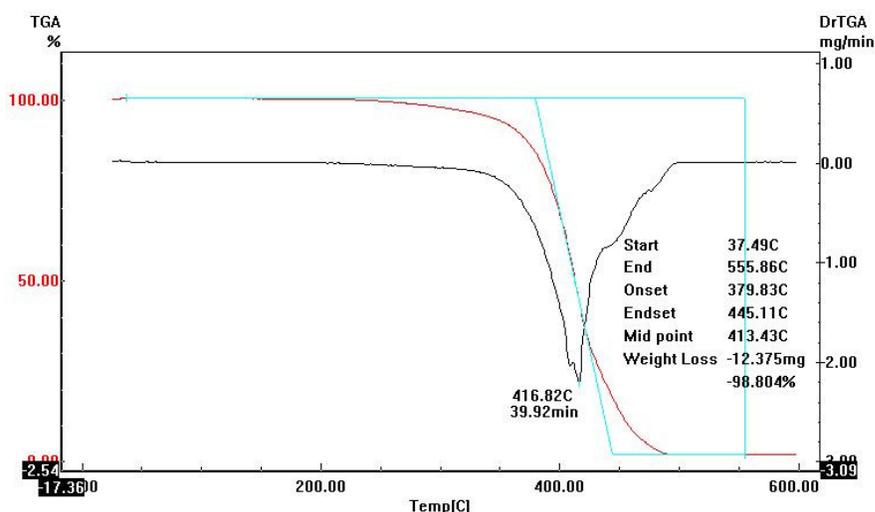


Figura 5.1 Curva TG/TGA do óleo de mamona em atmosfera de nitrogênio.

A curva TGA do biodiesel de mamona em atmosfera de nitrogênio apresentou uma etapa de perda de massa no intervalo de 241,27 – 287,3 °C atribuída à combustão dos ésteres etílicos (principalmente do Etil Ricinoleato) com perda de massa de 99,067 % (Figura 5.2).

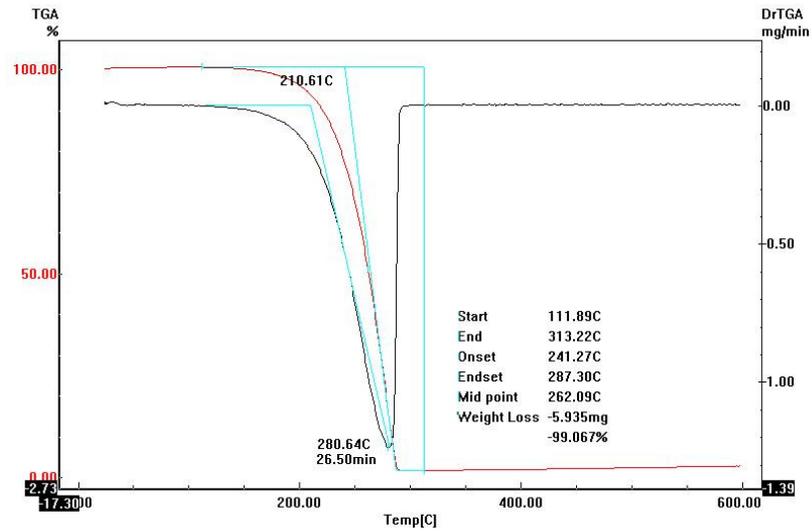


Figura 5.2. Curva TGA do Biodiesel de mamona em atmosfera de nitrogênio.

A curva TGA do éster Biolubrificante de mamona em atmosfera de nitrogênio apresentou uma etapa de perda de massa no intervalo de 243.73 – 312.25 °C atribuída à combustão dos ésteres amílicos (principalmente do Iso-Amil Ricinoleato) com perda de massa de 99.002 % (Figura 5.3).

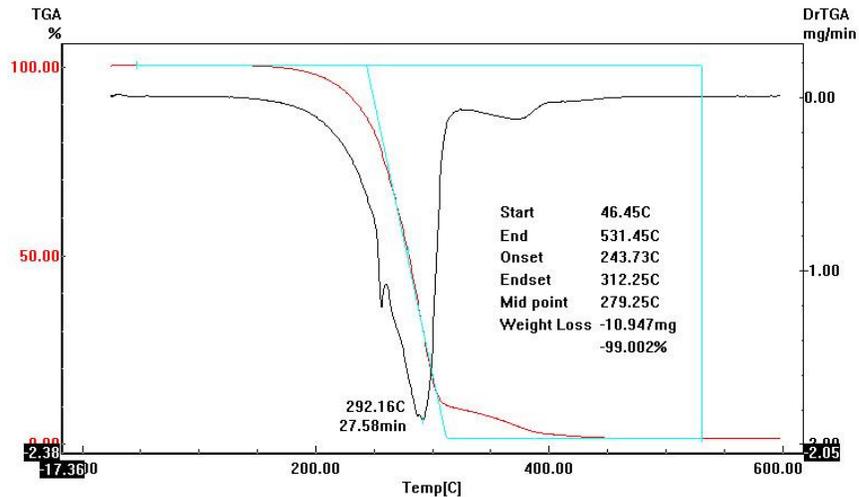


Figura 5.3. Curva TGA do Biolubrificante de mamona em atmosfera de nitrogênio.

A curva DSC do óleo de mamona em atmosfera de nitrogênio (Figura 5.4) apresentou duas transições endotérmicas, atribuídas ao processo de volatilização e

pirólise dos triacilglicerídeos, na temperatura de pico de 376,96 °C apresentando entalpia de 483,29 J/g e na temperatura de pico de 431,98 °C com entalpia de 37,99 J/g (Ahmed, 1997), (Conceição, 2007).

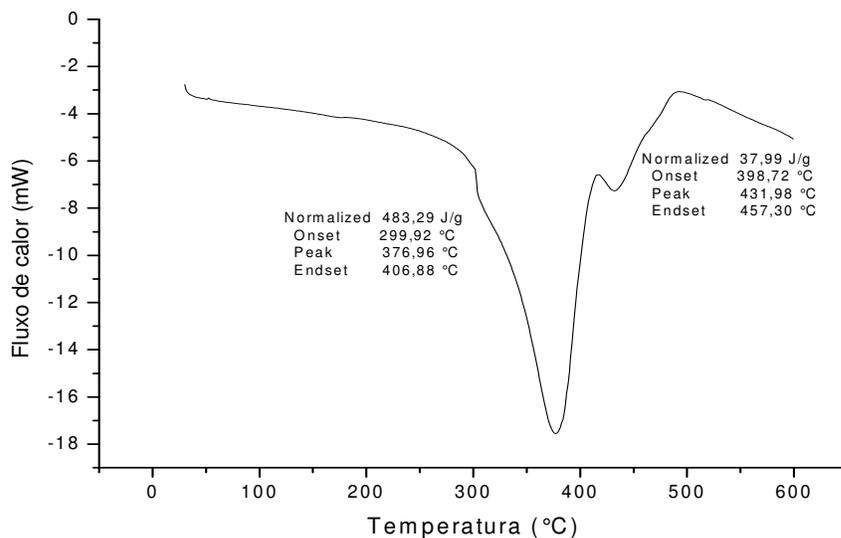


Figura 5.4 Curva DSC do óleo de Mamona em atmosfera de Nitrogênio.

Os seguintes gráficos apresentam o comportamento da entalpia e o valor da capacidade calorífica, respectivamente no intervalo de temperatura usado nos análises de DSC para o óleo de mamona bruto.

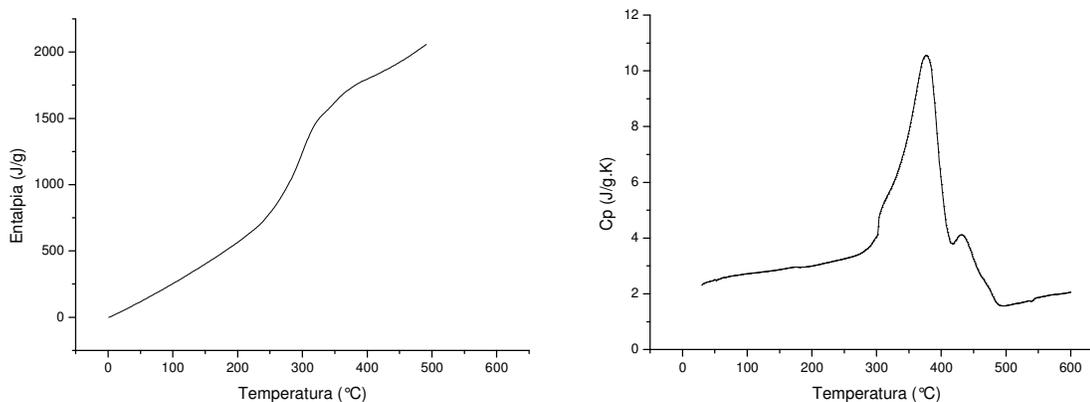


Figura 5.5 Gráficas de Entalpia e capacidade calorífica VS Temperatura para o Óleo de mamona bruto

A curva DSC do biodiesel de mamona em atmosfera de nitrogênio (Figura 5.6) apresentou uma transição endotérmica, atribuída ao processo de volatilização dos ésteres etílicos na temperatura de 359,66 °C apresentando uma entalpia de 239,97 J/g.

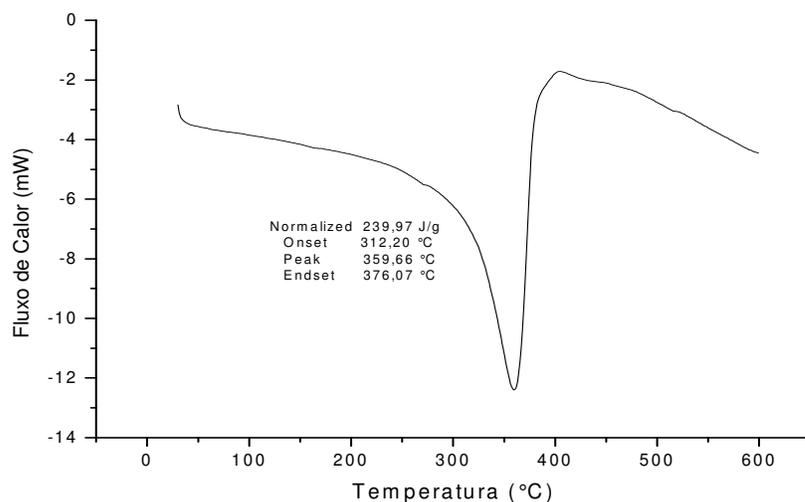


Figura 5.6 Curva DSC do Biodiesel de Mamona em Atmosfera de Nitrogênio

Os seguintes gráficos apresentam o comportamento da entalpia e o valor da capacidade calorífica, respectivamente no intervalo de temperatura usado nas análises de DSC para o biodiesel de mamona.

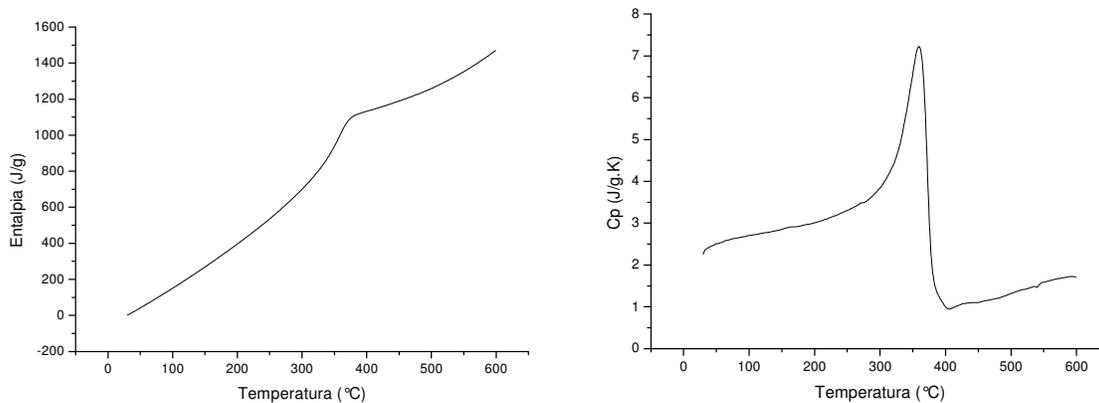


Figura 5.7 Gráficas de Entalpia e capacidade calorífica VS Temperatura para o Biodiesel de Mamona.

A curva DSC do biolubrificante de mamona em atmosfera de nitrogênio apresentou uma transição endotérmica, atribuída ao processo de volatilização dos ésteres amílicos na temperatura de pico de 369,26 °C apresentando uma entalpia de 334,35 J/g.

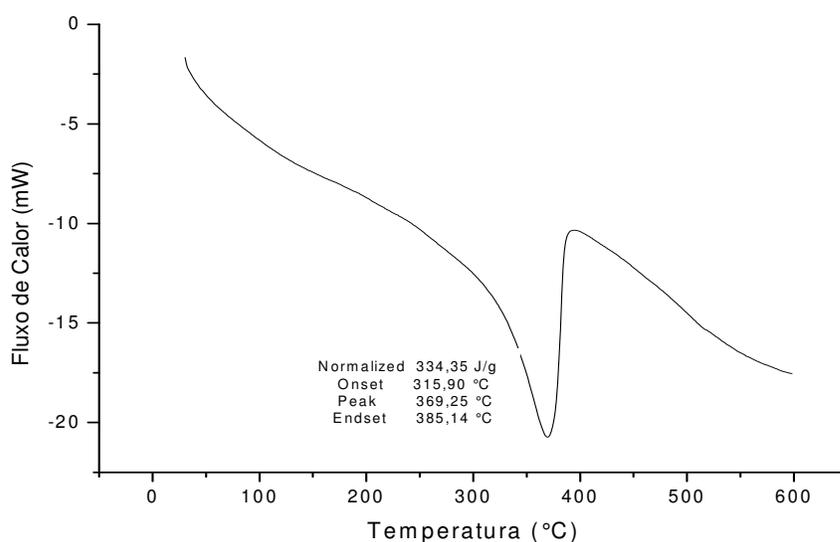


Figura 5.8 Curva DSC do Biolubrificante.

Os seguintes gráficos apresentam o comportamento da entalpia e o valor da capacidade calorífica respectivamente no intervalo de temperatura usado nos análises de DSC para o biolubrificantes.

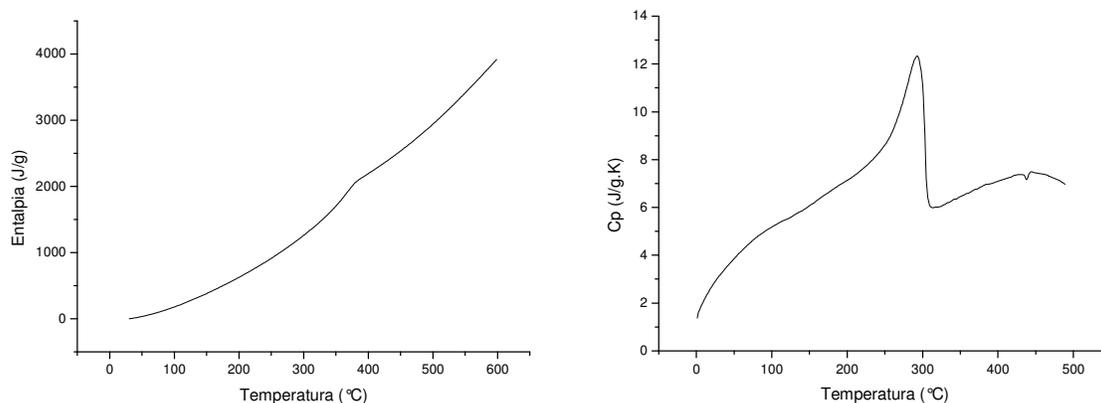


Figura 5.9 Gráficas de Entalpia e capacidade calorífica VS Temperatura para o Biolubrificante.

5.1.4 Estudo Reológico

O comportamento reológico é um dos fatores importantes no estudo de produtos acabados, uma vez que a reologia é uma propriedade física que estuda a viscosidade, plasticidade, elasticidade e o escoamento da matéria, ou seja, constitui-se em um estudo das mudanças na forma e no fluxo de um material, englobando todas estas variantes. Os fluidos reais, líquidos e gases, apresentam uma certa resistência ao escoamento ou deformação, resultante da viscosidade ou “viscosidade aparente” do material. Para os gases, a viscosidade esta relacionada com a transferência de impulso devido à agitação molecular. A viscosidade dos líquidos relaciona-se mais com as forças de coesão entre as moléculas. A viscosidade é definida matematicamente como:

$$Viscosidade = \frac{Tensão..de..cisalhamento..(dina / cm^2)}{Taxa..de..cisalhamento..(s^{-1})} \quad \text{Equação 5.1}$$

Onde a tensão de cisalhamento é a quantidade de força aplicada em uma determinada área do fluido e a taxa de cisalhamento é o gradiente de velocidade de cisalhamento por uma determinada distância.

O comportamento de escoamento pode ser:

a) Newtoniano: é aquele cuja viscosidade é constante, independente da taxa de cisalhamento na qual é medido, numa dada temperatura.

b) Não-Newtoniano: podem ser classificados em dois subgrupos, independentes do tempo e dependentes do tempo. Os independentes do tempo podem ser: pseudoplásticos – a viscosidade decresce com a taxa de cisalhamento; dilatantes – a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento; plásticos – comporta-se sólido em condições estáticas ou de repouso e após a aplicação de certa força começa a fluir; plástico Bingham – quando o material apresenta forças internas que o impeçam de fluir até atingir a tensão de deformação inicial e em seguida começa a fluir apresentando um comportamento newtoniano. Os dependentes do tempo são: Tixotropia – a viscosidade diminui com o tempo enquanto são submetidos a um constante cisalhamento.

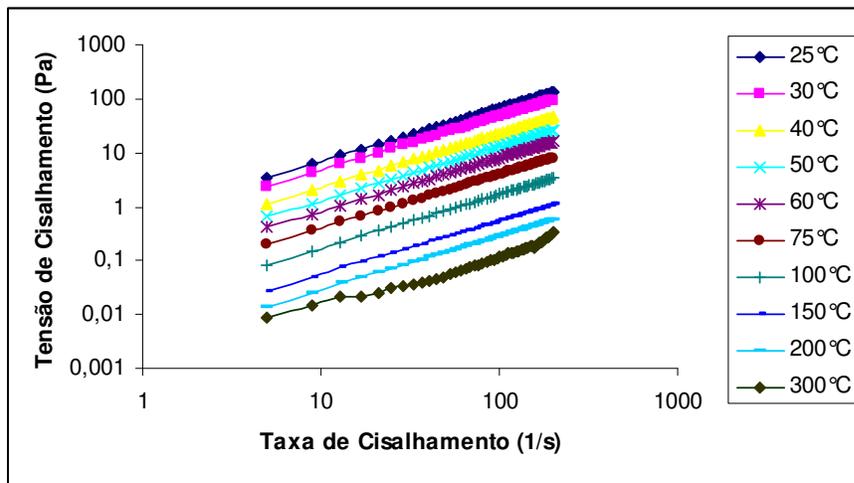


Figura 5.10 Comportamento reológico do óleo de mamona a diferentes temperaturas

Pode se observar na figura 5.7 que o óleo de mamona apresentou relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento sugerindo comportamento Newtoniano. Verifica-se que a viscosidade para este líquido é independente da velocidade de cisalhamento nos experimentos até temperaturas de 250°C, já utilizando temperatura de 300°C ocorreu a degradação da amostra então este fato mostrou no comportamento reológico um aumento brusco da tensão de cisalhamento e da viscosidade, com o qual pode se sugerir que compostos de alto massa molar foram formados durante a o processo de degradação térmica.

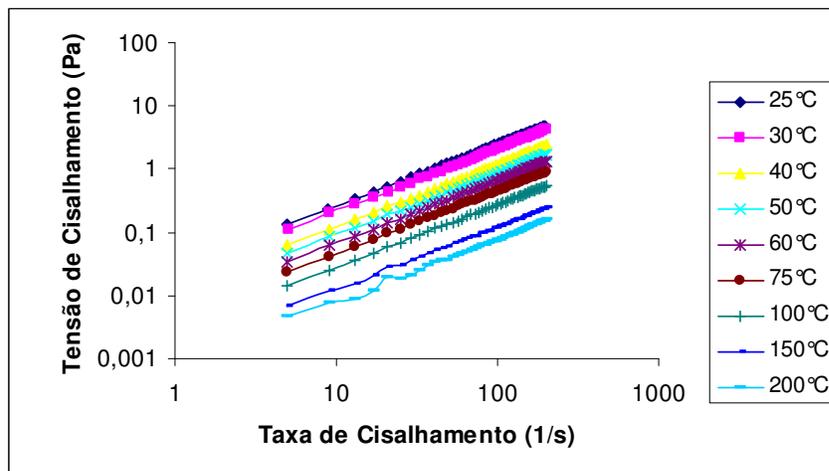


Figura 5.11 Comportamento Reológico do Biodiesel de mamona a diferentes temperaturas.

O biodiesel obtido do óleo de mamona apresentou relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento sugerindo comportamento Newtoniano (Figura 5.8) em todas as diferentes temperaturas do estudo reológico, com o aumento da temperatura a tensão de cisalhamento diminui devido a diminuição da viscosidade.

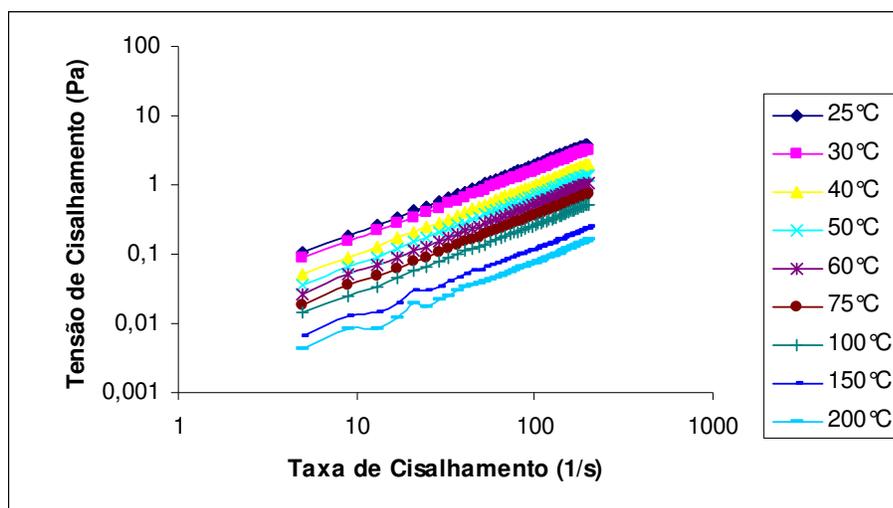


Figura 5.12 Comportamento Reológico do Biolubrificante de mamona a diferentes temperaturas

O comportamento reológico do biolubrificante mostrou igual tendência do que o biodiesel apresentando relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, isto é, comportamento Newtoniano (Figura 5.6). Este resultado é muito importante e confirma o observado previamente na literatura (Conceição et al, 2005). O biodiesel de óleo de mamona apresenta comportamento newtoniano. Ou seja, sua viscosidade não muda com a variação da taxa de cisalhamento, mas sim depende diretamente da temperatura na qual o fluido esteja submetido.

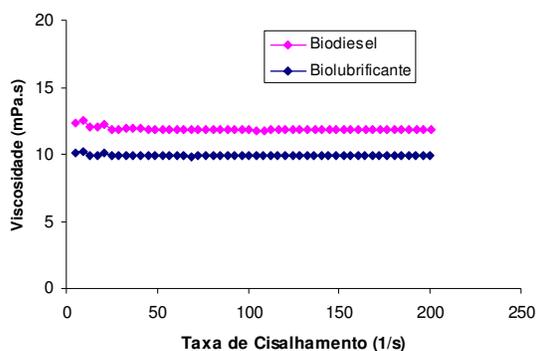


Figura 5.13 Viscosidade Versus taxa de cisalhamento a 40 °C

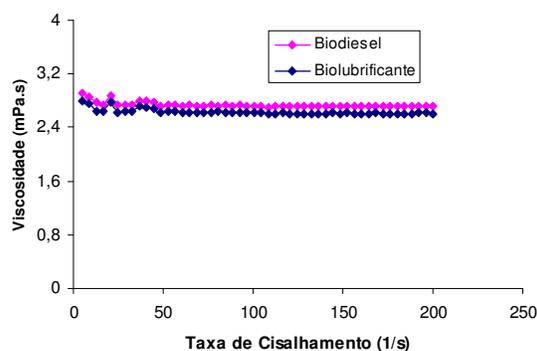


Figura 5.14 Viscosidade Versus taxa de cisalhamento a 100 °C

Os produtos éster biodiesel e biolubrificante apresentam viscosidade menor do que o óleo devido ao processo de transesterificação verificou-se nas figuras 5.10 e 5.11 que a viscosidade de estes líquidos é independente da velocidade de cisalhamento. Pode se observar também que existe uma diferença de viscosidade entre o éster (Biodiesel) e o éster (biolubrificante) quando o ensaio foi feito a 40 °C correspondente a diferença nas propriedades da molécula em cada caso, mas a 100 °C observou-se que o valor da viscosidade dos dois ficou muito próximo, então se verificou que o índice de viscosidade do éster (biolubrificante) é maior do que o éster (biodiesel) apresentando uma vantagem para uso deste como biolubrificante em máquinas com grande aquecimento e variação de temperatura elevada.

Neste trabalho foi determinada a viscosidade do óleo de mamona numa faixa de temperatura de 298,15 a 373,15 com delta de temperatura de 5K e de 373,15 a 573,15 com delta de temperatura de 50 K, as medidas foram realizadas no Reômetro HAAKE Rheo Stress 6000 pertencente ao LOPCA - LDPS, cada determinação foi o valor médio da viscosidade medida para a amostra no intervalo de taxa de cisalhamento estudado (5 s^{-1} - 200 s^{-1}).

Forem aplicadas diferentes correlações empíricas para tentar descrever a variação da viscosidade dinâmica com a temperatura, onde as constantes das correlações foram ajustadas com os dados experimentais. A tabela 5.4 apresenta as viscosidades obtidas a diferentes temperaturas.

Tabela 5.4. Viscosidade do óleo de mamona a diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	Viscosidade Dinâmica (mPa·s)
298.15	664,76
303.15	474,18
308.15	324,9
313.15	229,06
318.15	178,78
323.15	128,76
328.15	100,5768
333.15	80,629
338.15	61,888
343.15	47,9646
348.15	39,545
353.15	34,7784
358.15	28,052
363.15	22,5174
368.15	19,7512
373.15	16,8504
423,15	5,52258
473,15	2,85644
523,15	1,86594
573,15	1,22522

Os dados da tabela 5.4 mostram como era de esperar que a viscosidade do óleo de mamona diminui com o aumento da temperatura. A dependência da viscosidade do óleo sobre a temperatura foi modelada usando as equações 5.3 – 5.5. Para a maioria dos líquidos a temperaturas abaixo do ponto normal de ebulição, o gráfico de $\ln \mu$ vs $1/T$ é aproximadamente linear, por tanto a maioria destas correlações são apresentadas desta forma. A equação de Andrade (Equação 5.2) é a mais comumente usada para modelar a dependência da temperatura desta propriedade.

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} \quad \text{Equação 5.2}$$

Embora, modificadas versões da Equação 5.2, as quais introduzem uma o mais constantes para melhorar o ajuste dos dados experimentais, também têm sido usadas. A forma de tais correlações é apresentada nas Equações 5.3 – 5.5.

Modelo 1:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad \text{Equação 5.3}$$

Modelo 2:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} + CT \quad \text{Equação 5.4}$$

Modelo 3:

$$\ln \mu = \frac{AT}{B + T} \quad \text{Equação 5.5}$$

Onde A, B e C são constantes. Estas constantes das Equações foram estimadas mediante o uso de um algoritmo genético PIKAIA escrito na linguagem de programação FORTRAN de domínio público disponibilizado pelo High Altitude Observatory. Foi usado este algoritmo genético devido a que o ele minimiza a probabilidade de se obter como solução do problema de otimização um mínimo global. Além disso, a predição do algoritmo genético pode ser melhorada com técnicas de otimização local como Quasi Newton, Simplex, etc as quais só tem sucesso se o mínimo (ou máximo) está perto do chute inicial o qual dificilmente se consegue com um chute a priori. O erro standard (SEE) (Equação 5.6) foi calculado e usado para comparar exatidão do ajuste (uma equação com o valor mais baixo de SEE dá um melhor ajuste aos dados experimentais comparado com uma equação com um valor maior de SEE) das equações aos dados experimentais.

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - Y_i^1)^2}{n - p}} \quad \text{Equação 5.6}$$

Onde Y é a viscosidade do óleo a uma temperatura particular, Y' é a viscosidade predita das Equações 5.3 – 5.5, n é o número de dados e p é o número de parâmetros em cada equação.

O mais baixo valor estimado de SEE das equações representa o melhor ajuste aos dados experimentais. Os valores das constantes para as equações são mostradas na Tabela 5.5. Na Figura 5.9 se apresenta o comportamento típico da viscosidade do óleo de mamona como uma função da temperatura, onde a viscosidade diminui rapidamente quando a temperatura é aumentada.

Tabela 5.5 Valores das constantes Para os diferentes Modelos de viscosidade

	A	B	C	SEE
Modelo 1	-2,4473	.-----.	763800	0.105
Modelo 2	-20,7890	17199	0.0104	0.013
Modelo 3	1048	-250.7	.-----.	0.201

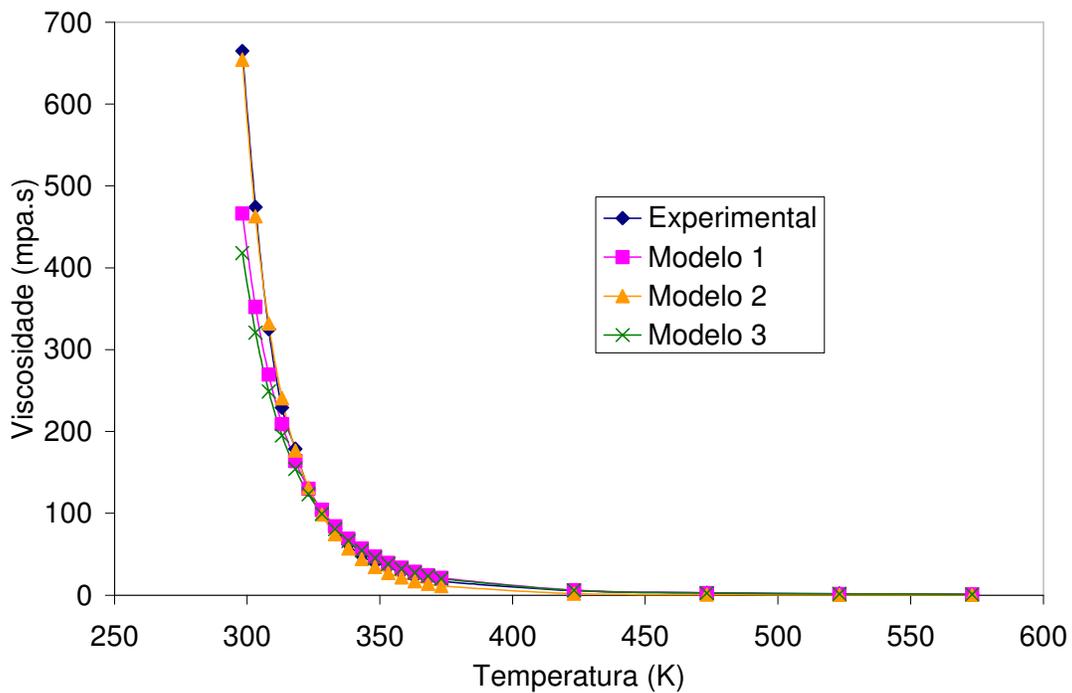


Figura 5.15 Viscosidade vs temperatura para óleo de mamona ajustada com três modelos

Pode se observar na tabela 5.5 o cálculo do SEE, o qual mostra que a dependência da viscosidade com a temperatura foi melhor descrita pelo modelo 2. O

modelo 3 e o modelo 1 apresentaram ajustes ruins com erro Standard (SEE) acima de 0,1.

Foi determinada a viscosidade do biodiesel de mamona e do biolubrificante de mamona numa faixa de temperatura de 298,15 a 473,15 com, as medidas foram realizadas no Reometro HAAKE Rheo Stress 6000 pertencente ao LOPCA - LDPS, cada determinação foi o valor médio da viscosidade medida para a amostra no intervalo de taxa de cisalhamento estudado (5 s^{-1} - 200 s^{-1}). A tabela 5.6 e 5,7 apresentam as viscosidades obtidas a diferentes temperaturas para cada um deles.

Tabela 5.6 Viscosidade do biodiesel de mamona a diferentes temperaturas

Temperatura (K)	Viscosidade Dinâmica (mPa·s)
298,15	25,051
303,15	20,9266
313,15	11,8762
323,15	8,58666
333,15	6,61474
348,15	4,48766
373,15	2,73784
423,15	1,23686
473,15	0,771116

Tabela 5.7 Viscosidade do biolubrificante de mamona a diferentes temperaturas

Temperatura (K)	Viscosidade Dinâmica (mPa·s)
298,15	19,6862
303,15	16,2592
313,15	9,89688
323,15	6,96722
333,15	5,23568
348,15	3,61436
373,15	2,6317
423,15	1,2106
473,15	0,770976

Os dados das tabelas 5.6 e 5.7 mostram como era de esperar que a viscosidade do biodiesel e biolubrificante de mamona diminui com o aumento da temperatura. Nos gráficos a seguir (Figura 5.13) apresenta se o comportamento da viscosidade para os dois líquidos no intervalo de temperatura estudado.

Pretende-se aplicar diferentes correlações empíricas para tentar descrever a variação da viscosidade dinâmica com a temperatura dos ésteres etílicos e isoamílicos para obter um modelo que descreva o comportamento nesta faixa de temperatura.

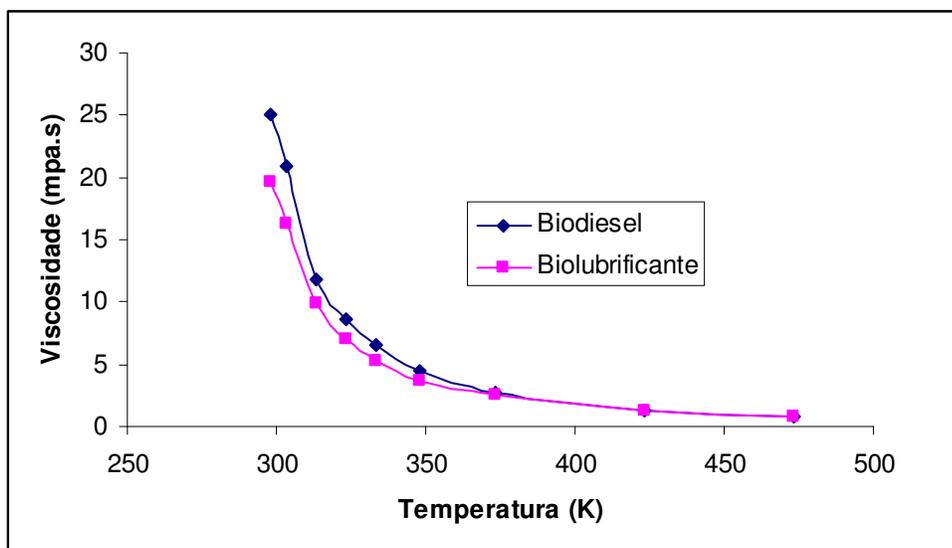


Figura 5.16 Gráfica de Viscosidade vs Temperatura do Biodiesel e biolubrificante de mamona

5.2 Conclusões do Capítulo

Os valores de viscosidade cinemática a diferentes temperaturas e o índice de viscosidade obtidos na caracterização do biolubrificante mostraram que estes valores correspondem a um óleo leve, o qual escoar facilmente e apresentam melhor rendimento, atingindo as partes altas do motor e evitando o contato prolongado de metal com metal nos primeiros segundos da partida que é quando o maior desgaste acontece.

A curva TGA do biolubrificante mostrou o início da degradação térmica quase 3 °C acima da temperatura de início de degradação do biodiesel, além disso a faixa de temperatura de decomposição foi maior verificando que o álcool isoamílico permite promover maior estabilidade térmica na molécula do éster formado.

As curvas DSC mostrarem que ocorrem processos de volatilização dos ésteres com transições endotérmicas, ressaltando-se que o processo de volatilização do éster amílico ocorre a uma temperatura maior da observada para o éster etílico, indicando que o biolubrificante tem uma menor volatilidade que o biodiesel e requer maior energia para iniciar seu processo de volatilização.

A viscosidade dinâmica do óleo de mamona e seus ésteres, biodiesel e biolubrificante decresce com o aumento da temperatura, mas segundo o que foi observado no estudo reológico verificou-se que a viscosidade destes líquidos é independente da velocidade de cisalhamento. Pode se observar também que existe uma diferença de viscosidade entre o éster (Biodiesel) e o éster (biolubrificante) quando o ensaio foi feito a 40 °C correspondente à diferença nas propriedades da molécula em cada caso, mas a 100 °C observou-se que o valor da viscosidade de ambos está muito próximo, então foi verificado que o índice de viscosidade do éster (biolubrificante) é maior do que o éster (biodiesel) apresentando uma vantagem para uso de este como biolubrificante em máquinas com grande aquecimento, variação e temperatura elevada.

Capítulo 6

6.1 Conclusões.

A revisão bibliográfica mostrou que estes produtos são de grande importância na atualidade devido a seu potencial alternativo no mundo dos lubrificantes pela importância da preservação do ambiente, além disso vários autores encontraram um melhor desempenho em algumas das propriedades de maior impacto para estes produtos como o índice de viscosidade, volatilidade baixa e boa lubrificidade.

Nas primeiras reações que foram feitas neste trabalho foi observado que variáveis como a relação molar álcool: óleo de mamona, temperatura e concentração de catalisador, afetam diretamente a conversão a ésteres. Verificou-se também que a acidez do óleo é determinante na eficiência da reação e a separação dos co-produtos, sendo que nos ensaios realizados da transesterificação do óleo de mamona comercial usando NaOH como catalisador foram obtidas boas conversões, mas foi encontrada dificuldade no tratamento do produto já que este catalisador promove a formação de sabão quando o óleo tem uma alta quantidade de ácidos graxos livres.

A quantidade de ácidos graxos livres em um óleo vegetal afeta o processo de transesterificação diminuindo a conversão a ésteres pelo consumo de catalisador na reação paralela de saponificação, este fato foi verificado porque quando foi utilizada uma concentração de 1% de KOH como catalisador na reação de transesterificação de duas amostras de óleo de mamona comercial provenientes de diferentes lotes, o lote de óleo com índice de acidez de 1.1 mg KOH/g apresentou uma porcentagem menor de conversão quando comparado com o outro lote de óleo de mamona com índice de acidez 0,75 mg KOH/g nas mesmas condições de reação.

Existe uma dificuldade de separação entre a fase glicerina e a fase éster quando é usado o óleo de mamona na transesterificação. Após a reação formou-se uma fase líquida constituída de glicerina, álcool e os ésteres do óleo de mamona, não

havendo separação espontânea da glicerina por consequência do excesso do álcool que ocasiona uma redução da densidade desta, permitindo que esta permanecesse em solução formando uma mistura líquida pelo álcool isoamílico ser solúvel tanto em glicerina como no isoamil ricinoleato, apresentou também grande dificuldade para evaporar o excesso de álcool devido ao alto ponto de ebulição, o qual dificulta isolar 100% através de roto-evaporação.

Por meio de planejamento completo 2^4 foi possível determinar que o efeito da agitação não é estatisticamente significativo na reação, e confirmou-se que o efeito da concentração de catalisador é o efeito predominante tendo um aumento de 62.93% de conversão quando a concentração de catalisador passou de 0,5% para 1,5%, observou-se também que a razão molar álcool isoamílico:óleo de mamona e a temperatura afetam positivamente a reação, isso significa que, um aumento na relação molar e na temperatura ou das duas variáveis corresponde a um aumento na conversão dos ésteres.

Segundo o seguimento da conversão a ésteres a cada 30 minutos durante 2 horas nas reações do planejamento completo 2^4 foi possível verificar que nos primeiros 30 minutos de reação a conversão já tinha ocorrido quase totalmente em todos os ensaios, mas existe uma diferença média de 2 – 3% na conversão de 30 minutos para 60 minutos o qual é importante já que um dos objetivos é encontrar condições de operação das variáveis que forneçam as conversões mais altas.

Ajustando as faixas onde são analisadas as variáveis que foram significativas no planejamento completo, relação molar álcool:óleo de mamona, temperatura e concentração de catalisador foi realizado o planejamento estrela 2^3 o qual permitiu concluir que a concentração de catalisador tem a maior influência na conversão em éster, porém podem ser obtidas conversões superiores a 92% utilizando uma concentração de catalisador entre 1,5% e 2,1% , o efeito da temperatura não é de grande influência para a conversão em éster, mas observou-se que a conversão diminuiu um pouco quando a temperatura aumenta inclusive para temperaturas superiores a

75°C saindo da região de ótima conversão, já o efeito da relação molar álcool:óleo de mamona mostra que utilizando razão molar superior a 12:1 álcool:óleo junto as melhores condições de temperatura e concentração de catalisador podem ser atingidas conversões superiores a 93%.

A destilação molecular mostrou-se como o processo mais efetivo para a separação dos produtos e co-produtos da reação, sendo que ela representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões e correspondentemente baixas temperaturas encontrando assim grande utilidade na separação de produtos ésteres das características dos biolubrificantes por se tratar de moléculas termicamente sensíveis e de alto peso molecular.

A separação da glicerina utilizando neutralização “in situ” do meio reacional permite isolar os ésteres e a glicerina em bons rendimentos após a evaporação do excesso de álcool isoamílico, mas o tratamento afeta negativamente o índice de acidez e umidade do biolubrificante precisando inclusive da esterificação dos ácidos graxos livres o qual implica um maior gasto energético e de reagentes.

Os valores de viscosidade cinemática a diferentes temperaturas e o índice de viscosidade obtidos na caracterização do biolubrificante mostraram que estes valores correspondem a um óleo leve, o qual escoar facilmente e apresentam melhor rendimento, atingindo as partes altas do motor e evitando o contato prolongado de metal com metal nos primeiros segundos da partida que é quando o maior desgaste acontece.

A curva TGA do biolubrificante mostrou o início da degradação térmica quase 3 °C acima da temperatura de início de degradação do biodiesel, além disso a faixa de temperatura de decomposição foi maior verificando que o álcool isoamílico permite promover maior estabilidade térmica na molécula do éster formado.

A viscosidade dinâmica do óleo de mamona e seus ésteres, biodiesel e biolubrificante decresce com o aumento da temperatura, mas segundo o que foi observado no estudo reológico verificou-se que a viscosidade destes líquidos é independente da velocidade de cisalhamento. Pode se observar também que existe uma diferença de viscosidade entre o éster (Biodiesel) e o éster (biolubrificante) quando o ensaio foi feito a 40°C correspondente à diferença nas propriedades da molécula em cada caso, mas a 100°C observou-se que o valor da viscosidade de ambos está muito próximo, então foi verificado que o índice de viscosidade do éster (biolubrificante) é maior do que o éster (biodiesel) apresentando uma vantagem para uso de este como biolubrificante em máquinas com grande aquecimento, variação e temperatura elevada.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros.

Como sugestões para trabalhos futuros, podem ser citadas:

Realizar experimentos de síntese de biolubrificante por transesterificação de óleo de mamona, testando vários tipos de álcool de cadeia maior e ramificada e outros catalisadores básicos heterogêneos e homogêneos além da catalise enzimática.

Obter dados cinéticos para as reações utilizando diferentes tipos de álcool e diferentes catalisadores, com ajuda da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), considerando reação global de primeira ordem e comparar com os dados disponíveis na literatura.

Usar a destilação molecular como técnica de separação dos produtos e co-produtos após de realizadas as diferentes reações e otimizar este processo usando como parâmetro de análises o tamanho e o tipo da molécula de álcool usado.

Realizar análises de controle de qualidade dos biolubrificantes após da purificação da destilação molecular, e estabelecer critérios de acordo as propriedades para indicar o melhor uso dos produtos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- A. ADHVARYU, Z. LIU, S.Z. ERHAN. Industry. Crops Prod. 21(2005), 113-119.
- A. GÜVENÇ, N. KAPUCU, H. KAPUCU, Ö. AYDOGAN, Ü. MEHMETOGLU., Enzymatic Esterification of Isoamyl Alcohol Obtained from Fusel Oil: Optimization by Response Surface Methodology. Enzyme and Microbial Technology 40 (2007), 778-785.
- AHMED, K., ABOUL-GHEIT, THANAA ABD-EL-MOGHNY., M.M AL-ESEIMI. Characterization of Oils by Scanning Calorimetry. Thermochimica Acta 306 (1997) 127-130.
- AYKUT, Ö., FILIZ, K., MELEK, T. Esterification Reaction of Oleic Acid With a Fusel Oil Fraction for Production of Lubricating Oil. JAOCS, Vol. 77, N° 1(2007).
- BERNAL, C., BOLDARINI, A.C., BEVIGLIERI, S.T., CAVALHEIRO, E.T.G., Química Nova, 25(5): 849 – 855. 2002.
- BIOLUBRIFICANTE VERDE, Editorial Diario do Nordeste, domingo, 19 agosto 2007.
<http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/biolubrificante-verde-19-08-07.htm>
- CANAKCI, M. e GERPEN, J.V., Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids, American Society of Agricultural Engineers 44 (2001), 1429-1436.
- CONCEIÇÃO, M. M., Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel; Energy and Fuels, 21: 1522 – 1527, 2007.
- CONCEIÇÃO, M. M., Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel; Energy and Fuels, 19:5, 2185 – 2188, 2005.

CONCEIÇÃO, M. M., Estudo da Degradação Térmica de Adoçante com Aspartame, João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2004, Tese de doutorado.

DEMIRBAS A., Chemical and fuel properties of seventeen vegetable oils, *Energy Sources*, 25: 721-728, 2003.

D.S. OGUNNIYI. Castor Oil: A vital Industrial Raw Material. *Bioresource Technology*. Vol, 97 (2006) 1086-1091.

DOSSAT, V. COMBES D. MARTY A., Efficient Lipase catalyzed production of a lubricant and surfactant formulation using a continuous solvent-free process. *Journal of Biotechnology* 97 (2002) 117-124.

ENCIMAR J.M., GONZALEZ J.F.E., REINARES A., Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel, In. *Eng. Chem. Res.*, Vol 44, 5491-5499, 2005.

ERLICH, A., SMITH, M.K., PATTON, T.C., Castor polyols for urethane foams. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71, 827-831. 1959.

ERTEKIN, S., TUTER, M., CIGIZOGLU, K. B.E., KARAOSMANOGLU, F. Investigation of the Refining Step of biodiesel Production, *Energy & Fuel* 10, 1996.

ERCIYES, A.T., ISHIKAWA, H., INUZUKA, M., HIRAOKA, S., MORI, H. E., YAMADA, I., Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure. *I.CHEM.E. Symposium Series*, 1, A359-A371, 1987.

EUROPEAN UNION ECO-LABELLING BOARD (EUEB) – Background Document: Development of Criteria for the Award of the European Eco-label to lubricants (April 2004) and Draft Criteria (July 2004):

http://europa.eu.int/comm/environment/ecolabel/product/pg_lubricants_en

FERREIRA, M., Avaliação do Comportamento Termoanalítico e Oxidativo do Biodiesel de Mamona, Natal. Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, 2007, Tese de Mestrado.

FILLÈRES R., BENJELLOUM-MLAYAH B. E DELMAS M., Ethanolysis of rapeseed oil : Quantitation of methyl ester, mono-,di- and triglycerides and glycerol by high performance size-exclusion chromatography. Journal of American oil Chemists' Society, Vol. 72, n°.4. 1995.

FORMO M. W., Ester reactions of fatty materials, The Journal Of American Oil Chemists' Society, Vol 31, 1954.

GERPEN J.V., Biodiesel Processing and Production, Fuel Processing Technology 86(2005), 1097-1107.

GEÓRGIA SILVA XAVIER^{1*} (TC); IVON PINHEIRO LÔBO² (PG); JOSÉ ADOLFO DE ALMEIDA NETO³ (PQ); EXPEDITO DE SÁ PARENTE JÚNIOR⁴ (PG)., Avaliação Preliminar de estratégias para purificação de biodiesel de óleo de mamona. *29a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.*

GOODRUM J. W., GELLER D. P., Influence of fatty Acid methyl Ester from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity, Bioresource Technology. 2004.

H. BAUMANN, H.BUHLER, H FOCHEM, F. HIRSINGER, H. ZOBELEIN, J. FALDE, ANGEW. Chem. 27 (1988) 41-62.

HANNA M. A., MA FANGRUI, Biodiesel production: a review, Bioresource Technology 70 (1999), 1-15.B.

HANNA M., FERNANDO S., Development of a novel Biofuel blend using ethanol-biodiesel-diesel microemulsões: EB-Diesel, Energy & Fuel 18, 1965-1703, 2004.

HICKMAN, K.C.D., High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review. Chem. Rev., 34, 51-106, 1943.

I. RHEE, NLGI Spokesman 60 (1996) 28.

ICOA – International Castor Oil Association – www.icoa.org, acessado em abril de 2005.

IONASHIRO, M., GIOLITO, I., Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica, USP, São Paulo.

KIRK – OTHMER, 1979. Encyclopedia of chemical technology, vol. 5. John Wiley and Sons, New York.

KIRK R.E., OTHMER, D.E. Encyclopedia of chemical technology, 1994;9: 781-812.

LIMA SILVA, N., WOLF, M.R., BATISTELLA, C.B., Optimization of Biodiesel Production From Castor Oil. Applied Biochemistry and Biotechnology. Vol 129-132, 2006.

LIU, K., Preparation of Fatty acid methyl esters for gas chromatographic analysis of lipid in biological materials, Journal of American Oil Chemists' Society.(2002), Vol. 79. 191-195.

MEHER, L. C., SAGAR D. V., NAIK S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 1-21, 2004.

MORRISON R. T., BOYD R. N., Organic Chemistry, 6ª edição, New York University, 1990.

O. FLOREA, M. LUCA, A. CONSTANTINESCU, D. FLORESCU, in : Proceedings of the 12th Romanian International Conference on Chemistry and chemical Engineering, Bucharest, Romania, 2001.

PERRY, R.H. E CHILTON, C.H., Manual de Engenharia Química, Seção 13. Ed. Guanabara dois (Rio de Janeiro), 1980.

PIYUSH S. LATHI., BO MATTIASSON, Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. Applied Catalysis B:Environmental. Vol 69 (2007) 207-212.

PARENTE E. J. S., Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado, 2003.
<http://www.tecbio.com.br/Downloads/Livro%20Biodiesel.pdf>

PATIL A.G, KOLLWAL S.M, BUTALA H.D, Fusel Oil: Composition, removal, and potential utilization. Int Sugar J. 2002; 104 (1238); 51 - 8.

PATEL, P., SUTHAR, B.,. Interpenetrating polymer network from castor oil-based polyurethanes. Polym. Eng. Sci. 28, 901-905. 1998

QUIPENG, G., SHIXIA, F., QUINGYU, Z., Polyurethanes from 2,4-toluene diisocyanate and a mixture of castor oil and hydroxyether of bisphenol A . Eur. Polym. J. 26, 1177-1180. 1991

R. BECKER , A. KNORR, Lubric. Sci. 8 (1996) 95-117.

ROETHELI, J.C., GLASER, L.K., BRIGHAM , R.D ., Castor: Assesing the Feability of US Products. Summary of Workshop, Plainview, Texas. USDA Oficce Of Agriculture and Texas A&M University. 1991.

S. ASADAUAKAS, J.M. PEREZ, J.L. DUDA, Lubric. Eng. 52 (1996) 877 – 882.

S.J. RANGLES, M. WRIGHT, Synthetic Lubric. 9 (1992) 145 – 1961.

SALA, M. 2nd workshop on lubricants and hydraulic fluids, CTVO-Net, Milan 10-11 Feb, 2000.

SMITH M.K., Process of Producing Ester, US2486444. 1949.

Total Petroleum/Biolubrificantes - www.total.pt/pt/ptcorporate, acessado em 09/03/2009

TREVINO, A.S., TRUMBO, D.L., Acetoacetylated castor oil in coatings applications. Prog. Org. Coat. vol 44, 59-54. 2002

VASISTHA, A.K., TREVEDI, R.K., DAS, G., Sebacic acid and 2-octanol from castor oil. J. Am. Oil Chem. Soc 67, (1990), 333-337.

WELSH F.W, MURAY W.D, WILLIAMS R.E, Microbiological and Enzymatic production of flavour and fragrance chemicals. Crit. Rev. Biotechnol , 1989; 9(2): 105.

WOODEND, J.J., Genetic improvement an commercialization of the African perennial castor (*Ricinus Communis L.*)Plant.Zimbabwe Sci. News 27,(1993), 42-45.

WRIGHT, H. J., SEGUR, J.B., CLARK, H.V., COBURN, S. K., LANGDON, E. E., DUPUIS, R.N.; Oil Soap, (1994), 21: 145 – 148.

XIE, H.Q., GUO, J.S., Room temperature synthesis and mechanical properties of two kinds of elastomeric interpenetrating polymer networks based on castor oil. Eur. Poly. J. 38, (2002). 2271-2277.

XIE, W., HUANG, X., LI, H.; Bioresource technology, 98:936 – 939, 2007.

Y. LINKO, M LÄMSÄ, X. WU, E. UOSUKAINEN, J. SEPPÄLÄ, P. LINKO, J Biotechnol. 66 (1998) 41-50.

ZAIDI A, GAINER J.L CARTA G. Fatty acid esterification using nylon-immobilized lipase. Biotechnol Bioeng.; 48(1995); 601-5.

ANEXO 1

Tabela A.4 Pontos de percentagem da distribuição F, 5% (continuação).

V2	V1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161,4	199,5	216,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3
2	18,61	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,86	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,29	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,75
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,38	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,48	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,04	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00