

Monografia de Graduação

**Obtenção de novos antioxidantes aplicados
no biodiesel**

Ítalla Medeiros Bezerra

Natal, fevereiro de 2010

BEZERRA, I. M.; Obtenção de novos antioxidantes aplicados no biodiesel. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH-ANP 14, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Profa. Dra. Tereza Neuma Castro Dantas

Co-orientador: Pof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Colaborador: Dra. Cláudia Alves de Sousa Muniz

RESUMO

A diminuição das reservas de combustíveis fósseis, o aumento do preço do petróleo e a crescente preocupação com o meio ambiente, tornaram o biodiesel uma alternativa de energia renovável, oferecendo inúmeras vantagens nos segmentos sócio-econômico e ambiental. Por ser constituído de uma mistura de ésteres de ácidos graxos insaturados oriundos da reação de transesterificação de gorduras ou óleos vegetais com álcool (metílico ou etílico), o biodiesel apresenta enorme disposição à degradação oxidativa quando exposto ao ar, umidade, metais e calor, causando danos e diminuindo a eficiência de ignição dos motores automotivos. Assim, surgem os antioxidantes como agentes aditivos retardadores desse processo de degradação. Baseado nestas informações, o presente trabalho sintetizou e analisou a atividade antioxidante de dois novos compostos, utilizando como material de partida um produto de origem natural e outro de origem sintética: o AOC1 ou 2-(N-etil,N-etilamino)-pentadecilfenol, derivado fenólico do LCC (líquido da castanha de caju) com substituições alquil/aminados e o AO3 ou amino- β -naftol, composto derivado do β -naftol, sendo ambas as matérias-primas alvo de interesse nesta área de estudo devido a elevada estabilidade química dos mesmos. O biodiesel utilizado foi obtido através da reação de transesterificação via rota etílica do óleo de soja que, depois de especificado, foi aditivado em diferentes concentrações e submetido ao envelhecimento através de aquecimento constante a 110 °C, durante uma semana, sendo retiradas alíquotas periodicamente e analisadas quanto ao grau de corrosão através da medida do índice de acidez e índice de peróxido, principais propriedades físico-químicas afetadas pelo processo oxidativo.

Palavra-chave: biodiesel, oxidação, antioxidante, síntese.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ...

Primeiramente a Deus, por tornar tudo possível e me abençoar diariamente com a dádiva da vida.

A minha família, pelo amor, carinho e compreensão tão necessários durante minha graduação, me incentivando a buscar pelo meu ideal e hoje presenciarem a conquista do mesmo. A eles dedico profundo amor.

Ao meu amado namorado Gildson, que sempre me estimula a crescer científica, ética, profissional e pessoalmente e esteve comigo ao longo da graduação me apoiando e ajudando em momentos tão importantes e necessários. Te amo muito!!!!

Aos meus orientadores Profa. Tereza Neuma de Castro Dantas e Prof. Afonso Avelino Dantas Neto, por toda a orientação e dedicação prestadas não somente no desenvolvimento deste trabalho, mas ao longo de minha iniciação científica.

À doutora Claudia e aos alunos André, Bruna e Renata pelas suas incomensuráveis contribuições na realização deste trabalho.

A todo o corpo docente do DEQ, pela dedicação em compartilhar conhecimentos para minha formação.

A todos os meus amigos e colegas do LIT - Laboratório de Tecnologia em Tensotivos, pelo apoio e ajuda incondicional durante minha permanência no laboratório. Em especial à Cássia, Ellen, Erileide, Gil, Gineide, Jéssica e Athesfany, pessoas inesquecíveis em minha vida!

Aos amigos do DEQ: Aécio, Ana Paula, Artur, Ferré, Gilmar, Rafael e Thomás, que me "aturaram" todos os dias durante esses cinco anos, me ajudando a superar as adversidades encontradas ao longo do curso e proporcionando momentos maravilhosos de descontração. Guardarei essas amizades pra sempre!

À Agência Nacional de Petróleo - ANP, pelo apoio financeiro deste trabalho. E ao Programa de Recursos Humanos da ANP / PRH-14 por tornar possível a realização do mesmo.

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1. Óleos e gorduras.....	8
2.2. Óleos e gorduras como fonte de energia renovável	10
2.3. Biodiesel	12
2.3.1. Processo de produção do biodiesel.....	13
2.3.2. Estabilidade oxidativa do biodiesel.....	17
2.4. Antioxidantes.....	21
2.5. Considerações gerais sobre o cardanol e seu derivado.....	23
2.5.1. Líquido da castanha de caju (LCC).....	23
2.5.2. Cardanol	25
2.5.3. β - naftol	25
3. METODOLOGIA.....	27
3.1. Obtenção do 6-(N-etil, N-etilamina) pentadecilfenol - (AOC1)	27
3.2. Obtenção do amino-β-naftol (AO3).....	30
3.3. Obtenção do biodiesel.....	32
3.4. Caracterização físico-química do biodiesel	34
3.4.1. Densidade	34
3.4.2. Viscosidade	35
3.4.3. Ponto de fulgor	35
3.4.4. Índice de acidez.....	35
3.4.5. Índice de iodo	36
3.4.6. Índice de peróxido.....	37
3.4.7. Índice de éster.....	38
3.4.8. Corrosão	39
3.5. Caracterização espectroscópica dos compostos utilizados.....	41
3.6. Estudo da avaliação antioxidante dos novos derivados aplicados no biodiesel	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1. Caracterização do derivado AOC1	43
4.2. Caracterização do derivado AO3	45

4.3. Caracterização do biodiesel	47	Erro! Indicador não definido.
4.4. Avaliação antioxidante dos novos derivados aplicados no biodiesel	49	
4.4.1. Viscosidade	49	
4.4.2. Índice de acidez	51	
5. CONCLUSÕES.....	54	
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56	
ANEXO: RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO		

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis constituem a base da matriz energética mundial nos dias atuais. Porém, apresentam vários fatores que os tornam desvantajosos para utilização, tais como a localização geográfica de suas reservas, seu alto preço, a condição de serem não-renováveis e a emissão de gases poluentes causando grandes impactos ambientais destacando-se o efeito estufa e a chuva ácida.

O crescimento acelerado no mundo aliado ao aquecimento da economia mundial e às baixas cotações do petróleo nos últimos dez anos gerou um forte aumento do consumo de combustíveis. Este aumento no consumo de derivados de petróleo juntamente com os fatores que dele advém, como citados acima, causou um crescente interesse por fontes alternativas de energia como sendo uma forma de minimizar alguns problemas potenciais ao uso dos combustíveis fósseis, como a dependência de fornecedores de petróleo, o esgotamento destas fontes e sua capacidade poluidora.

Neste contexto surge o biodiesel como alternativa na substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão, sem que seja necessário qualquer adaptação. Desse modo, a possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores de ciclo diesel torna-se bastante atrativa tendo em vista o aspecto ambiental e por permitir a redução da dependência de importação do petróleo. Dentre as diversas vantagens apresentadas pelo uso do biodiesel em substituição aos combustíveis fósseis destacam-se a ausência de enxofre, elevado número de cetano e ponto de fulgor, redução das emissões de gases poluentes, além do caráter não tóxico e biodegradável. Todavia, merecem ser citadas em seu ciclo de vida, as influências oxidantes, pois, o biodiesel degrada mais rápido do que o diesel de petróleo quando expostos ao ar, umidade, metais e calor, gerando polímeros indesejáveis, ácidos fortes e peróxidos.

Estudos mostram que este processo oxidativo do biodiesel pode ser retardado por agentes externos, como os aditivos antioxidantes desenvolvidos especialmente para aperfeiçoar a estabilidade do biodiesel, aumentando a vida útil deste biocombustível. Os agentes antioxidantes funcionam capturando os radicais livres à medida que são formados, interrompendo a reação em cadeia favorecendo assim a estabilidade do biodiesel. Portanto, o seu uso nos combustíveis melhora o desempenho dos motores e bicos de injeção eletrônica e aumenta a vida útil das peças de veículos e máquinas.

A literatura apresenta as aminas aromáticas e fenóis substituídos como moléculas com estruturas químicas favoráveis a desempenhar ótimas funções antioxidantes, e quando inseridas nestas moléculas grupos doadores de elétrons, sua eficiência antioxidante aumenta, devido a desempenhar forte efeito eletro-doador. Assim, substituintes aminados inseridos a compostos fenólicos e hidronaftalenos modificados quimicamente têm sido empregados extensivamente como antioxidantes em materiais orgânicos devido fortes interações existentes entre essas moléculas e os radicais livres presentes no meio.

Com base nestas informações, o presente trabalho propõe sintetizar e analisar a atividade antioxidante de dois novos compostos, utilizando como material de partida um produto de origem natural e outro de origem sintética. Buscando obter aditivos oriundos de fontes renováveis de baixo valor agregado, bem como valorizar a matéria-prima regional e tendo em vista os diversos estudos realizados com o cardanol derivado do LCC (líquido da Castanha de Caju), afirmando suas potenciais propriedades antioxidantes, será sintetizado o 2-(N-etil,N-etilamino)-pentadecilfenol ou AOC1, derivado fenólico do LCC com substituições alquil/aminados. Além deste, será também sintetizado o amino- β -naftol, composto derivado do β -naftol, substância não natural também alvo de interesse nesta área de estudo devido sua elevada estabilidade química.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óleos e gorduras

Os óleos e as gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente por ésteres triacilgliceróis, produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos (MORETTO e FETT, 1989). Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas.

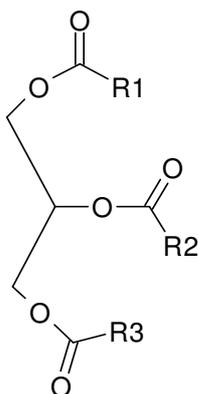


Figura 1 – Estrutura geral de um triacilglicerol (R1, R2, R3 são grupos alquil saturado ou insaturado, podendo ser iguais ou diferentes).

Em geral, os ácidos graxos são constituídos de ácidos carboxílicos de longas cadeias carbônicas, apresentando, na maioria das vezes, número par de átomos de carbono. Estes compostos se enquadram nas seguintes classes:

- Ácidos da série saturada, apenas com ligações simples na cadeia carbônica;
- Ácidos monoolefínicos, com uma dupla ligação entre os carbonos;
- Ácidos poliolefínicos, com mais de uma ligação dupla entre os carbonos.

O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo mais comum três insaturações, os quais predominam a conformação *cis*, especialmente nos óleos e gorduras naturais.

O grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo influencia no seu ponto de fusão no sentido de que quanto mais insaturado o ácido, menor será seu ponto de fusão. Isso ocorre devido aos ácidos graxos saturados apresentarem uma longa cadeia linear, facilitando sua organização em cristais de forma a manter as moléculas unidas umas as outras através das forças de Van der Waals, que atuam apenas entre as superfícies das moléculas que estão em contato. Conseqüentemente, quanto maior a molécula, maior será sua área de interação e mais intensas as forças intermoleculares, aumentando desta forma seu ponto de fusão. Todavia, a configuração cis da dupla ligação de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia carbônica, interferindo desse modo na sua configuração cristalina uma vez que promove uma diminuição da superfície de interação intermolecular, causando a redução das atrações de Van der Waals entre as moléculas e conseqüentemente diminuindo o seu ponto de fusão (SOLOMONS, 2002).

Nos óleos vegetais predominam ácidos de cadeias insaturadas, sendo líquidos à temperatura ambiente. As gorduras são sólidas à temperatura ambiente, devido a sua constituição em ácidos graxos saturados. Logo, observa-se que o fator determinante na denominação de um composto como gordura ou óleo é simplesmente o seu ponto de fusão.

A Tabela 1 mostra algumas diferenças entre óleo e gordura.

Tabela 1. Algumas diferenças entre óleo e gordura.

	Óleos	Gorduras
Estado físico à 25°C	Líquido	Sólida ou semi-sólida
T_{ebu} e T_{fus}	Mais baixos	Mais elevados
Tipos de ligações	1 a 4 insaturações	Cadeia saturada
Tamanho da cadeia	Mais curtas	Mais longas
Origem	Vegetal	Animal
Poder oxidativo	Mais susceptíveis	Menos susceptíveis

Os ácidos graxos saturados, por possuem apenas ligações simples entre os carbonos apresentam pouca reatividade química. Já os ácidos graxos insaturados, contêm uma ou mais

ligações duplas na sua cadeia carbônica, com isso são mais reativos e mais suscetíveis a oxidação.

Segundo Hellín e Pilar Rueda (1984), as modificações e alterações dos óleos e gorduras podem ser classificadas como:

- Auto-oxidação: oxidação que ocorre a temperaturas abaixo de 100°C;
- Polimerização térmica: oxidação que ocorre a temperaturas que variam entre 200 e 300°C, na ausência de oxigênio;
- Oxidação térmica: oxidação que ocorre na presença de oxigênio a altas temperaturas (oxipolimerização);
- Modificações físicas: modificações que ocorrem nas propriedades físicas;
- Modificações nutricionais: modificações nos aspectos fisiológicos e nutricionais dos óleos;
- Modificações químicas, que podem ser de três tipos (ARAÚJO, 1999):
 - Hidrólise dos triacilgliceróis: resulta na liberação de ácidos graxos, glicerina, mono e diglicerídeos;
 - Oxidação: ocorre nos ácidos graxos com ligações duplas;
 - Polimerização: extensa condensação de monômeros de ácidos graxos polinsaturados a altas temperaturas por períodos prolongados.

2.2. Óleos e gorduras como fonte de energia renovável

Muitos materiais derivados de biomassa e produtos agrícolas têm sido sugeridos como fonte de energia alternativa, devido as suas grandes contribuições para o meio ambiente, por ser de baixo custo, além de apresentar posição de destaque devido à alta densidade energética. Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, destacam-se os óleos vegetais possibilitando a geração de energia e forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida as regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução.

O uso de óleo vegetais in natura em motores diesel surgiu de longa data como alternativa na obtenção de energia. Entretanto, apresenta diversas desvantagens quanto os demais combustíveis, como citado por Castro (2007), dos quais destacam-se os seguintes:

a) Como as moléculas dos óleos vegetais contêm glicerina, se usados sem nenhuma adaptação em motores projetados para queimar óleo diesel observa-se problemas de carbonização e depósitos nos bicos injetores e sedes de válvulas e desgaste prematuro dos pistões, anéis de segmento e cilindros;

b) A queima de óleo vegetal in natura em motores diesel, mesmo que adaptados, provoca outros problemas relacionados à diluição do óleo lubrificante como dificuldade de partida a frio, queima irregular, eficiência térmica reduzida, produção de graves poluentes, dentre eles compostos lacrimogêneos (odor desagradável) e outros cancerígenos como as dioxinas (acroleína);

c) Adaptar motores diesel implica em custos gigantescos para a mudança de toda a frota do país, custos esses a serem arcados pelos donos dos veículos;

d) Não existe padronização do óleo in natura em um cenário em que os donos dos veículos usariam toda espécie de óleos vegetais, inclusive os residuais que possuem grandes quantidades e água, sais, outras gorduras e etc.

A diferença nas propriedades entre o diesel e os óleos vegetais resulta, principalmente, da diversidade molecular entre esses dois grupos de substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com um número médio em torno de quatorze átomos de carbono. Os óleos vegetais são triésteres da glicerina, cujas cadeias laterais dos ácidos graxos têm números de carbono variando entre dez e dezoito, com valor médio de quatorze a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes. Além do grupo funcional do tipo éster, os óleos apresentam peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel (RAMOS, 2000).

Dessa forma, desde meados do Século XX, surgiram na literatura científica, várias propostas de modificação dos óleos vegetais, tais como a pirólise, transesterificação, o emprego de misturas binárias no diesel de petróleo e microemulsão, a fim de superar tais problemas mencionados acima (SHAY, 1993; STOURNAS *et al.*, 1995; PARENTE, 2003). Dentre essas alternativas, a transesterificação apresentou maior viabilidade e consiste em reagir triacilgliceróis com álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) produzindo ésteres correspondentes, denominados de biodiesel.

2.3. Biodiesel

Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como a pirólise, a esterificação ou pela transesterificação. Quimicamente, consiste de longas cadeias de ésteres de ácidos graxos, produzidos principalmente pela reação de transesterificação de óleos ou gorduras com pequenas cadeias alcoólicas na presença de um catalisador ácido ou básico, apresentando características físico-químicas semelhante às do diesel de petróleo podendo substituí-lo parcial ou totalmente.

O Brasil apresenta condições inigualáveis para o plantio de oleaginosas devido a sua imensa extensão territorial, associada às excelentes condições edafo-climáticas. Algumas das oleaginosas fontes de óleos vegetais que podem ser citadas para obtenção do biodiesel são: mamona, dendê, babaçu, girassol, coco, algodão, amendoim, canola, maracujá, abacate, oiticica, semente de linhaça, tomate e nabo forrajeiro.

Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima para produção do biodiesel. Algumas de suas possíveis fontes são: lanchonetes e cozinhas industriais, indústrias onde ocorre a fritura de produtos alimentícios, os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, águas residuais de processos de indústrias alimentícias.

A implantação do biodiesel no mercado nacional oferece inúmeras vantagens ambientais, sociais e econômicas. Com relação aos aspectos ambientais, o biodiesel contribui para a diminuição do efeito estufa, pois pode reduzir em até 78% as emissões líquidas de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduzem em 90% as emissões de fumaça. Isso é devido ao biodiesel ser um combustível com índice de cetano maior que o diesel, já que este corresponde a uma propriedade do combustível relacionada à qualidade de ignição deste no motor, de maneira que valores baixos proporcionam maior emissão de gases de escape, dentre outros problemas.

No diesel derivado do petróleo, faz-se necessário adicionar enxofre a fim de tornar a viscosidade do combustível a níveis compatíveis com a sua especificação. A redução desse teor de enxofre causaria a falta de lubricidade, ou seja, perda na capacidade de lubrificação do combustível e conseqüentemente o desgaste prematuro das peças lubrificadas. Em contrapartida, o biodiesel apresenta boa lubricidade sem necessidade de tal adição. Desta forma, a ausência de enxofre no biodiesel lhe confere outra importante vantagem ambiental, pois não há qualquer emissão de gases sulfurados, colaborando então para a redução das chuvas ácidas. É importante frisar que o biodiesel pode ser usado puro ou misturado ao diesel de petróleo em qualquer motor diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação.

Além das vantagens apresentadas acima, o biodiesel promove grandes benefícios sociais decorrentes da geração de inúmeros empregos, culminando com a valorização do homem no campo e a promoção de comunidades rurais. Além disso, há ainda uma grande demanda por mão-de-obra capacitada para o processamento dos óleos vegetais, o que permitirá, quando necessária, a integração entre os pequenos produtores e as grandes empresas.

No que diz respeito aos aspectos econômicos oriundos da utilização do biodiesel, este pode ser exportado e ainda deixar o país em uma condição de independência energética.

2.3.1. Processo de produção do biodiesel

O valor calorífico dos óleos vegetais e gorduras é comparável ao do diesel derivado do petróleo, podendo ser usados como combustíveis nos motores de ignição por compressão. Entretanto, seu uso direto nos motores representa um problema devido a alguns fatores, principalmente a sua elevada viscosidade. Essa propriedade chega a ser aproximadamente dez vezes maior que a do diesel, acarretando em combustão incompleta, deposição de carbono nos injetores e válvulas e acúmulo de combustível nos óleos lubrificantes, causando conseqüentemente, uma séria deterioração do motor. Portanto, é necessário sujeitar os óleos vegetais aos tratamentos que diminuam a viscosidade. Os processos mais utilizados para este propósito são: misturas com o diesel, emulsificação, pirólise e a transesterificação. (XIE *et al.*, 2007). Entre estas opções, apenas a reação de transesterificação possibilita a obtenção de alquil-ésteres de óleos ou gorduras animais que, de acordo com os parâmetros de qualidade estabelecidos pela legislação, podem ser chamados de biodiesel.

A reação de transesterificação é uma reação química onde ocorre a quebra da ligação do ácido ligado a glicerina, sendo substituída por um monoálcool. Isso acontece quando triacilgliceróis (óleos ou gorduras de origem animal/vegetal) reagem com um álcool, na presença de um catalisador (ácido ou básico), produzindo o glicerol como co-produto e uma mistura de ésteres metílico ou etílico de ácidos graxos (biodiesel).

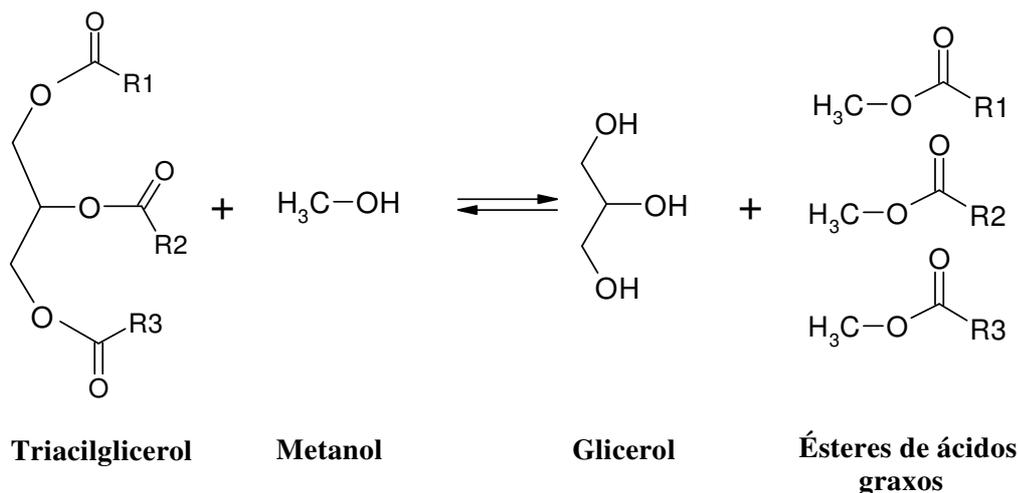


Figura 2 – Reação de transesterificação por rota metílica.

Os procedimentos referentes à preparação da matéria-prima para a sua conversão em biodiesel visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão. Em princípio, é necessário fazer com que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação.

O processo de transesterificação consiste no óleo após tratamento prévio, ser enviado a um reator onde, na presença de um álcool e catalisador, é transesterificado formando os ésteres de ácidos graxos e os co-produtos.

Após a reação a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação e/ou centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada de álcool, utilizado em excesso de água, e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool também impregnado de álcool e de impurezas. Após estes serem separados por decantação, os ésteres são submetidos a operações seqüenciais de lavagem e secagem,

obtendo então o biodiesel. Na prática, a reação sempre ocorre com excesso de álcool de modo a deslocar o equilíbrio para a formação dos ésteres e permitir sua separação do glicerol.

De acordo com FUKUDA *et al.* (2001), para se chegar a reação geral observada acima, a transesterificação ocorre em três etapas com formação de produtos intermediários tais como diglicerídeos e monoglicerídeos:

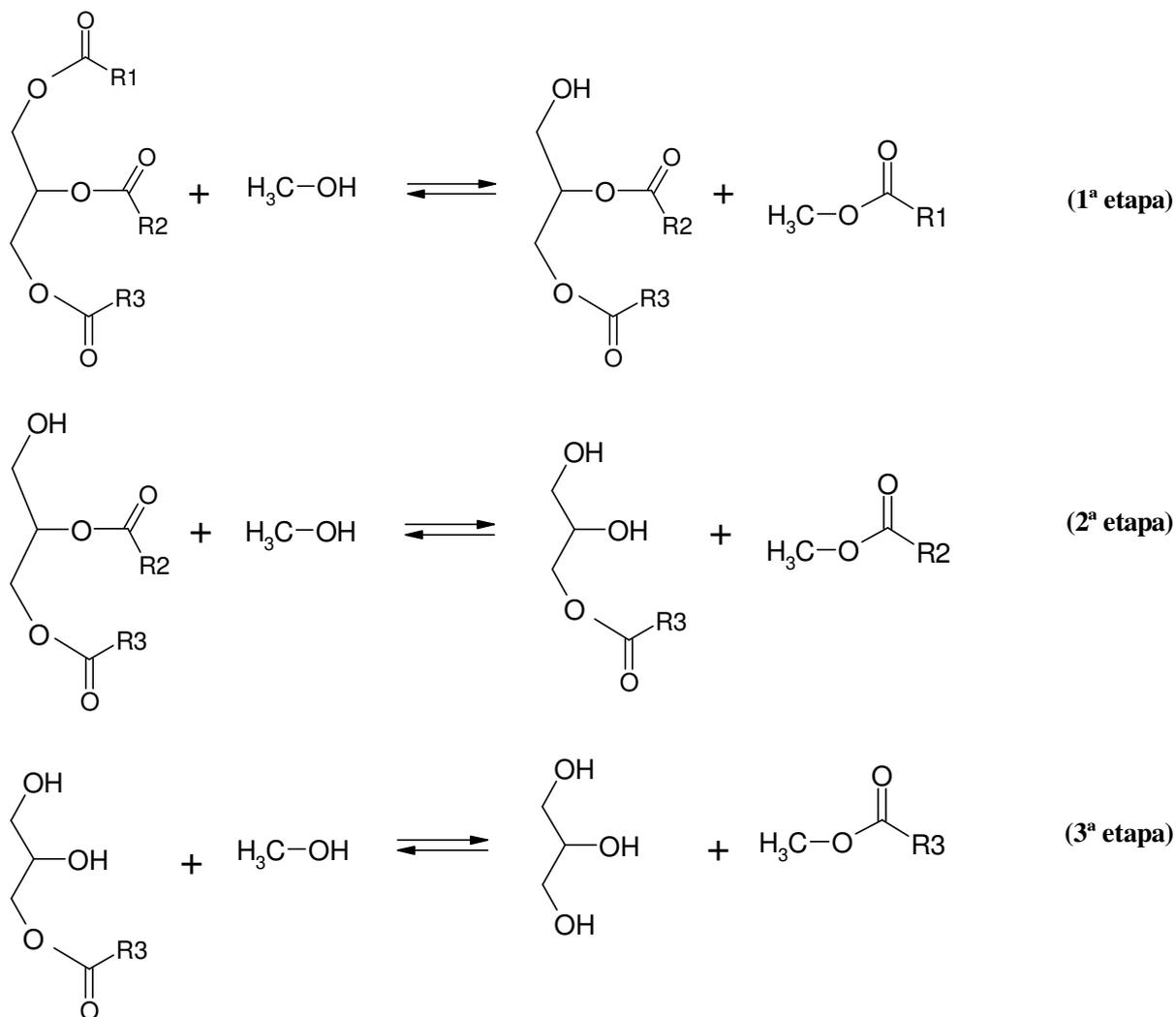


Figura 3 – Etapas da reação de transesterificação por rota metílica.

Vários são os parâmetros que influenciam na reação de transesterificação, tais como: o tipo de álcool, a razão molar, o tipo e a quantidade de catalisador, a temperatura da reação, o grau de refino dos óleos, as constantes de velocidade e a ordem de reação.

Os alcoóis mais utilizados nesta reação são o metanol e o etanol. Sob o ponto de vista técnico a reação via metanol é muito mais vantajosa que a via etanol, uma vez que é isento de água e possui uma cadeia mais curta oferecendo uma maior polaridade, propriedade essa que facilita a separação das fases formadas pela reação. Entretanto, do ponto de vista econômico e ambiental, o etanol apresenta maiores vantagens, uma vez que este álcool é produzido por fontes renováveis diferentemente do metanol. No Brasil atualmente, a rota etílica oferece outras vantagens em virtude da disponibilidade desse álcool em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, podem influenciar numa decisão. No entanto, a utilização do etanol implica que este esteja isento de água.

Com respeito ao catalisador, este pode ser tanto ácido como básico. Entretanto, catalisadores básicos são mais vantajosos por serem mais baratos, causarem menos danos corrosivos aos equipamentos industriais, além de promover uma reação mais rápida e maior rendimento em ésteres metílicos. Embora a reação catalisada por ácido seja mais demorada, a transesterificação catalisada por ácido é mais apropriada em casos de glicerídeos apresentarem quantidades relativamente elevadas de ácidos graxos livres e água. Os catalisadores alcalinos mais utilizados são o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH) (FUKUDA, 2001; FEEDMAN, 1984).

A figura 4 mostra um fluxograma geral do processo de produção do biodiesel.

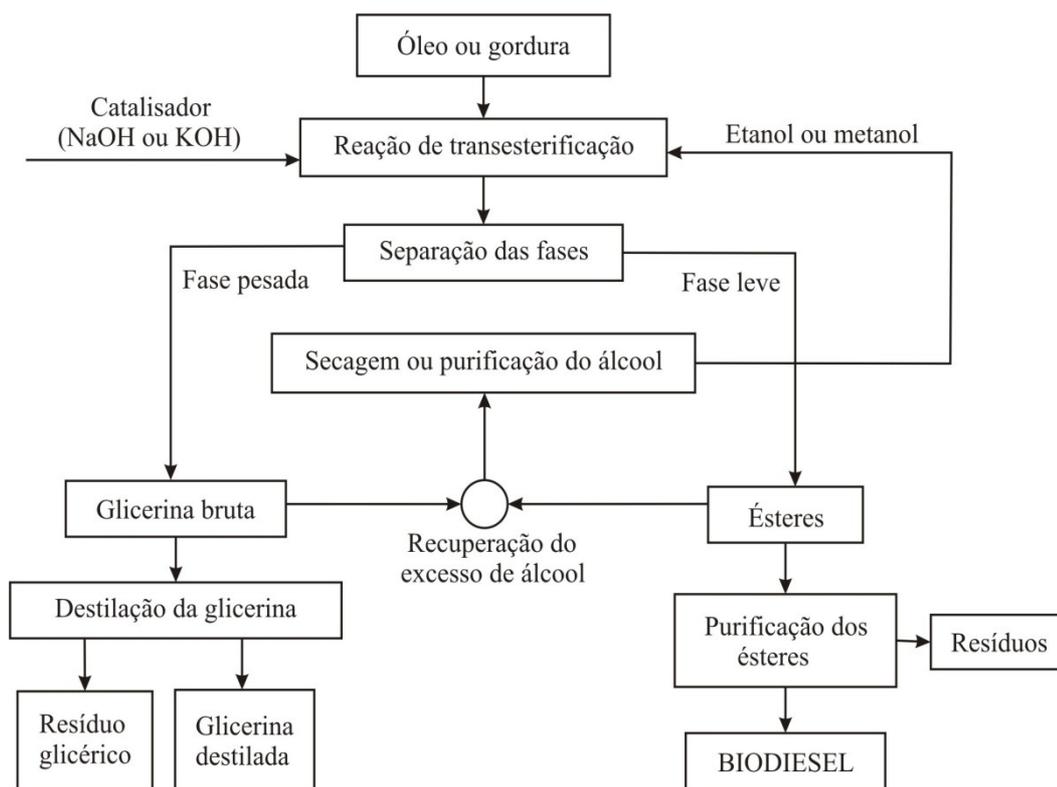


Figura 4 – Fluxograma de produção do biodiesel.

2.3.2. Estabilidade oxidativa do biodiesel

É comum que muitos óleos vegetais, tais como de girassol e canola, possuam uma significativa quantidade de ácidos graxos insaturados. Devido a isso, e sabendo que o biodiesel possui o mesmo perfil dos ácidos graxos constituintes do óleo ou gordura usado na reação de transesterificação para sua obtenção, este apresenta grande suscetibilidade à oxidação quando exposto ao ar. O teor e a natureza desses ácidos graxos é o que determina a estabilidade oxidativa do biodiesel, uma vez que as insaturações na cadeia carbônica são a estrutura básica dos mecanismos de oxidação. Contudo, diversos outros fatores também influenciam no processo de oxidação do biodiesel, tais como a presença de luz, calor, metais, peróxidos, antioxidantes, bem como a área superficial entre o combustível e o ar (KNOTHE, 2007; FERRARI, *et al.*, 2005).

Segundo KNOTHE (2007) essa degradação oxidativa está diretamente relacionada a qualidade do combustível, principalmente quando armazenado por um longo período de tempo, pois quando em estágio avançado pode causar a acidificação do mesmo e formar

gomas insolúveis e sedimentos acarretando o entupimento dos filtros de combustível e prejudicando o desempenho do motor.

O entendimento da oxidação das cadeias de ácidos graxos é complicado pelo fato desses compostos geralmente ocorrerem em misturas complexas, contendo componentes que tanto catalisam como inibem essa degradação. Trata-se de uma reação complexa que pode realizar-se através de vários mecanismos e originar um vasto conjunto de produtos.

Estudos comprovam o efeito catalisador do ar, calor, luz, peróxidos e metais na oxidação do biodiesel. Entretanto, alguns materiais, como por exemplo antioxidantes, podem inibir esse processo. A natureza dos radicais também influencia os produtos observados e a geometria da ligação dupla pode também ter um papel a desempenhar.

Os principais produtos de oxidação primária das duplas ligações são hidroperóxidos alílicos. Nestas espécies, a dupla(s) ligação original pode ter se deslocado ou submetida a isomerização cis / trans. Os hidroperóxidos são instáveis e facilmente formam uma grande variedade de produtos de oxidação secundária. Dentre suas reações podem ser citadas o rearranjo para produtos de peso molecular semelhante, cisão para dar compostos de cadeia curta (aldeídos e ácidos) e dimerização resultando em materiais de alto peso molecular. Devido a isso, muitas propriedades físico-químicas do biodiesel podem ser afetadas, tais como a viscosidade cinemática, o valor de iodo e acidez, densidade, cor, entre outras (KNOTHE, 2007).

As moléculas de oxigênio, O_2 , com o qual as cadeias de ácidos graxos olefínicos reagem, existem em duas formas. O estado mais comum do oxigênio é a forma triplete (3O_2), que é um diradical, $\bullet O - O \bullet$. A outra forma é o oxigênio na forma excitada ou singlete (1O_2), o qual é mais reativo que a forma triplete. Assim, dois mecanismos de oxidação são possíveis, a autooxidação e foto-oxidação (KNOTHE, 2007).

2.3.2.1. Autooxidação

A autooxidação trata-se de uma reação em cadeia de uma molécula de um ácido ou éster graxo com o oxigênio triplete para abstrair um átomo de hidrogênio de um grupo metilênico ($-CH_2-$), levando à formação de um radical alquílico. Essa reação consiste em um

processo auto-catalítico e ocorre em três fases: iniciação, propagação e terminação (GROSCH, 1987).

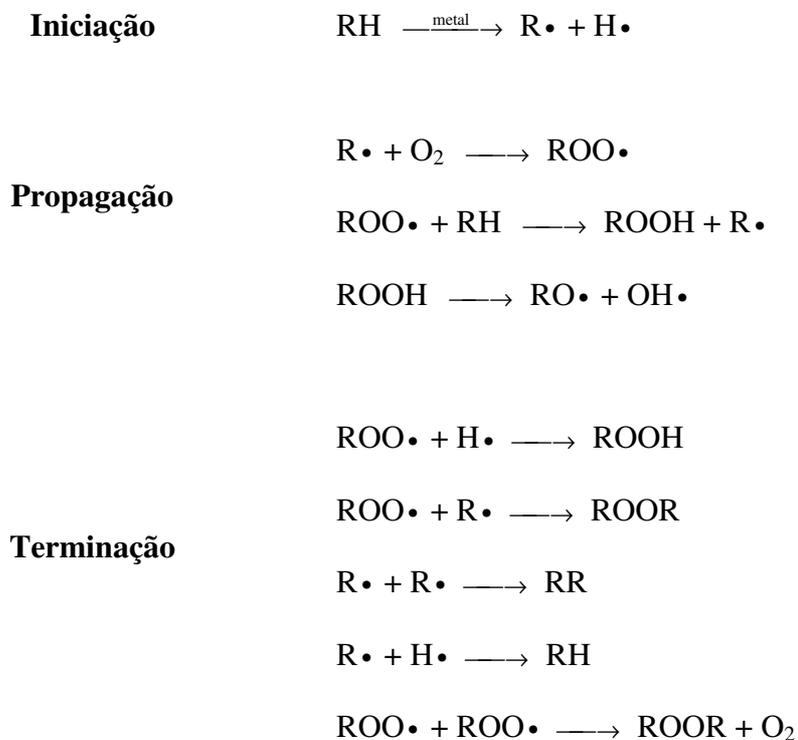


Figura 5 – Reações intrínsecas ao processo oxidativo do biodiesel.

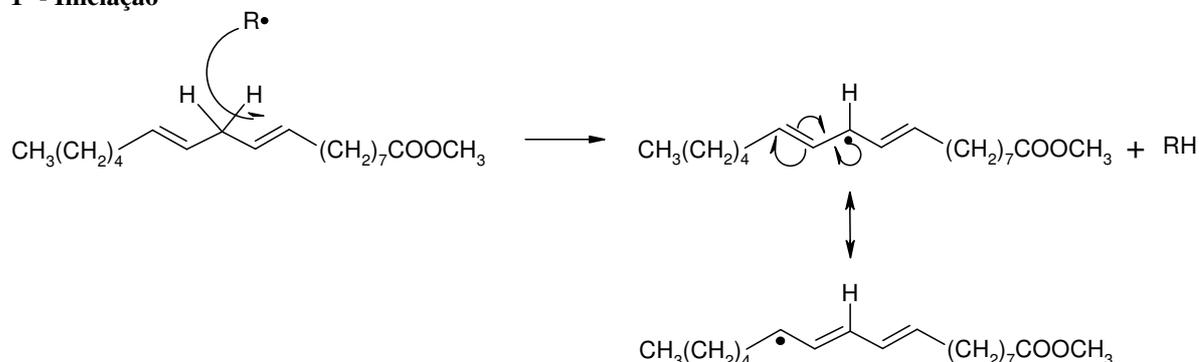
O processo de oxidação começa com a quebra da ligação carbono-hidrogênio, gerando radicais livres. A ocorrência dessa etapa de iniciação depende fundamentalmente da facilidade com que estes hidrogênios podem ser retirados da cadeia dos ácidos graxos. A natureza exata da etapa de iniciação não é bem conhecida ao certo, entretanto sabe-se que a presença de hidroperóxidos oriundos de más condições de estocagem do biodiesel, bem como a presença de metais, são considerados os principais responsáveis pelo desenvolvimento destas reações.

Quando os inibidores naturais contidos no combustível não são capazes de neutralizar os radicais livres gerados, a reação se propaga rapidamente. Nesse estágio, o inibidor já foi totalmente consumido e tem-se a quantidade necessária de radicais, que reagem com hidrocarbonetos ou oxigênio para formar hidroperóxidos e radicais peróxidos, que se sucede enquanto houver suprimento de reagentes, com a subsequente formação de compostos estáveis na etapa de terminação.

Esses hidroperóxidos formados na auto-oxidação dos ácidos graxos insaturados são os produtos primários da oxidação e constituem uma mistura complexa de compostos que diferem tanto na posição do grupo peróxido na cadeia carbônica como na estrutura isomérica das ligações duplas, pois como citado anteriormente, a oxidação pode promover a isomerização de duplas cis/trans. Estes produtos da oxidação são muito instáveis, em particular, a temperaturas altas e na presença de íons de metais de transição, decompondo-se para formar um vasto conjunto de compostos que incluem aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos, etc. Estes compostos são os produtos secundários da oxidação responsáveis pelas mudanças físico-químicas ocorridas no biodiesel. Os produtos secundários da auto-oxidação provêm de intermediários como os radicais peróxido (ROO.) ou alcoóxido (RO.).

A fim de oferecer melhor compreensão das etapas envolvidas no processo de oxidação do biodiesel, a seguir está detalhado o mecanismo das principais reações ocorridas nas etapas de iniciação e propagação da autoxidação de um éster do ácido linoléico.

1º - Iniciação



2º - Propagação

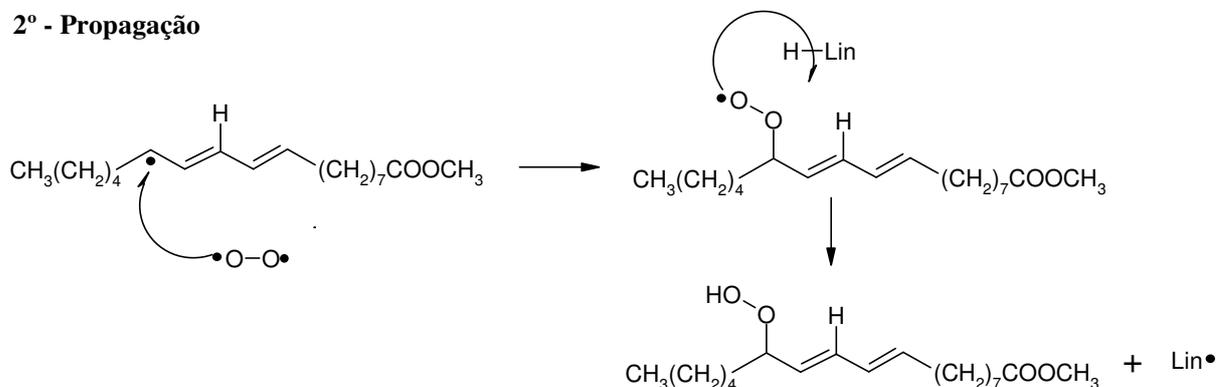


Figura 6 – Mecanismo das reações envolvidas nas etapas de iniciação e propagação da autoxidação de um éster do ácido linoléico por rota metílica.

Onde R• pode ser qualquer radical ou íon metálico e H-Lin é uma molécula de éster do ácido linoléico.

2.3.2.2. Foto-oxidação

Por envolver reações com o oxigênio em seu estado mais excitado ou singleto, a foto-oxidação é um processo de degradação muito mais rápido que a autooxidação. Este processo consiste na adição direta de oxigênio singleto a uma ligação dupla carbono-carbono. O oxigênio singleto forma-se a partir do oxigênio no estado fundamental ($^3\text{O}_2$) por foto-oxidação (KNOTHE, 2007).

Além do processo de oxidação causado por exposição ao ar, o biodiesel é também potencialmente sujeito à degradação hidrolítica, devido à presença de água cuja ocorrência depende principalmente das condições de processamento e/ou armazenamento do combustível. Isso representa um grande problema ao combustível, embora o mesmo esteja sujeito a presença de mono e diglicerídeos (intermediários da reação de transesterificação) ou glicerol, os quais apresentam a propriedade de formar emulsões com a água e desempenhar uma melhor função na estabilidade do combustível.

2.4. Antioxidantes

O processo de oxidação é o principal mecanismo através do qual os combustíveis sofrem degradação, acarretando mudanças físico-químicas e conseqüentemente diminuindo sua eficiência energética, bem como causando danos aos motores automotivos.

Esse processo pode ser inibido por diversos fatores, tais como armazenamento do produto em atmosfera inerte e a remoção de compostos e condições que o facilite de acontecer, como, por exemplo, a presença de luz e calor. Entretanto, para evitar ou limitar a oxidação, freqüentemente tem recorrido à adição de compostos que retardam esse processo oxidativo sem que prejudique as propriedades do biodiesel. Tais compostos são denominados antioxidantes os quais apresentam a capacidade de retardar a oxidação de materiais orgânicos com o oxigênio atmosférico, mesmo em concentrações muito baixas em comparação com a do substrato.

O uso de antioxidantes apenas atrasa o início da oxidação, como por exemplo, amplia o chamado tempo de indução que corresponde ao tempo que o biodiesel leva até que o antioxidante seja esgotado e comece a oxidação. Desse modo, mesmo quando se utilizam antioxidantes, o biodiesel não deve ser exposto à fatores que promovem sua oxidação, pois eles apenas retardam a degradação, mas não a impede de acontecer.

De forma geral, os óleos vegetais apresentam antioxidantes naturais em sua composição, em teores que variam de acordo com diversos fatores tais como a cultura em questão, a sazonalidade e agronomia. Quando esses óleos não são refinados, apresentam melhor estabilidade oxidativa comparado com os óleos refinados, mas não atingem outros requisitos de combustível. Devido a isso, é de suma importância a utilização de antioxidantes no biodiesel, já que até ocorrer sua obtenção, parte dos antioxidantes naturais foi eliminada através do processamento de sua matéria prima.

Os antioxidantes podem ser classificados em primários e secundários, de acordo com a etapa de oxidação sobre a qual atuam. Assim, os antioxidantes primários ou quebradores de cadeia atrasam ou inibem o passo de iniciação ou interrompem o de propagação da auto-oxidação. Em geral, reagem com os radicais, convertendo-os em produtos termodinamicamente mais estáveis. Estes antioxidantes apresentam uma maior afinidade para os radicais peróxidos do que para os localizados nos átomos de carbono dos ácidos graxos, levando a reação de terminação a ser a preferencial. Dentre os antioxidantes primários destacam-se os tocoferóis, o ácido ascórbico, o BHA e o BHT, em que os dois últimos são sintéticos.

Os antioxidantes secundários ou preventivos atuam a fim de reduzir a velocidade de iniciação de autooxidação através de vários mecanismos que incluem: (i) decomposição dos hidroperóxidos em compostos inativos, como é o caso de vários tióis e sulfitos; (ii) diminuição da sensibilidade dos sistemas com duplas ligações para formar radicais livres, como a estabilização do ácido linoléico pelo hidróxido de potássio; (iii) prevenção da iniciação por ação da luz ou de outra radiação, tais como os carotenos que neutralizam o efeito de fotosensibilização da clorofila; (iv) desativação de metais pesados, tal como agentes quelantes de que são exemplos os ácidos cítricos, fosfórico e fumárico (UNDELAND, 1995). Estes antioxidantes juntamente com os antioxidantes primários podem ser usados em conjunto, apresentando efeitos sinérgicos que podem favorecer tal utilização.

Estudos comprovam que a atividade antioxidante de compostos fenólicos e aminas deve-se principalmente às suas propriedades redutoras (caráter elétron-doador) e estrutura

química, e quando um fenol possui substituintes nas posições *orto* e/ou *para* melhora ainda mais sua atividade antioxidante. Estas características desempenham um papel importante na neutralização ou seqüestro de radicais livres e quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo, isso porque aumenta a densidade eletrônica do oxigênio do fenol, possuem um átomo de hidrogênio que pode ser facilmente doado para interromper a reação em cadeia. Os intermediários formados pela ação de antioxidantes fenólicos são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático presente na estrutura destas substâncias.

2.5. Considerações gerais sobre o cardanol e β -naftol

2.5.1. Líquido da castanha de caju (LCC)

A castanha de caju é um fruto oriundo do cajueiro (*Anacardiu, occidentale L.*), que apresenta em seu mesocarpo esponjoso um líquido viscoso e escuro quase preto, cáustico e inflamável, correspondendo a cerca de um terço de sua massa total. Esse líquido é conhecido como Líquido da Castanha de Caju (LCC) ou internacionalmente como Cashew Nut Shell Liquid (CNSL).

Existem muitas fontes de compostos fenólicos naturais, mas o LCC é o mais abundante e o único obtido através de fontes renováveis e biodegradáveis, apresentando como boa alternativa aos fenóis derivados de processos petroquímicos. Este composto participa do comércio mundial em diversos ramos, tais como em fungicidas, inseticidas, germicidas, tintas, vernizes, resinas, esmaltes, revestimentos, isolantes elétricos, plastificantes para borracha, reveladores fotográficos, antioxidantes, abrasivos, pós de fricção, entre muitos outros, devido a apresentar importantes propriedades em processos industriais.

O líquido da castanha de caju (LCC) é uma mistura de meta-alquilfenóis e ácidos fenólicos. O grupo alquila presente nestes compostos apresenta-se como uma longa cadeia lateral alifática saturada ou ainda com uma, duas ou três insaturações, não apresentando nenhuma conjugação entre as mesmas (MAZZETTO, 2003). Seus principais constituintes estão representados na figura 7.

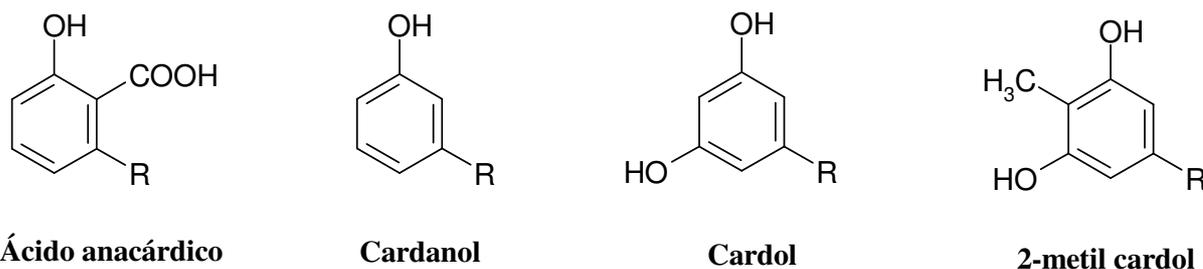


Figura 7 – Estruturas químicas dos constituintes do LCC.

Onde R pode ter qualquer uma das estruturas abaixo, segundo o seu grau de insaturação:

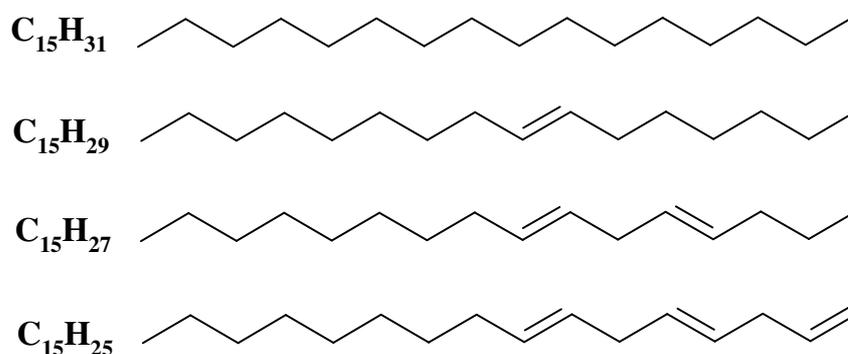


Figura 8 – Estrutura química dos substituintes alquila presente nos constituintes do LCC.

Há diversas formas de extrair o LCC da castanha, das quais podem ser citadas a extração a frio por prensas, por tratamento térmico da castanha “in natura”, imersão no próprio LCC quente, extração a solvente, processos mecânicos de prensagem, entre outras. Dependendo do processo de extração a que for submetido, o LCC apresenta variações em sua composição química.

Quando extraído a frio por solvente, o líquido é constituído principalmente por ácido anacárdico (60-65%), seguido de cardol (20-25%), cardanol (10-15%) e traços de 2-metil cardol. Entretanto, quando extraído por tratamento térmico e mecânico da castanha, o LCC sofre alterações em sua composição química. Uma vez que o ácido anacárdico é termicamente instável, este é facilmente descarboxilado transformando em cardanol, resultando em um líquido com alto índice de cardanol (83-84%), mantendo-se constante o índice de cardol e 2-metil cardol (KUMAR *et al.*, 2002).

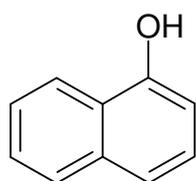
2.5.2. Cardanol

O cardanol é um composto fenólico com uma cadeia alifática contendo quinze átomos de carbono na posição *meta*, obtido do LCC, cuja estrutura está apresentada na figura 7. A longa cadeia carbônica é uma mistura de compostos saturado e mono-, di- e tri-insaturados, cujo grau de insaturação lhe confere certas propriedades, como grande sensibilidade a polimerização e auto-oxidação.

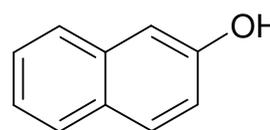
Esse constituinte do LCC encontra diversas aplicações na forma de resinas formaldeído fenol como vernizes, tintas, entre outros. Derivados do cardanol encontram muitas aplicações na forma de estabilizantes, plastificantes e resinas de troca iônica. Produtos clorados do cardanol apresentam ação pesticida. Derivados sulfonados são utilizados como agentes ativos de superfície (KUMAR *et al.*, 2002). Ademais, sua longa cadeia carbônica permite boa solubilidade em meios apolares, ampliando e justificando suas inúmeras formas de emprego.

2.5.3. β - naftol

O β -naftol é uma molécula derivada do hidrocarboneto aromático naftaleno, pela substituição de um hidrogênio por um grupo $-OH$ na posição 2, no qual é geralmente mais tóxico que aqueles derivados com substituição na posição 1, sendo capaz de produzir graves intoxicações sistêmicas quando manipulado indevidamente (ALGAR; MARTOS; DIAZ, 2002).



α -naftol (1-hidronaftaleno)



β -naftol (2-hidronaftaleno)

Figura 9 – Estruturas químicas dos hidronaftalenos.

O naftaleno e seus derivados são poluentes orgânicos presentes no meio ambiente resultantes de processos industriais e bioquímicos. Devido a isso, os naftóis possuem utilização restrita, quando comparados ao cardanol. No entanto, essa desvantagem não inviabiliza o seu uso em diversos processamentos químicos, respeitando-se as normas de manipulação, devido aos excelentes resultados conferidos a estes produtos sintéticos e seus derivados intermediários (DANTAS, 2005). O β -naftol é comumente usado em indústrias de corantes, fármacos e cosméticos.

Moléculas modificadas quimicamente, a partir do β -naftol, vêm sendo empregadas como inibidores oxidativos em gasolinas por apresentar estruturas químicas semelhantes a dos antioxidantes comerciais existentes atualmente. Diante dessas características, o derivado AO3 (Amino- β -naftol) foi adicionado, neste trabalho, ao biodiesel para avaliação do seu emprego como possível inibidor oxidativo.

3. METODOLOGIA

Neste capítulo, serão apresentadas as metodologias utilizadas na obtenção dos antioxidantes, na caracterização dos mesmos, na síntese e especificação das propriedades físico-químicas do biodiesel utilizado bem como na avaliação do desempenho antioxidante dos compostos sintetizados quando aplicados ao biodiesel.

3.1. Obtenção do 2-(N-etil, N-etilamina) pentadecilfenol (AOC1)

O antioxidante denominado AOC1 foi obtido através da adição ao cardanol de um radical alquil aminado na posição *orto* do anel benzênico. Devido a suscetibilidade à oxidação e polimerização do cardanol quando este contém insaturações, neste trabalho foi utilizado como matéria-prima o cardanol hidrogenado. O grupo substituinte é oriundo de uma amina (2-etilamina etanol), cujo grupo funcional juntamente com o fenol tende a aumentar a eficiência antioxidante do composto. Para isso, foi realizada uma reação de alquilação, baseada no conceito de Friedel-Crafts, utilizando AlCl_3 como catalisador da reação, e seu procedimento encontra-se descrito a seguir.

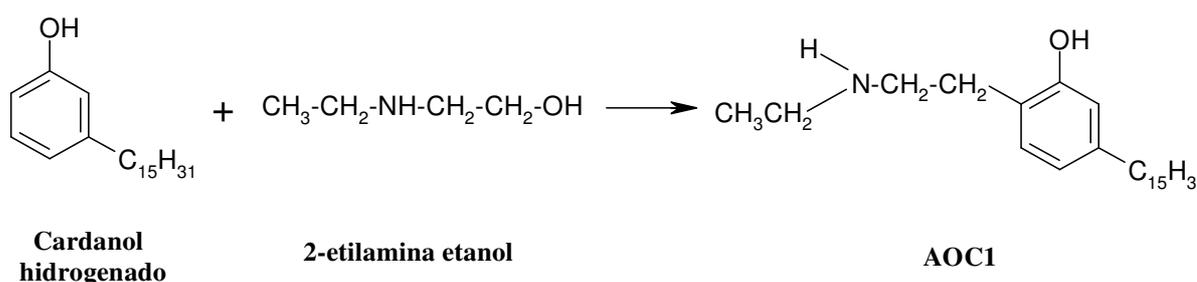


Figura 10 – Reação de obtenção do AOC1.

PROCEDIMENTO:

Em um balão de 250mL de fundo redondo com três entradas, adicionou-se 1mol de cardanol hidrogenado e 0,17 moles de AlCl_3 (catalisador) isento de qualquer umidade. Em seguida o balão foi submetido à agitação e aquecimento constante sendo uma de suas entradas acopladas a um condensador, outra foi mantida constantemente fechada e na demais

adicionou vagarosamente 0,29 moles de 2-etilamina-etanol. Após a total adição dos reagentes, esperou-se a completa diluição da mistura e, a mesma atingir uma temperatura de 105°C. A partir de então, a reação foi iniciada até um período de quatro horas sendo acompanhada a intervalos regulares através de cromatografia em camada delgada, utilizando clorofórmio (CHCl_3) como eluente e diluente das amostras.

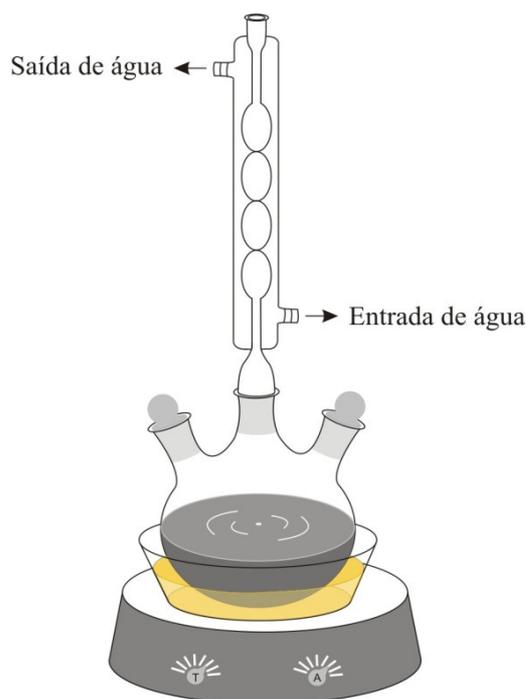


Figura 11 – Sistema experimental utilizado na síntese do 2-(N-etil,N-etilamina)pentadecilfenol.

Após o término da reação, adicionou-se 40 mL de éter etílico e transferiu-se o produto para um funil de separação de 500 mL. Em seguida, o composto foi tratado com duas lavagens sucessivas de 100 mL de solução de NaOH à 10% para eliminar o catalisador utilizado através da separação de fases, cuja fase aquosa foi desprezada. Depois, adicionou-se 80 mL de CHCl_3 a fim de eliminar qualquer impureza existente.



Figura 12 – Separação das fases.

A mistura foi levada para um evaporador rotativo de modo a evaporar o CHCl_3 . O produto obtido foi então transferido para um Becker junto com acetona e deixado em local aberto para secagem, obtendo dessa forma um composto sólido na forma de pó, apresentando coloração marrom. O rendimento da reação foi de aproximadamente 76%.

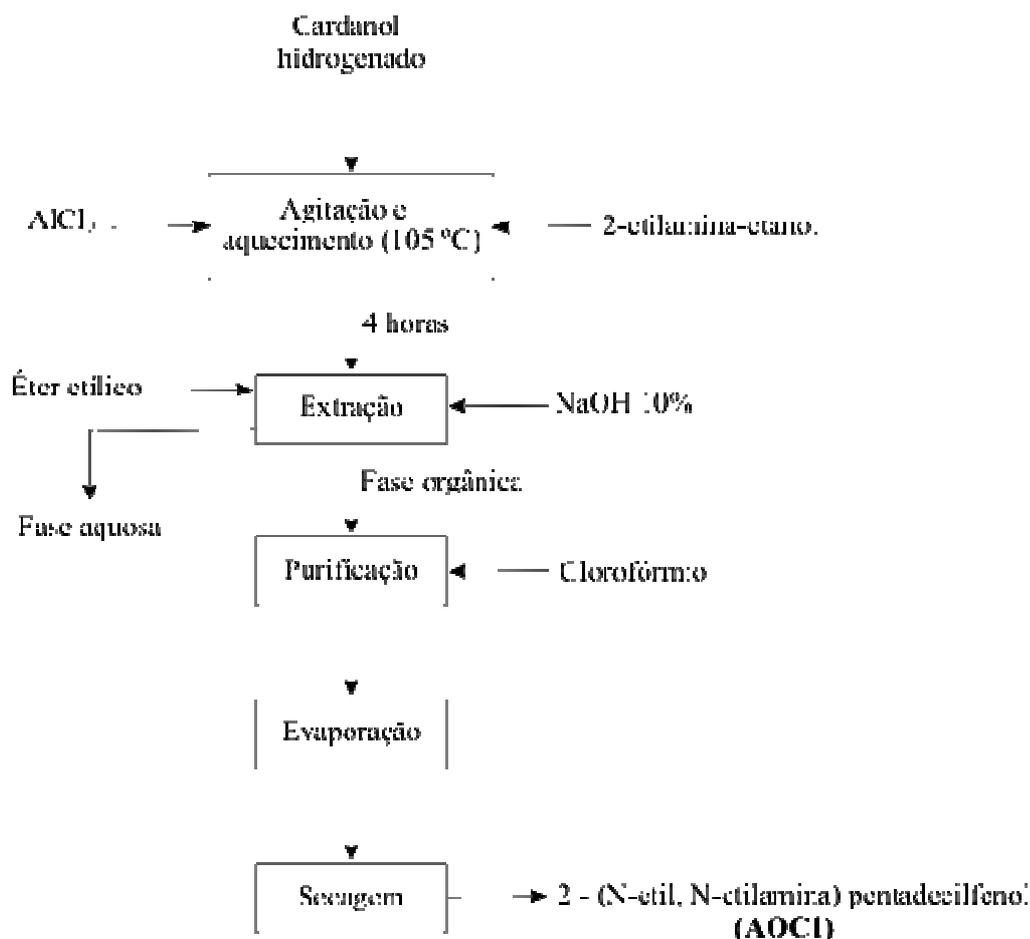


Figura 13 – Fluxograma de obtenção do 2-(N-etil,N-etilamina)pentadecilfenol.

3.2.Obtenção do Amino-β-naftol (AO3)

O antioxidante derivado do β-naftol, denominado de AO3 corresponde a uma amina aromática em que foi obtida através da adição de um grupo amina do composto naftaleno cujo processo envolveu duas etapas distintas: a nitração do anel aromático e posterior redução do grupo nitro a amina.

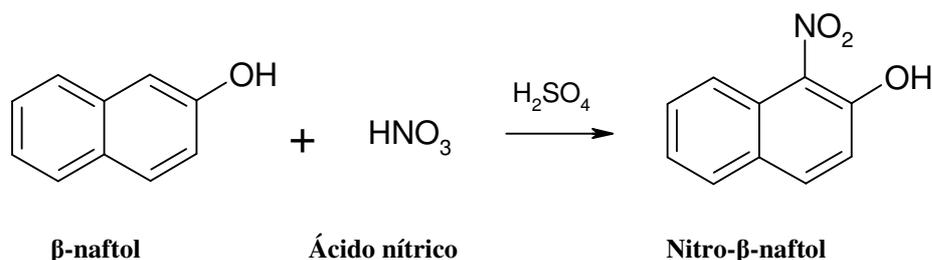


Figura 14 – Reação de nitração do β-naftol.

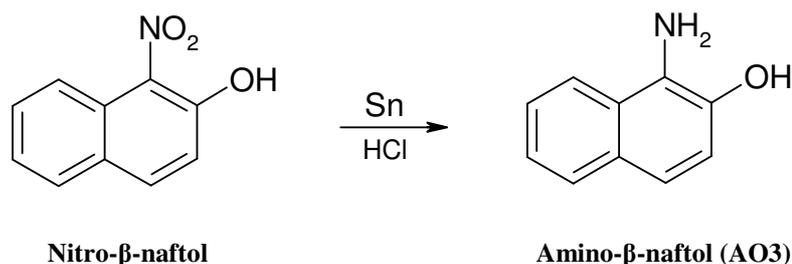


Figura 15 – Reação de redução do Nitro-β-nafto e obtenção do AO3.

Devido a elevada estabilidade dos compostos aromáticos exercida pelo efeito de ressonância, a sua nitração requer a utilização do ácido sulfúrico (H₂SO₄) como catalisador, que protona o ácido nítrico (HNO₃) provocando a perda de água do mesmo e gerar o íon nitrônio, um eletrófilo imprescindível no processo reacional. O sistema redutor utilizado para a obtenção da amina aromática foi o Sn/HCl. A metodologia utilizada encontra-se descrita a seguir.

PROCEDIMENTO:

- **Reação de nitração do β-naftol:**

Em um balão de fundo redondo de 250mL submetido a banho de gelo, colocou-se 0,226 moles de HNO₃ e em seguida adicionou-se lentamente (gota a gota) 0,166 moles de H₂SO₄ sob agitação. Após isso, a mistura foi submetida a aquecimento até 110°C durante trinta minutos.

Enquanto isso, em uma proporção de 1:2 em massa de β-naftol/volume de CHCl₃, dissolveu-se 0,174 moles de β-naftol no CHCl₃ com o auxílio de banho térmico e ultrasom. Em seguida, levou a solução de β-naftol ao banho de gelo e adicionou-se vagarosamente a mistura ácida feita inicialmente, sob constante agitação. Após isso, a mistura reacional foi submetida a aquecimento de 60°C durante quarenta e cinco minutos mantendo a agitação. Ao término deste tempo, cessou-se o aquecimento e agitação até a mistura esfriar e então adicionou-se 30 mL de éter etílico e 50 mL de água gelada, mantendo-a em repouso em banho de gelo.

Em seguida, a mistura foi levada a um funil de separação, onde foi deixado de um dia para o outro para a separação das fases. É interessante notar que, neste sistema, há uma inversão das fases em que a fase aquosa desprezível permanece na parte superior do funil.

Após separação das fases, a orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e filtrada em um funil comum utilizando algodão, obtendo o produto intermediário Nitro- β -naftol.

- **Reação de redução do Nitro- β -naftol e obtenção do AO3:**

Em um balão de fundo redondo de 500 mL, colocou-se o produto nitrado obtido na etapa anterior e adicionou-se estanho metálico (Sn) em uma proporção mássica de 1:2 de produto nitrado/Sn. Em seguida, acrescentou-se 10mL de HCl concentrado para cada grama de composto nitrado sob vigorosa agitação e banho de gelo em três porções: 30% do volume sob vinte minutos de agitação, 30% do volume sob vinte minutos de agitação e por fim os 40% restante do volume sob quinze minutos de agitação.

Após isso, a mistura foi submetida a aquecimento constante a 110°C durante quinze minutos. Após o término deste tempo, a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente e então, adicionou-se 40 mL de acetona e NaOH 30% até neutralizar a mistura e ocorrer a precipitação.

Este precipitado presente em solução foi filtrado em funil simples utilizando papel de filtro e deixado em ambiente aberto para sua secagem obtendo dessa forma um composto sólido na, forma de pó, apresentando coloração escura.

3.3.Obtenção do biodiesel

O biodiesel de soja produzido através da rota etílica foi preparado a uma razão mássica (1:2) de óleo de soja/álcool etílico. Este excesso de álcool no meio reacional é necessário para deslocar o equilíbrio da reação para a direita, favorecendo a formação do produto (biodiesel). O catalisador utilizado foi o NaOH a uma quantidade aproximada de 1% da massa de óleo esterificado.

PROCEDIMENTO:

Inicialmente, dissolveu-se o NaOH no álcool etílico através de vigorosa agitação à temperatura ambiente. Simultaneamente, em um reator com capacidade de 6L, adicionou-se o óleo e aqueceu-o até 65°C. Após isso, a solução alcoólica de NaOH foi vagarosamente

adicionada ao meio reacional. Essa mistura foi mantida durante 2 horas sob constante aquecimento e agitação mecânica para o processo de conversão dos triglicerídeos em ésteres etílicos.

Ao término da reação, pôde-se notar a formação da glicerina através de uma coloração avermelhada da mistura, diferente do que mostrava-se inicialmente. Nesta etapa, não é possível visualizar a separação de fases, uma vez que, tanto o biodiesel como a glicerina são solúveis em álcool etílico. Portanto, a mistura foi levada ao rota-vapor para recuperar o álcool em excesso e conseqüentemente promover a separação das fases.

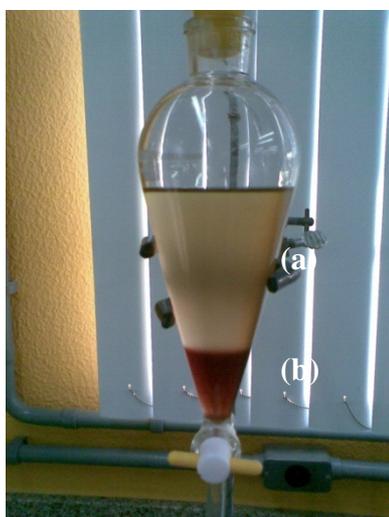


Figura 16 – Separação das fases: (a) biodiesel, (b) glicerina.

Após a total retirada do álcool, a mistura foi levada a um funil de decantação onde observou-se nitidamente duas fases, uma mais clara e menos densa composta de ésteres etílicos e outra mais escura e mais densa composta de glicerina. Em seguida, a glicerina foi recolhida e o biodiesel submetido a lavagens sucessivas com NaCl 10% a fim de eliminar traços de sabão e catalisador.



Figura 17 – Lavagem do biodiesel.

Por fim, para eliminar qualquer umidade e teor de álcool remanescente, o biodiesel foi levado à estufa, onde permaneceu por aproximadamente 1 hora a 100°C.

3.4. Caracterização físico-química do biodiesel

Foi utilizado neste trabalho um biodiesel comercial resultado de em uma mistura de óleos vegetais transesterificados. Devido a sua procedência desconhecida, o mesmo foi caracterizado pelas análises descritas a seguir, para garantir a qualidade do biodiesel e é pressuposto para se ter um produto adequado ao uso, segundo as especificações da Resolução N°7, de 19 de Março de 2008, determinadas pela ANP. Todos os procedimentos analíticos foram realizados em triplicata.

3.4.1. Densidade

As medidas de densidade foram realizadas no Tensiômetro Kruss (Modelo K100) através do método do anel, à temperatura ambiente. A medida baseia-se no fato que, devido à fluabilidade de um sólido em um líquido, o seu peso é menor em um líquido que no ar. A

massa do volume de líquido deslocado pela sonda de medição corresponde exatamente a diferença de peso.

3.4.2. Viscosidade

As medidas de viscosidade foram realizadas empregando uma ampla faixa de cisalhamento (0 à 500 s⁻¹). Tais medidas foram obtidas através do reômetro modular Haake Mars, de acordo com a norma ASTM D445, durante 10 minutos, à temperatura de 40°C,

3.4.3. Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a temperatura na qual um combustível libera vapor ou gás em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor. O equipamento utilizado para a realização deste ensaio foi o PM4 (Modelo 12/1660 – Petrotest).

PROCEDIMENTO:

Foi utilizado aproximadamente 70 mL da amostra, sendo esta adicionada a uma cuba de ensaio em constante aquecimento. Em intervalos de tempo constante, uma pequena chama-piloto é passada sobre a cuba com o intuito de observar a temperatura mínima na qual a chama é apagada. Essa temperatura é considerada como o ponto de fulgor da amostra analisada.

3.4.4. Índice de acidez

De acordo com Moretto e Fett (1989), o índice de acidez é a massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres presentes em um grama da amostra. Este índice revela o estado de conservação do biodiesel, uma vez que com o tempo pode ocorrer o fenômeno da hidrólise e conseqüente aparecimento de ácidos graxos livres.

PROCEDIMENTO:

Em um erlenmeyer de 125 mL, colocou-se 2 gramas da amostra. Em seguida adicionou-se 25 mL de solução neutra de éter etílico + álcool etílico (2 + 1) e duas gotas de fenolftaleína (indicador). A mistura foi titulada com NaOH 0,1N até o surgimento da coloração rósea.

Realizou-se também, uma prova em branco, colocando todos os reativos exceto a amostra.

Cálculo do I.A.:

$$I.A. = \frac{V \cdot F \cdot 5,61}{m}$$

Onde:

V = volume de NaOH gasto na titulação, em mL;

F = concentração da solução – padrão de NaOH, em mol/L

m = massa da amostra, em gramas.

3.4.5. Índice de iodo

O índice de iodo de um óleo ou gordura representa a massa de iodo, expressa em gramas, que se adicionam a 100 gramas do óleo ou gordura considerados. Esta análise indica o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo ou gordura, considerando que o iodo reage com as duplas ligações.

Para a determinação do índice de iodo no presente trabalho foi utilizado o método de Wijs, como descrito a seguir.

PROCEDIMENTO:

Em um erlenmeyer de 500 mL foram colocados 0,25 g da amostra e 10 mL de tetracloreto de carbono. Em seguida, com o auxílio de uma pipeta, adicionou-se 25 mL de solução de Wijs. Agitou-se com rotação cuidadosa e deixou-se em repouso por 30 minutos ao abrigo da luz e a temperatura de ± 25 °C. Depois foram adicionados 10 mL da solução de

iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água recentemente fervida e resfriada. Essa mistura foi titulada com solução – padrão de tiosulfato de sódio 0,1N até uma fraca coloração amarela. Adicionou-se de 1 a 2 mL de solução indicador de amido e em seguida continuou a titulação até a coloração azul desaparecer.

Realizou-se também, uma prova em branco, colocando todos os reativos exceto a amostra.

Cálculo do I.I.:

$$I.I. = \frac{(B - A)F \cdot 1,27}{m}$$

Onde:

A = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N gasto na titulação da amostra, em mL;

B = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N gasto na titulação do branco, em mL;

F = concentração da solução – padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, em mol/L

m = massa da amostra, em gramas.

3.4.6. Índice de peróxido

É a medida do conteúdo de oxigênio reativo em termos de miliequivalentes de oxigênio por 1000 g de amostra. O método determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio. Estas substâncias são consideradas como sendo peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação de gorduras (MORETTE e FETT, 1989).

PROCEDIMENTO:

Em um erlenmeyer de 250 mL colocou-se 5,00 g de amostra. Em seguida foi adicionada uma mistura de ácido acético e clorofórmio (3 + 2) sob agitação até completa dissolução da amostra. Depois adicionou-se exatamente 0,5 mL de solução saturada de KI e aguardou-se por um minuto com agitação ocasional. Após isso, acrescentou-se 30 mL de água destilada e titulou-se a mistura com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N até levemente alaranjado. Neste

momento, foram colocados aproximadamente 0,5 mL de solução de amido e tornou-se a titular a mistura até o desaparecimento da coloração azul. Em paralelo, foi conduzido um ensaio em branco.

Cálculo do I.P.:

$$I.P. = \frac{(A - B)F \cdot 1000}{m}$$

Onde:

A = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N gasto na titulação da amostra, em mL;

B = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N gasto na titulação do branco, em mL;

F = concentração da solução – padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, em mol/L

m = massa da amostra, em gramas.

3.4.7. Índice de éster

Segundo Moretto e Fett (1989), o índice de éster é o número de miligramas de KOH requeridos na saponificação do óleo neutro, contido em um grama de amostra, excluindo o requerido para neutralizar os ácidos graxos livres. Para isso, é necessário conhecer o índice de saponificação e de acidez da amostra.

PROCEDIMENTO:

Para obter o índice de éster da amostra, foi realizado o ensaio de índice de saponificação da seguinte forma: pesou-se em um erlenmeyer de 125 mL, 2 gramas da amostra e em seguida foram adicionados 20 mL de solução alcoólica de KOH a 4%. Adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e aqueceu-o até ebulição branda, durante 30 minutos. Após isso, a mistura foi resfriada e acrescentado o indicador fenolftaleína para posterior titulação com HCl 0,5N até o desaparecimento da coloração rósea.

Foi realizada em paralelo a prova em branco, colocando todos os reativos com exceção da amostra.

Cálculo do I.S.:

$$I.S. = \frac{(V_b - V_a) \cdot F \cdot 56,1}{m}$$

Onde:

V_a = volume de HCl 0,5N gasto na titulação da amostra, em mL;

V_b = volume de HCl 0,5N gasto na titulação do branco, em mL;

F = concentração da solução – padrão de HCl, em mol/L

m = massa da amostra, em gramas.

Após a determinação do índice de saponificação como descrito e tendo conhecimento do índice de acidez, determinado anteriormente, é possível obter o índice de éster da amostra pela seguinte equação:

$$I.E. = I.S. - I.A.$$

3.4.8. Corrosão

O ensaio de corrosão da lâmina de cobre foi desenvolvido para avaliar o grau relativo de corrosividade do biodiesel adquirido. Para isso foi utilizado o equipamento de corrosividade (Modelo K39395 – Kaehler), através do método da lâmina de cobre.

PROCEDIMENTO:

Uma lâmina de cobre polida é imersa em 30 mL de amostra e submetida ao aquecimento durante 3 horas a 50 °C. No final deste período, a lâmina de cobre é removida, lavada e comparada com as lâminas do conjunto Padrão ASTM D 130, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Classificação de lâminas de cobre quanto aos padrões de corrosão (ASTM D 130).

CLASSIFICAÇÃO	DESIGNAÇÃO	DESCRIÇÃO
Lâmina recém-polida		
1	Levemente manchada	1A – Alaranjado claro, quase igual ao da lâmina recém-polida 2A – Vermelho claro 2B – Lilás 2C – Multicolor, com azul-lilás ou prata ou ambos, com fundo vermelho claro 2D – Prateado 2E – Bronze ou amarelo-ouro
2	Moderadamente manchada	
3	Fortemente manchada	3A – Nuances avermelhadas em bronze 3B – Multicolor, com vermelho e verde, porém sem nenhum cinzento
4	Corrosão	4A – Preto transparente, cinza escuro ou castanho, com um escasso verde-pavão 4B – Grafite ou negro fosco 4C – Preto ou negro brilhante

3.5. Caracterização espectroscópica dos compostos utilizados

Algumas das substâncias orgânicas (cardanol hidrogenado, AOC1, β -naftol, AO3 e biodiesel) antes de serem utilizadas neste trabalho, foram submetidas a análise em espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), a fim de caracterizá-las identificando seus principais grupos funcionais. Os espectros (4000 a 500 cm^{-1}) foram obtidos em um espectrofotômetro FTS 3000MX Excalibur Digilab com Transformada de Fourier (resolução 8 cm^{-1} e 20 scans), utilizando como suporte a pastilha de KBr.

3.6. Estudo da avaliação antioxidante dos novos derivados aplicados no biodiesel

Fatores como calor, luz e a presença de metais provocam a oxidação do biodiesel, o que pode causar danos aos motores e sistemas de injeção dos veículos. Para evitar a sua decomposição, são utilizados antioxidantes que em geral variam de 200 a 500 ppm em sua dosagem no biodiesel.

Neste trabalho foram analisadas nove amostras de biodiesel aditivadas em diferentes composições de antioxidantes:

- AMOSTRA 1: Biodiesel puro;
- AMOSTRA 2: Biodiesel + AOC1 (200 ppm);
- AMOSTRA 3: Biodiesel + AOC1 (600 ppm);
- AMOSTRA 4: Biodiesel + AOC1 (1200 ppm);
- AMOSTRA 5: Biodiesel + cardanol hidrogenado (1200 ppm).
- AMOSTRA 6: Biodiesel + AO3 (200 ppm);
- AMOSTRA 7: Biodiesel + AO3 (600 ppm);
- AMOSTRA 8: Biodiesel + AO3 (1200 ppm);
- AMOSTRA 9: Biodiesel + β -naftol (1200 ppm).

Tais composições foram selecionadas com o intuito de avaliar a concentração ideal de aditivo capaz de desempenhar a atividade antioxidante no biodiesel com melhor eficiência, bem como comparar a eficácia do AOC1 com seu material de partida (cardanol hidrogenado), cuja ação antioxidante é confirmada em diversos trabalhos científicos, e do AO3 com o β -naftol, cuja estrutura se assemelha aos antioxidantes comerciais.

O sistema experimental constou de balões de fundo redondo aquecidos concomitantemente em banho de óleo e acoplados à um condensador, de modo a prevenir qualquer evaporação de produtos da oxidação.

As amostras foram submetidas à degradação oxidativa através de aquecimento constante, com temperatura média de 110 °C, em intervalos de 10 horas por dia durante uma semana. Ao longo deste período, foram retiradas alíquotas de aproximadamente 20 mL das amostras e avaliadas quanto ao grau de oxidação através das análises de viscosidade, índice de acidez e índice de peróxido, como descritos anteriormente. Essa técnica não está firmemente estabelecida como um ensaio padrão de oxidação. No entanto, quanto menor o índice de acidez e peróxido, mantendo-se constante a viscosidade do biodiesel, presume-se que melhor seja a sua estabilidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização do derivado AOC1

Através dos espectros de absorção na região de infravermelho do cardanol hidrogenado e do seu derivado, AOC1, é possível observar a conversão na reação de alquilação descrita no item anterior.

As figuras 12 e 13 apresentam os espectros de infravermelho do cardanol hidrogenado e seu derivado AOC1, respectivamente.

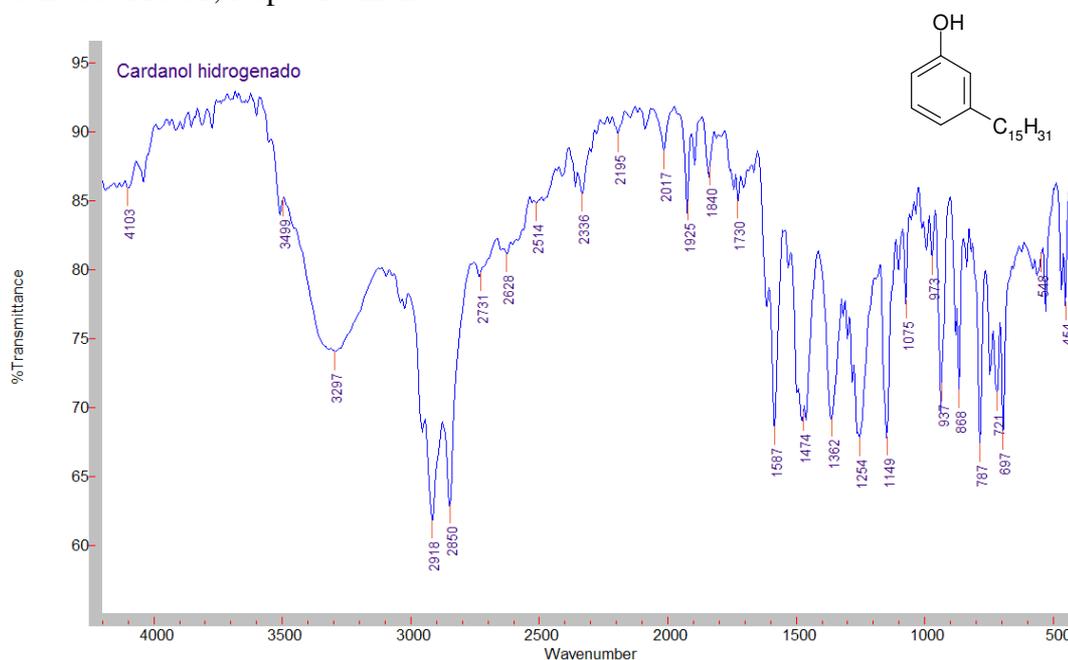


Figura 18 – Espectro na região do Infravermelho do cardanol hidrogenado.

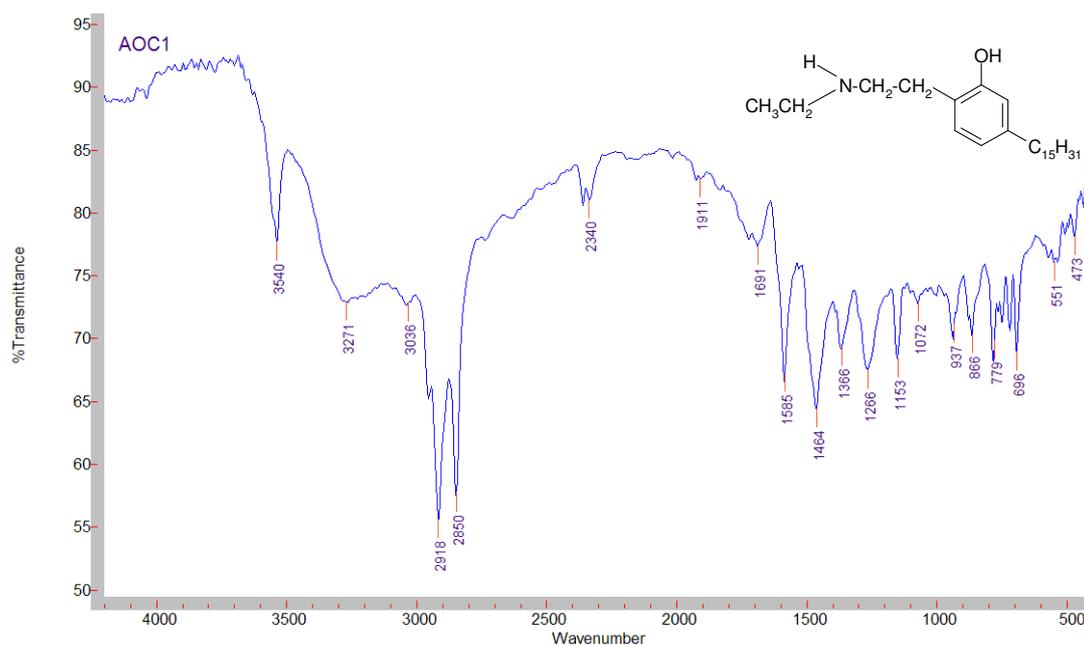


Figura 19 – Espectro na região do Infravermelho de 6-(N-etil, N-etilamina) pentadecilfenol (AOC1).

O espectro do cardanol hidrogenado mostrou bandas de absorção características de hidroxila e grupos C=C de anel aromático presentes neste composto (Tabela 3).

Tabela 3. Identificação dos grupos funcionais do cardanol hidrogenado.

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
3297	Estiramento O – H (banda larga) em ligação hidrogênio intermolecular
2918, 2850	Estiramento CH, CH ₂ e CH ₃
1730, 1587, 1474	Estiramento C=C de aromático

Na Tabela 4 encontram-se correlacionadas as absorções observadas no espectro de IV (Figura 13) do derivado AOC1. A comparação feita entre os dois espectros mostrou diferença significativa na absorção do grupo hidroxila, que no cardanol hidrogenado surge como uma banda larga e muito intensa em 3297 cm⁻¹ e para AOC1 em 3271 cm⁻¹ (diminuição da frequência de absorção). Além disso, nota-se no espectro do AOC1 a presença de uma banda

de absorção significativa do grupo amina em 3540 cm^{-1} , banda esta que não se encontra no cardanol hidrogenado.

Tabela 4. Identificação dos grupos funcionais de AOC1.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3540	Estiramento N – H livre em aminas
3271	Estiramento O – H (banda larga) em ligação hidrogênio intermolecular
2918, 2850	Estiramento CH, CH ₂ e CH ₃
1691, 1585, 1464	Estiramento C=C de aromático

4.2. Caracterização do derivado AO3

O AO3, assim como o AOC1, também foi caracterizado a partir de seu espectro de absorção na região de infravermelho em comparação com o de seu material de partida, o β -naftol. Nas figuras abaixo, podemos observar facilmente a conversão do β -naftol em seu derivado conforme a reação de alquilação descrita acima.

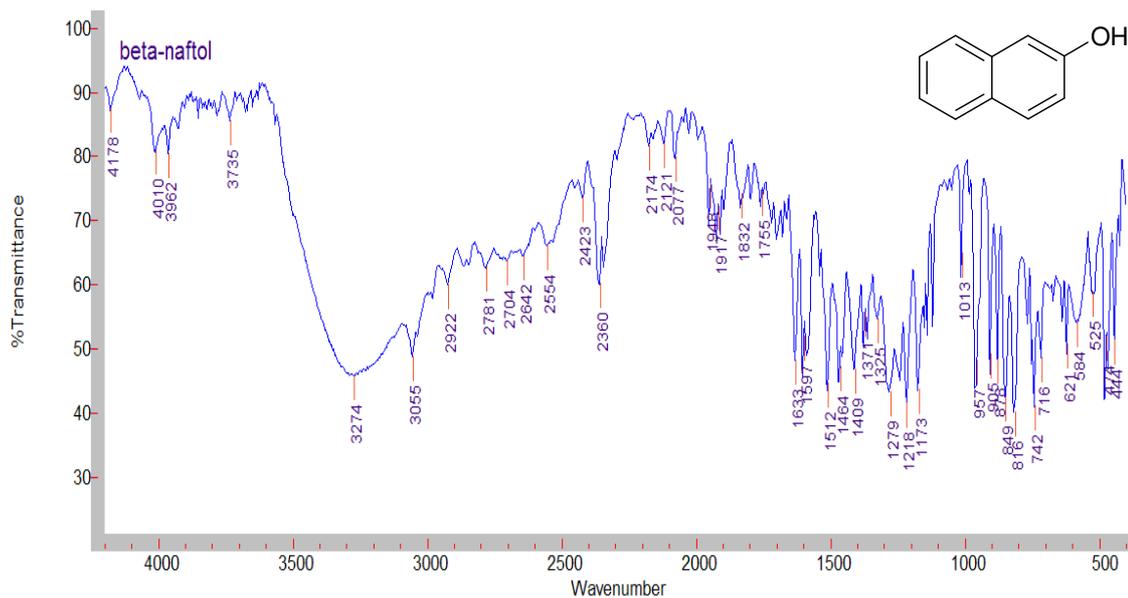


Figura 20 - Espectro na região do Infravermelho do β -naftol.

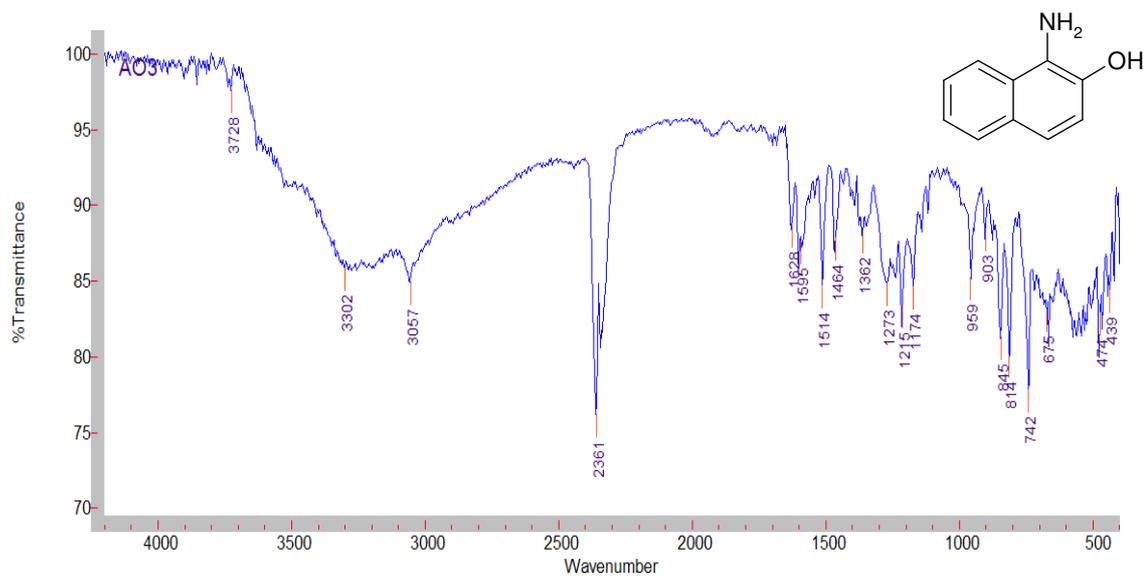


Figura 21 - Espectro na região do Infravermelho do Amino- β -naftol (AO3).

O espectro do β -naftol na região do IV, mostrou caracteristicamente, intensas bandas de absorção de hidroxila e C=C de anel aromático.

Tabela 5. Identificação dos grupos funcionais do β -naftol.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3274	Estiramento O – H (banda larga) em ligação hidrogênio intermolecular
3055	Estiramento C – H de aromático
1633, 1597, 1512, 1464	Estiramento C=C de aromático

Apesar dos dois compostos apresentarem grupos funcionais iguais, apresentando picos característicos nas mesmas regiões de absorção, apresentaram espectros com diferenças significativas entre si referentes a largura e intensidade das bandas de absorção. No caso do grupo amina presente no AO3, por encontrar-se na mesma região de absorção do grupo hidroxila, pode estar conjugado ao mesmo.

Tabela 6. Identificação dos grupos funcionais do AO3.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3302	Estiramento O – H (banda larga) em ligação hidrogênio intermolecular
3057	Estiramento C – H de aromático
1628, 1595, 1514, 1464	Estiramento C=C de aromático

Comparando os espectros obtidos dos antioxidantes sintetizados neste trabalho com a literatura, pode-se concluir a certeza da obtenção dos mesmos com clareza e segurança, com bons índices de rendimento.

4.3. Caracterização do biodiesel

Em função da importância do biodiesel, o estabelecimento de padrões de sua qualidade constitui um fator primordial para sua adoção ser bem sucedida. Devido a isso,

algumas das propriedades físico-químicas do biodiesel foram determinadas, como visto na Tabela 7, para garantir que o mesmo se encontra em bom estado de conservação.

Tabela 7. Comparação entre a especificação da ANP e os resultados analíticos obtidos empiricamente do biodiesel obtido.

PROPRIEDADE	RESOLUÇÃO Nº7 ANP	BIODIESEL
Massa específica a 20° C (kg/m ³)	850-900	879
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	3,0-6,0	5,0
Ponto de fulgor (°C)	≥100	136
Teor de éster (% massa)	≥ 96,5	183,63
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C	≤ 1	2
Índice de acidez, máx. (mg KOH/g)	≤ 0,50	0,053
Índice de peróxido	-	65,71

De acordo com a Tabela 7, pode-se observar que a maioria das propriedades físico-químicas do biodiesel sintetizado apresentou-se dentro dos padrões aceitos pela ANP. O ponto de fulgor indicou que o biodiesel pode ser utilizado com segurança técnica, visto que apresentou uma temperatura mínima de inflamabilidade superior a 100°C. O teor de éster apresentou bom resultado, comprovando a natureza química do combustível, uma vez que o biodiesel é constituído de uma mistura de ésteres de ácidos graxos. A massa específica assim como o índice de acidez mostraram ótimos resultados, dentro do esperado. Todavia, no ensaio de corrosividade ao cobre foi observado corrosão acima do desejado; isto pode ser devido a presença de água ou impurezas presente no biodiesel, não removidos com eficiência durante as etapas de lavagem e secagem na obtenção do mesmo.

Além dos ensaios físico-químicos, o biodiesel foi submetido à análise em espectroscopia de IV (Figura 22), no qual foram identificados seus principais grupos funcionais. A intensa absorção em 1736 cm⁻¹ expressa a presença de carbonila de ésteres de ácidos carboxílicos e em 2926 e 2855 cm⁻¹ indica ligações CH₂ e CH₃.

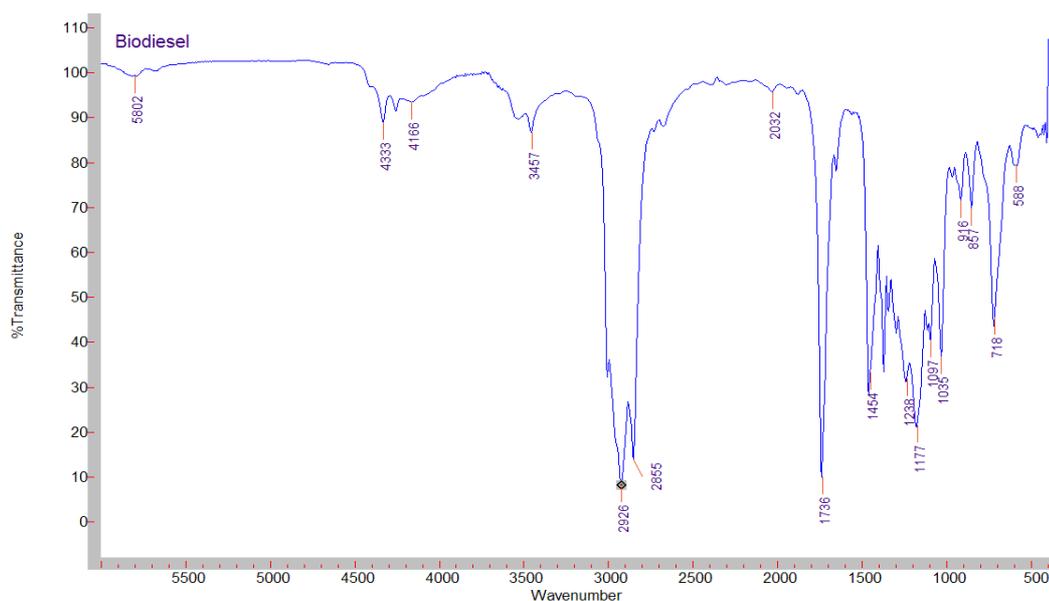


Figura 22 – Espectro na região do Infravermelho biodiesel.

4.4. Avaliação antioxidante dos compostos sintetizados quando aplicados no biodiesel

O biodiesel, depois de sintetizado e especificado, foi aditivado em diferentes concentrações com os antioxidantes em estudo e submetido a aquecimento constante durante cinco dias. Para avaliar o grau de oxidação dessas amostras, foram retiradas periodicamente alíquotas de cada uma das amostras e avaliado o seu grau de oxidação através de ensaios de viscosidade, índice de acidez, índice de peróxido e espectroscopia na região do infravermelho, compondo os resultados apresentados a seguir.

4.4.1. Viscosidade

A Figura 23 mostra os resultados obtidos no ensaio de viscosidade, comparando-se as nove amostras preparadas. Constata-se ao final deste ensaio, a superioridade do AOC1 com relação ao AO3, ao registrar melhores valores de viscosidade ao longo do aquecimento. Esse resultado é confirmado através dos menores índices de aumento dessa propriedade ao longo do tempo, decorrente da menor degradação oxidativa de tais amostras, uma vez que, quanto

mais oxidado o biodiesel, maior é o teor de gomas insolúveis e sedimentos acarretando um aumento em sua viscosidade.

Entre as amostras aditivadas com AOC1, aquela que respondeu melhor a este ensaio foi a 600ppm, mantendo por mais tempo (40horas) a viscosidade do biodiesel dentro dos padrões. Entretanto, logo em seguida apresentou altas viscosidades, ultrapassando a ordem de $9 \text{ mm}^2/\text{s}$ ao final das análises.

A viscosidade da amostra aditivada com cardanol hidrogenado apresentou boa estabilidade durante o aquecimento, entretanto a valores superiores ao estabelecido por norma, como citado acima.

Das amostras aditivadas com AO3, o melhor desempenho foi apresentado a 1200ppm. As amostras a 200ppm e 600ppm rapidamente tiveram a viscosidade elevada a valores além do permitido pela norma.

O β -naftol foi quem apresentou o melhor resultado das nove amostras, apresentando os menores valores de viscosidade desde o início das análises até o final.

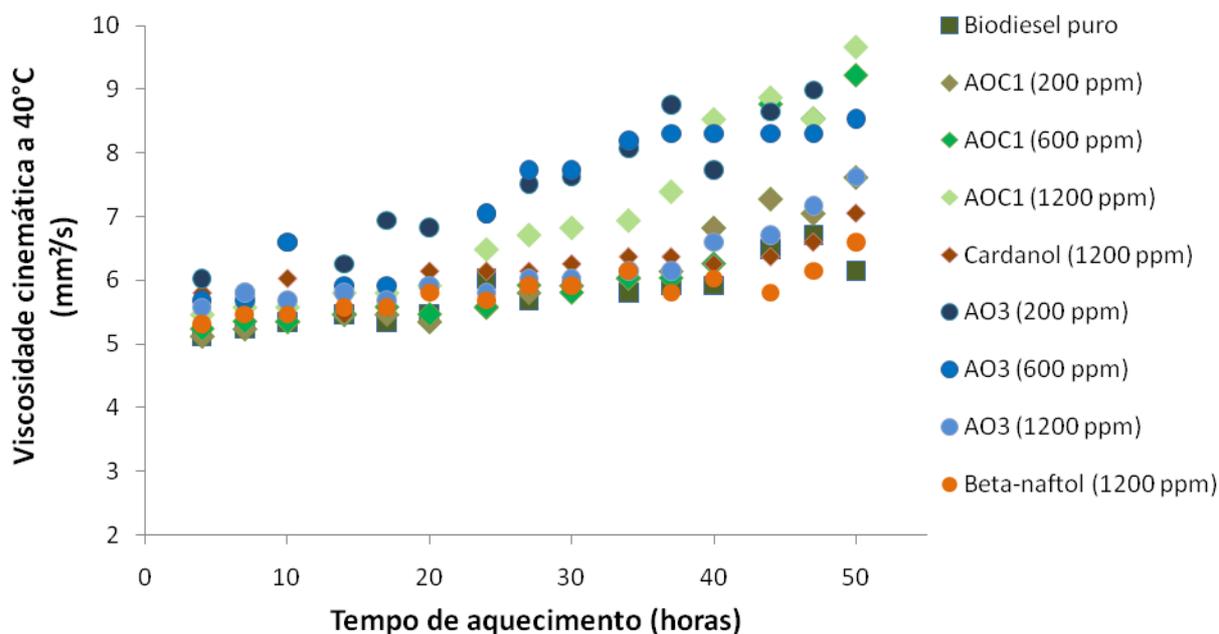


Figura 23 – Análise de viscosidade das amostras aquecidas.

4.4.2. Índice de acidez

Na Figura 24, é possível observar inicialmente uma redução do índice de acidez das amostras de biodiesel contendo cardanol hidrogenado e β -naftol. Isso confirma a atividade antioxidante de compostos fenólicos em combustíveis, como relatado anteriormente. Entretanto, após 24 horas as amostras aditivadas apresentaram rapidamente tendência a oxidação, tornando-as tanto quanto ou mais oxidadas que o biodiesel puro.

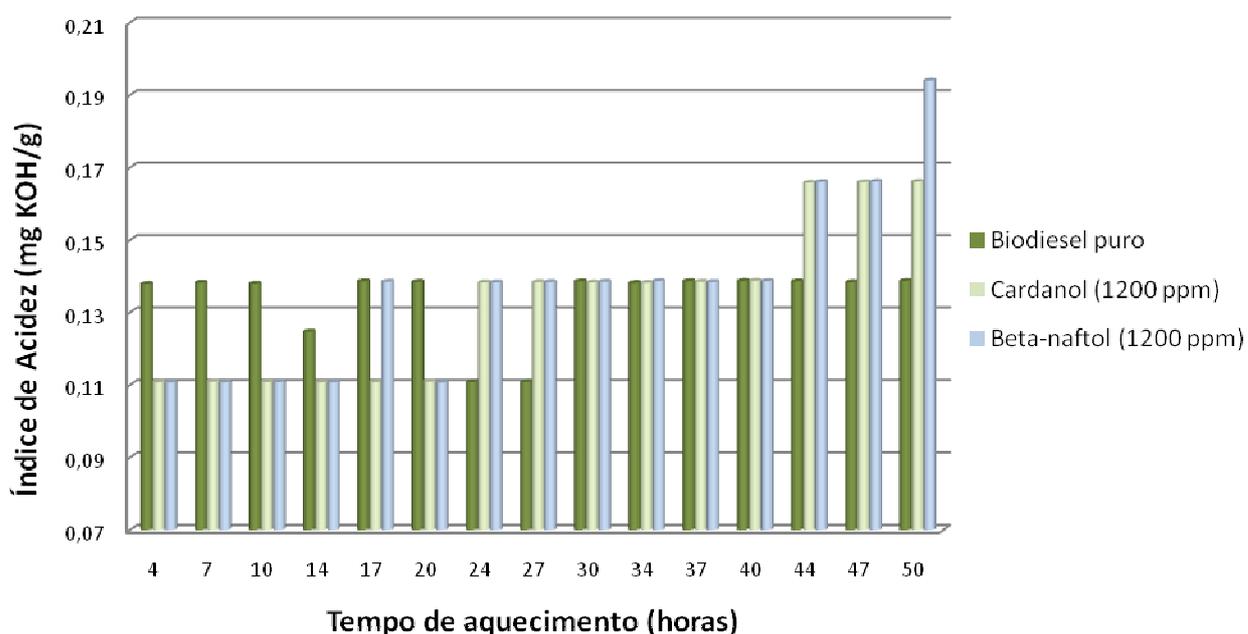


Figura 24 – Índice de acidez das amostras aditivadas com os materiais de partida.

Comparando os novos antioxidantes com seu respectivo material de partida, segundo as figuras 25 e 26, foi possível observar que:

- Na maior parte do tempo, as amostras aditivadas com os novos antioxidantes apresentaram índice de acidez menor que as aditivadas com seu material de partida.
- De acordo com a Figura 25, a amostra aditivada com AOC1 a 1200 ppm foi quem apresentou inicialmente melhor eficiência na redução do índice de acidez do biodiesel, entretanto, rapidamente a amostra sofreu oxidação elevando o

índice a valores superiores ao cardanol hidrogenado e ao biodiesel puro após 34h de aquecimento.

- As amostras aditivas com AOC1 a 200ppm e 600ppm apresentaram resultados promissores, pois mantiveram o índice de acidez do biodiesel a valores mínimos por até 40 horas e 44 horas, respectivamente.
- As amostras aditivadas com AOC1 permaneceram com seu índice de acidez baixo por mais tempo que as aditivadas com AO3. De 27 horas de aquecimento em diante, as amostras com AO3 apresentaram índice de acidez muito superiores que as amostras com AOC1.
- A amostra aditivada com AO3 à 600 ppm manteve por mais tempo o índice de acidez reduzindo, até 34 horas de aquecimento.
- Com 50h de aquecimento, todas as amostras apresentam índice de acidez superior ao biodiesel puro.

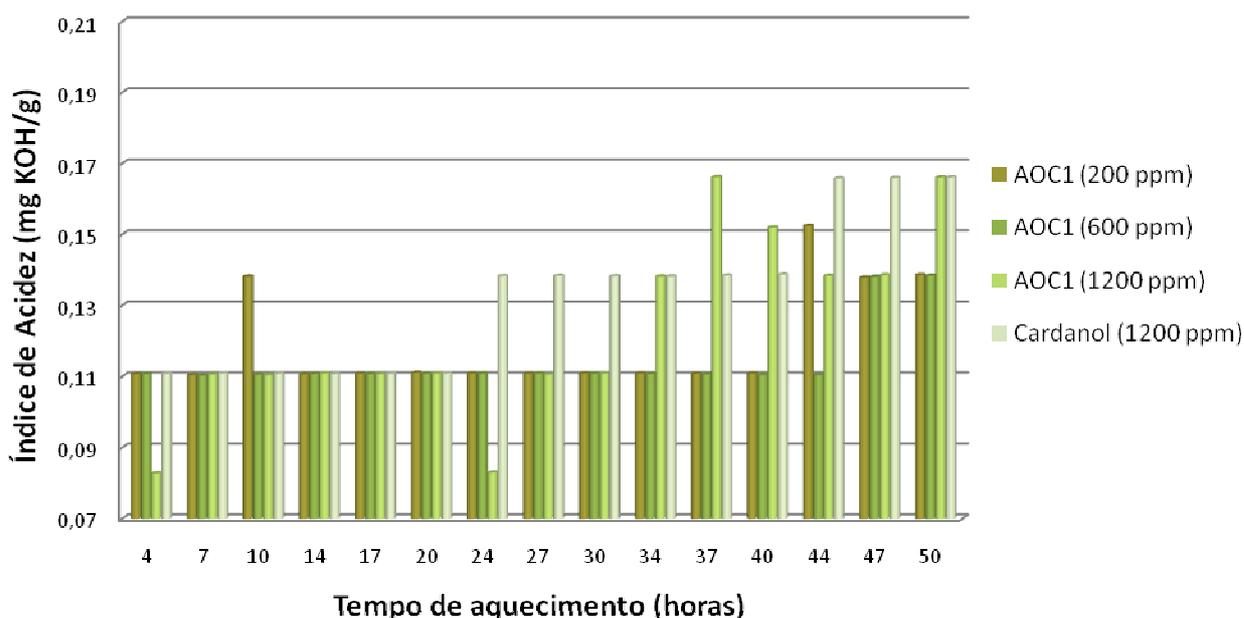


Figura 25 – Índice de acidez das amostras aditivadas com AOC1.

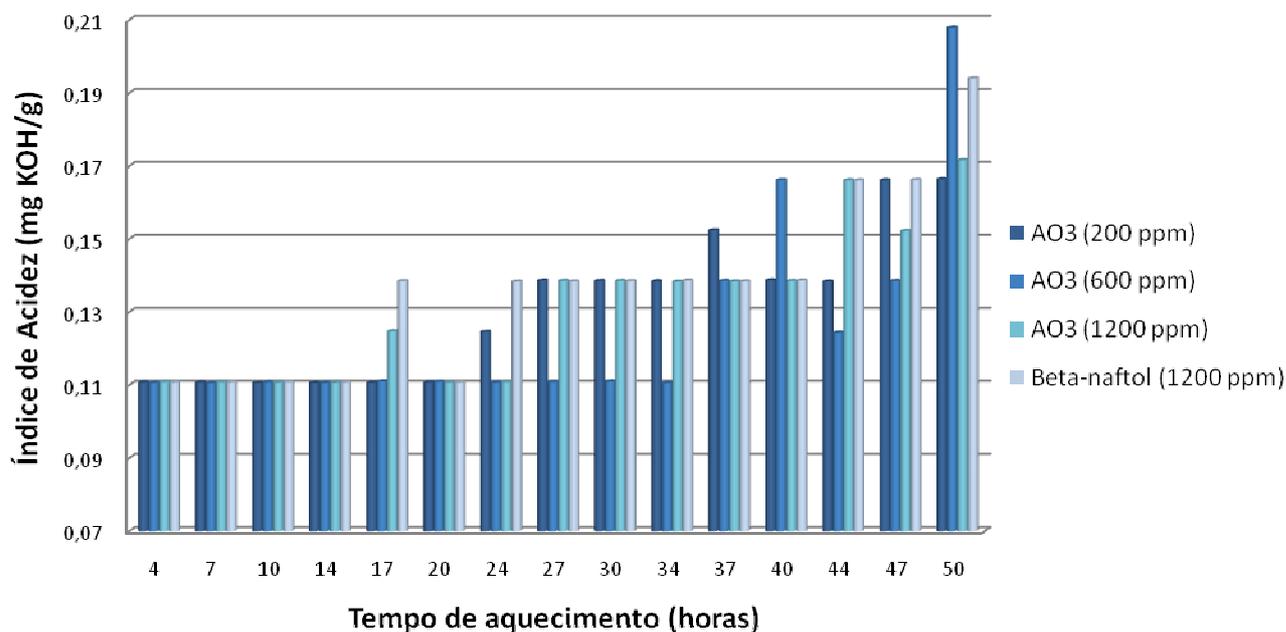


Figura 26 – Índice de acidez das amostras aditivadas com AO3.

Foram realizadas algumas análises preliminares de índice de peróxido. Mas devido ao grande tempo despendido na síntese e caracterização dos antioxidantes, além de dificuldades encontradas durante a caracterização do biodiesel adquirido, levando à alternativa de sua síntese, não houve tempo suficiente para a obtenção de resultados concretos deste ensaio. Por isso a ausência dos mesmos neste trabalho.

5. CONCLUSÕES

- A metodologia empregada na síntese dos compostos derivados do cardanol e β -naftol se mostrou eficaz, apresentando rendimentos acima de 75% e 70%, respectivamente.
- A reação de transesterificação do óleo de soja por rota etílica apresentou boa eficiência na obtenção do biodiesel, resultando em um combustível adequado para o uso devido a maioria das suas propriedades físico-químicas mostrarem-se dentro das especificações determinadas pela ANP.
- É esperado que haja um aumento da viscosidade durante o aquecimento, decorrente do processo de degradação oxidativa. Entretanto, as amostras aditivadas com AO3 apresentaram viscosidades muito elevadas, superiores ao biodiesel puro e amostras aditivadas com AOC1.
- Dentre as amostras contendo os novos antioxidantes, a amostra 3 (AOC1 a 600ppm) apresentou o melhor resultado de acordo com o ensaio de viscosidade, apresentando melhores índices de viscosidade comparados ao biodiesel puro e demais amostras.
- Os derivados sintetizados apresentaram bom desempenho antioxidante quando aplicados ao biodiesel, reduzindo o seu índice de acidez em até 21% do valor inicial.
- Diante da degradação oxidativa, o AOC1 à 600ppm apresentou resultado promissor, mantendo o índice de acidez estável por mais tempo e a um menor valor diante de outras concentrações testadas.

- Dentre as amostras aditivadas com o derivado do β -naftol, 600ppm foi a concentração de AO3 que manteve o biodiesel a um baixo nível de acidez por mais tempo. As demais, sofreram oxidação mais rápido.
- De acordo com os resultados apresentados das análises de viscosidade e índice de acidez, o AOC1 a 600ppm apresentou melhor eficiência antioxidante dentre as composições e antioxidantes sintetizados.
- Todos os compostos antioxidantes citados no decorrer deste estudo apresentam estrutura molecular do tipo fenólica. Esta disposição estrutural favorece a doação de átomos de hidrogênios, devido o efeito de ressonância passível em compostos com esta estrutura molecular, mais rapidamente que compostos de cadeias lineares.
- Análises posteriores de índice de peróxido e Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) seriam imprescindíveis para uma melhor exatidão e concretização das conclusões obtidas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGAR, S. O.; MARTOS, N. R.; DIAZ, A. M. A continuous flow system combined with a sensing fluorimetric transducer for the determination of β -naphthol. *Microchemical Journal*, v. 73, p.279-285, 2002.

AGAR, S. O.; MARTOS, N. R.; DIAZ, A. M. A flow-through fluorimetric sensing device for determination of α - and β -naphthol mixtures using a partial least-squares multivariate calibration approach. *Talanta*, v. 60, p.313-323, 2003.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos: teoria e prática**. 2.ed. Viçosa: UFV, 1999. 416p

ANP – Agência Nacional de Petróleo, disponível em www.anp.gov.br, acessado em 16.10.2008.

BIODIESELBR.COM disponível em <http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm> acessado em 06.07.2008

CASTRO NETO, M.; disponível em <http://arquivosbrasilbio.blogspot.com/2007/02/porque-o-oleo-vegetal-in-natura-uma-m.html> acessado em 19.07.2008

DANTAS, M. S. G.; Obtenção de novos derivados de β -naftol e cardanol hidrogenado e avaliação dos seus efeitos antioxidativos em gasolina automotiva. Tese de doutorado, UFRN. Natal:DEQ/PPGEQ, 2005.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A., Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. *Sci. agric.*, v.62, n.3, p.291-295, 2005

FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61 (10): 1638 – 1643, 1984.

FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H.; *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92 (5):405-416, 2001.

HELLÍN, L.C.; CLAUSELL, M. P.R. *Incidencia de la Fritura en La Composición de la Fracción Lipídica de diversos aperitivos de consumo generalizado en nuestro País*. **Anal. Bromatol.**, v.36, n.1, p.5 – 31, 1984.

KNOTHE, G. H. 2007. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*. 88:677-699.

KUMAR, P.P.; Paramashivappa, P.J.; Vithayathil, P.J., Subra Rao, P.V.; Srinivasa Rao A. (2002) Process for isolation of Cardanol from Techinal Cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid. *J. Agric. Food Chem.* 50, 4705-4708, 2002.

MAZZETTO, S. E.; *Síntese, Caracterização-Química Fina – E desenvolvimento de novos materiais a partir do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), Uma Fonte Natural e Renovável*; Itália; 2003.

MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*. São Paulo: Varela, 1998. 150p.

PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: Unigráfica – Gráfica e Editora, Fortaleza, 2003

PORTAL DO BIODIESEL; disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/> acessado em 19.07.2008

RAMOS, L. P.; COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F., Produção de biodiesel alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras, **Química Nova**, 23, pág.531-537, 2000.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, v.4, p.227-242, 1993.

SILVA, M. C. D.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES, JR. V. J.; SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G., Avaliação do Efeito Antioxidante do Líquido da Castanha de Caju (LCC) em Óleo e Biodiesel de Mamona, v.1, p. 192-195, 2006.

SOLOMONS, T. W.; *Química orgânica 2*, 7 ed. LTC Rio de Janeiro, 2002.

STOURNAS, S.; LOIS, E.; SERDARI, A. Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel. *J. AM. Oil Chem. Soc.* V.72, n.4, p.436-437, 1995.

UNDELAND, I., 1995. Oxidation in fatty fish during processing and storage – A literature review. Department of Food Science, Chalmers University of Technology and SIK, The Swedish Institute for Food Research. 188 p.

XIE, W., HUANG, X., LI, H.; *Bioresource Technology*, 98:936-939, 2007

ANEXO:
RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ESTAGIO SUPERVISIONADO – DEQ0537

Ítalla Medeiros Bezerra

RELATÓRIO DE ESTAGIO SUPERVISIONADO:
Distribuição de gás natural no território baiano

Natal – RN

2009

Ítalla Medeiros Bezerra

**RELATÓRIO DE ESTAGIO SUPERVISIONADO:
Distribuição de gás natural no território baiano**

Relatório de estágio supervisionado apresentado ao Departamento de Engenharia Química – DEQ da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, como requisito parcial para obtenção do título de graduada em Engenharia Química.

Orientador: Jackson Araújo de Oliveira

Supervisor: Luiz Carlos Nogueira da Silva

Natal – RN

2009

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ...

Primeiramente a Deus, por tornar tudo possível e me abençoar diariamente com a dádiva da vida.

Aos meus pais, Francisco Neto Bezerra e Maria Dolorosa de Medeiros Bezerra, e minhas imãs Ingrid Medeiros Bezerra e Isabelle Medeiros Bezerra, por terem acreditado no meu ideal e hoje presenciarem a conquista do mesmo. A eles dedico profundo amor.

Ao meu amado namorado Gildson Bastos Félix, que sempre me estimula a crescer científica, ética, profissional e pessoalmente e esteve comigo ao longo da graduação me apoiando e ajudando em momentos tão importantes e necessários, principalmente enquanto estive longe da família em busca do meu ideal. Te amo muito!!!!

A todos do PRH-ANP 14, pelo apoio e dedicação, em especial ao Prof. Romualdo Vidal, que me possibilitou este estágio.

A todo o corpo docente do DEQ, pela dedicação em compartilhar conhecimentos para minha formação. À Profa. Dr. Tereza Neuma de Castro Dantas e ao Prof. Dr. Valter José Fernandes Junior, por toda a orientação na minha iniciação científica, que contribuiu significativamente tanto para minha formação ética quanto profissional.

Ao Prof. Dr. Jackson Araújo de Oliveira, por aceitar a orientação deste trabalho e conduzir seu desenvolvimento com muita sabedoria.

À Bakiagás, por me aceitar de portas abertas, permitindo-me vivenciar na prática os conhecimentos adquiridos durante a graduação, especialmente ao Eng. Luiz Carlos Nogueira da Silva, responsável pela supervisão do meu estágio, executada com grande competência, e aos Engenheiros Elismar, Cristiano, Fábio e Eduardo, pelo apoio e atenção dedicados, além dos valiosos conhecimentos compartilhados.

Aos amigos do DEQ: Aécio, Ana Paula, Artur, Ferré, Gilmar, Rafael e Thomás, que me "aturaram" todos os dias durante esses cinco anos, me ajudando a superar as adversidades encontradas ao longo do curso e proporcionando momentos maravilhosos de descontração. Guardarei essas amizades pra sempre!

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	5
1. INTRODUÇÃO	6
2. A BAHIA GÁS	7
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
3.1. Gás natural	9
3.1.1. Definição.....	9
3.1.2. Composição.....	12
3.1.3. Características e propriedades.....	14
3.2. Produção do Gás Natural	18
3.3. Vantagens e aplicações do gás natural	20
3.3.1. Gás natural no segmento industrial	21
3.3.2. Gás natural no segmento automotivo	22
3.3.3. Gás natural no segmento comercial	23
3.3.4. Gás natural no segmento residencial	24
3.4. A distribuição de gás natural na Bahia	25
3.5. Principais componentes de uma rede de distribuição de gás natural ...27	
3.5.1. Gasodutos	27
3.5.2. Estação de Compressão	29
3.5.3. Caixa de válvulas.....	30
3.5.4. Estação de Redução de Pressão e de Medição (ERPM)	31
3.5.5. Sistema de supervisão e controle.....	32
3.6. Principais dispositivos do sistema de distribuição de gás natural33	
3.6.1. Válvula de Bloqueio Manual (VB)	33
3.6.2. Válvula de Bloqueio Automático (XV)	33
3.6.3. Válvula de Alívio de Pressão ou de Segurança (PSV)	34
3.6.4. Válvula Reguladora de Pressão (PCV).....	34
3.6.5. Válvula de Retenção.....	34
3.6.6. Filtro e Coletor de Líquidos.....	35
3.6.7. Medidores de Vazão.....	35
3.7. Principais parâmetros envolvidos no projeto de uma rede de distribuição de gás da Bahiagás	36

4. ATIVIDADES REALIZADAS.....	40
5. CONCLUSÕES.....	43
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

RESUMO

O estágio no curso de graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN é uma atividade de caráter obrigatório denominada Estágio Supervisionado (DEQ0537) necessária à formação profissional, uma vez que proporciona ao aluno associar a teoria adquirida ao longo de sua graduação com a prática no mercado atual de trabalho, executando atividades específicas no âmbito de sua profissão. Assim, o presente trabalho relata as atividades desenvolvidas pela aluna Ítalla Medeiros Bezerra, matrícula 200421646, durante o Estágio Supervisionado realizado nas dependências da Bahiagás, em Salvador/BA, no período de 09 de março a 08 de setembro de 2009, sob a orientação do professor Jackson Araújo de Oliveira e supervisão do engenheiro Luiz Carlos Nogueira da Silva, como cumprimento da exigência acima mencionada. Neste período foram desenvolvidas várias atividades concernentes à distribuição de gás natural no território baiano, sendo descritos a seguir os conhecimentos adquiridos durante o mesmo, assim como os procedimentos realizados.

Palavra-chave: gás natural, Bahiagás, distribuição, projeto.

1. Introdução

No Brasil o mercado de gás natural está se desenvolvendo muito rapidamente e tem grande potencial, entretanto não foge ao risco de ficar estagnado por falta de suprimento, pois a indústria brasileira cresce continuamente dependendo cada vez mais de fontes de energia alternativas, não havendo, porém, infra-estrutura suficiente para atendê-las. Devido a isso, é de suma importância que haja profissionais capacitados responsáveis pela distribuição deste bem energético aos consumidores, de modo a garantir seu suprimento por períodos prolongados, usufruindo ao máximo das inúmeras vantagens proporcionadas pelo gás natural.

Com o objetivo de cumprir a carga horária remanescente para a conclusão do curso de Engenharia Química, bem como o cronograma do Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, visando a obtenção do título de engenheira química, Ítalla Medeiros Bezerra realizou Estágio Supervisionado na Gerência de Projetos – GEPRO da Companhia de Gás da Bahia – Bahiagás, reportado neste relatório, integrando os conhecimentos adquiridos no meio acadêmico com as diversas experiências práticas vividas em uma empresa de grande porte que atua em uma área de constante expansão na economia mundial, a distribuição de gás natural canalizado.

O Estágio Supervisionado visa fortalecer a relação entre teoria e prática com base no princípio metodológico de que o desenvolvimento de competências profissionais implica em utilizar conhecimentos adquiridos, quer na vida acadêmica quer na vida profissional e pessoal. Sendo assim, o estágio constitui-se em importante instrumento de conhecimento e de integração do aluno na realidade social, econômica e do trabalho em sua área profissional.

O conteúdo deste relatório está organizado da seguinte forma: no item 2 é abordada de forma concisa a história da Bahiagás, seguida, no item 3, pela fundamentação teórica referente à área de atuação do estágio. No item 4, são relatadas as atividades desenvolvidas durante o estágio. No item 5, encontram-se as conclusões pertinentes ao estágio e, por fim, as referências bibliográficas são apresentadas no item 6.

2. A Bahiagás

A Bahiagás, concessionária estatal dos serviços de distribuição de gás natural canalizado, é uma empresa de economia mista controlada pelo Governo do Estado da Bahia, tendo como demais acionistas a Gaspetro, empresa subsidiária da Petrobrás, e a Bahiart, empresa do grupo Mitsui Gás Natural, conforme apresenta a Figura 1. A Bahiagás foi criada em fevereiro de 1991 e iniciou suas operações em agosto de 1994. Desde então, é responsável pela distribuição de gás natural canalizado em toda a Bahia, tendo uma concessão exclusiva para atuar neste estado por 50 anos (BAHIAGÁS, 2009).

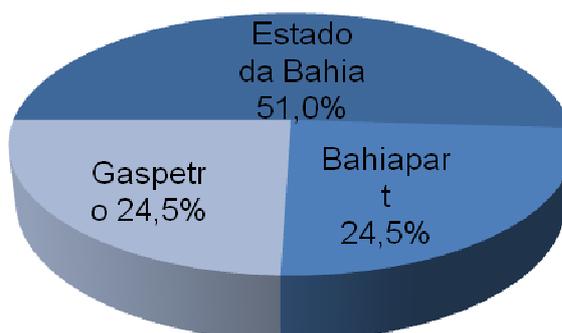


Figura 1: Porcentagem de participação acionária da Bahiagás.

A rede da Bahiagás, quando do seu surgimento, era constituída de 70km de rede de dutos em aço carbono, praticamente toda ela concentrada no Pólo Petroquímico de Camaçari e Centro Industrial de Aratu. Esta rede, herdada da Petrobrás, permaneceu praticamente inalterada até 2000. Neste ano, entrou em operação o gasoduto Salvador, com 24 km, e surgiu a proposta de se iniciar um processo de massificação do gás natural na região metropolitana, utilizando-se de clientes âncoras – postos automotivos – para viabilizar os investimentos e atingir outros segmentos de mercado.

Em 2004, iniciou-se o atendimento aos domicílios na capital baiana. Em 2005, deu-se início ao Plano de Interiorização da Infra-Estrutura do gás natural no Estado

através da construção do gasoduto Feira de Santana, distribuindo gás natural na região. Inicialmente, foram atendidos indústrias e postos automotivos, com oferta inicial de cerca de 50 mil m³/dia, hoje totalizando 235 mil m³/dia do produto (BAHIAGÁS, 2009).

Atualmente, a companhia já diversificou sua carteira de clientes, sendo considerada a quarta maior distribuidora de gás natural do país, atrás da Comgás, de São Paulo, e da Ceg e Ceg-Rio, ambas do Rio de Janeiro, distribuindo o gás natural para 16 municípios, segundo o Relatório Sócio-Administrativo de 2008: Camaçari, Dias d'Ávila, Simões Filho, Candeias, São Francisco do Conde, Catu, Pojuca, Alagoinhas, Feira de Santana, Amélia Rodrigues, Santo Amaro, Santo Antonio de Jesus, Valença, Itaberaba, além de Salvador. Onze bairros da Capital já contam com a rede de distribuição da Bahiagás, sendo atendidos Pituba, Itaigara, Iguatemi, Imbuí, Rio Vermelho, Amaralina, Cidade Jardim, Ogunjá, e avenidas ACM, Bonocô e Paralela, e o crescimento da malha de distribuição é contínuo.

Outro projeto que contribuirá para o crescimento da oferta de gás no estado, a médio prazo, é o GASENE, o qual fará a ligação dos estados do Nordeste às fontes de suprimento do Sudeste (Bacias de Campos, Espírito Santo e Santos/SP) por meio de uma rede de gasodutos de 1.371 quilômetros de extensão que percorrerá 45 municípios baianos, desde Mucuri até Catu (NOTÍCIAS DA BAHIA, 2009). Com a conclusão do GASENE, prevista pela Petrobrás para o 1º semestre de 2010, a Bahiagás poderá expandir sua área de atendimento para o sul do Estado, contribuindo para o desenvolvimento econômico e social dessa importante região baiana.

De acordo com o relatório anual sócio-administrativo da Bahiagás, a empresa encerrou o ano de 2008 com 106 clientes industriais, 110 postos automotivos, 81 comerciais e 26.661 domicílios. A maior parte do volume de gás natural distribuído destina-se às indústrias, conforme pode ser visto na Figura 2.

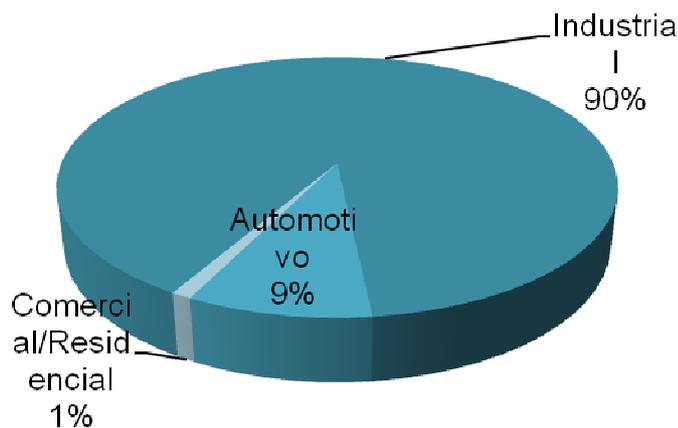


Figura 2: Perfil do consumo baiano de gás natural.

A Bahiagás tem como missão expandir o uso e a distribuição de gás, satisfazendo com qualidade o cliente, assegurando a rentabilidade e promovendo o bem estar social e ambiental (BAHIAGÁS, 2009).

3. Fundamentação teórica

3.1. Gás natural

3.1.1. Definição

Segundo a lei número 9.478/97 (Lei do Petróleo), o gás natural é definido como sendo a porção do petróleo que existe na fase gasosa ou em solução no óleo nas condições originais de reservatório, e que permanece no estado gasoso em condições normais de temperatura e pressão (Cntp).

Assim como o petróleo, ele resulta da degradação da matéria orgânica, fósseis de animais e plantas pré-históricas, e se encontra na natureza normalmente acumulado em rochas porosas no subsolo, frequentemente acompanhado por petróleo e água, constituindo um reservatório.

Comercialmente, corresponde ao gás efluente das unidades de processamento de gás natural, denominado também de gás residual ou gás industrial. A partir do gás natural, podem-se obter diversas correntes de gás a depender da composição e utilidade, tais como as definidas a seguir:

Gás residual: É o gás natural processado, efluente de uma unidade de processamento de gás natural (UPGN), composto basicamente de metano e etano.

LGN – Líquido do Gás Natural: Mistura de hidrocarbonetos composta basicamente de propano, butanos, pentanos e hexanos, obtida através do processamento do gás natural.

GLP – Gás Liquefeito do Petróleo: Mistura de hidrocarbonetos, composta basicamente de propano e butanos, obtida através do processamento do petróleo ou do processamento do LGN.

GNL – Gás Natural Liquefeito: Mistura de hidrocarbonetos, composta basicamente de metano e etano, armazenada e transportada no estado líquido. É o gás natural processado, efluente de uma unidade de processamento de gás natural (UPGN), e, em seguida, submetido ao processo criogênico de liquefação.

GNC – Gás Natural Comprimido: Mistura de hidrocarbonetos, composta basicamente de metano e etano, armazenada em recipientes apropriados para o transporte no estado gasoso e sob alta pressão. É também, como o GNL, o gás processado numa UPGN. Quando distribuído no varejo, através do abastecimento de recipientes cilíndricos adaptados aos veículos, para uso como combustível veicular, é comumente chamado de GNV – Gás Natural Veicular.

Em reservatórios subterrâneos e poços produtores, o gás natural pode ser classificado em duas categorias: associado e não associado. Na Figura 3, estão

apresentados, de forma ilustrativa os reservatórios de gás associado e não associado.

Gás Natural Associado

O Gás Natural Associado é aquele que, em reservatórios, se encontra dissolvido em óleo ou se apresenta como uma "capa" de gás. Isto é, há predominância de produção inicial de petróleo, utilizando-se o gás para manter a pressão do reservatório. Este tipo de gás, antes de ser distribuído, precisa ser separado do óleo (PETROSOL, 2009).

Gás Natural Não-Associado

O Gás Natural Não-associado é aquele que, em reservatórios, se encontra livre de óleo e água ou estes se encontram em concentrações muito baixas. Ou seja, é o gás que predomina na produção do reservatório (PETROSOL, 2009).

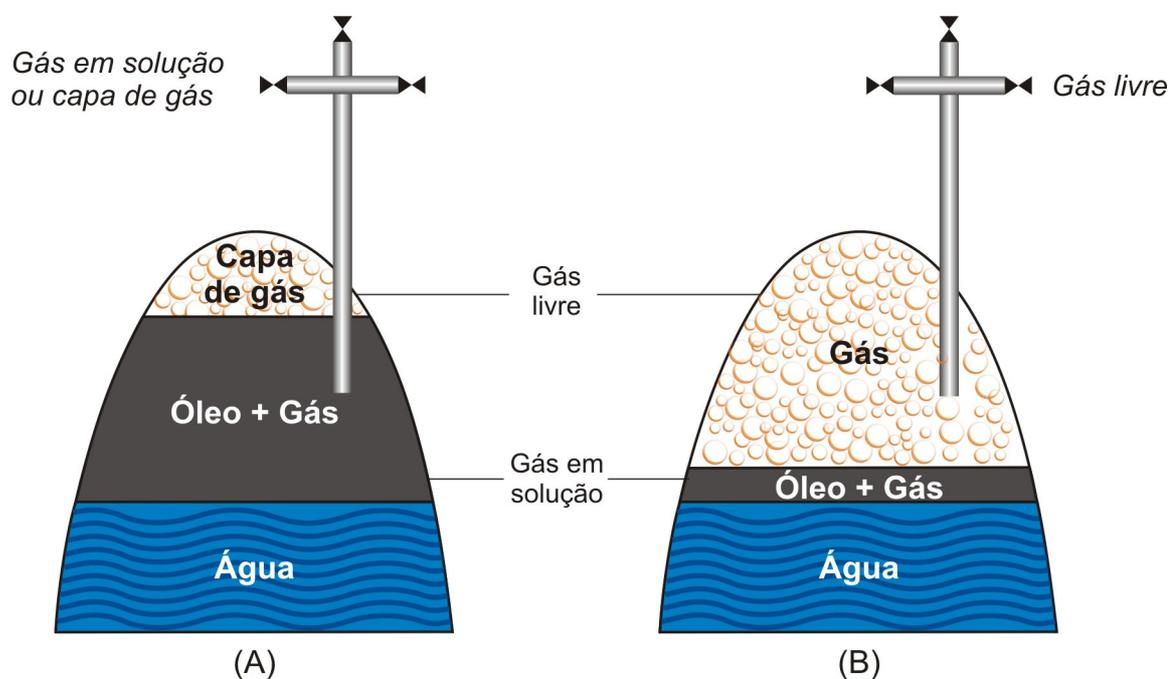


Figura 3: Ilustração de um reservatório de gás natural: (A) Gás associado, (B) Gás não associado.

3.1.2. Composição

O gás natural é composto por uma mistura de gases inorgânicos e hidrocarbonetos leves da série das parafinas (hidrocarbonetos saturados), sendo encontrado em acumulações, em rochas porosas no subsolo, geralmente acompanhado do petróleo. A sua composição pode variar de campo para campo, devido ao tipo de matéria orgânica que lhe deu origem, aos processos naturais a que foi submetido, pelo fato de estar ele associado ou não ao petróleo e também em função do processo de produção, condicionamento, processamento e transporte. Porém, em geral, o gás natural compõe-se, principalmente, de metano, etano, propano e, em menores proporções, de outros hidrocarbonetos de maior massa molar. Também estão presentes no gás natural, em menores proporções, nitrogênio, vapor d'água e dióxido de carbono (OLIVEIRA, 2008).

Na Tabela 1, é apresentada uma composição típica do gás natural fornecido para consumo na Bahia.

Tabela 1: Composição típica do gás natural fornecido pela Bahiagás.

Componentes	(%) Volume
Metano	88,93
Etano	8,28
Propano	0,68
Butano	0,08
Pentano+	0,07
Dióxido de carbono	0,98
Nitrogenio	0,97
Oxigênio	0,01
Enxofre total	<20ppm (vol.)

Fonte: Manual técnico 2001 – Bahiagás.

Para comercialização no país, o gás natural de origem nacional ou importado deverá atender às especificações estabelecidas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2002, aprovado pela Portaria ANP nº 104, de 08/07/2002. Estas especificações estão resumidas na Tabela 2, abaixo.

Tabela 2: Especificação do gás natural comercializado no Brasil segundo o Regulamento Técnico ANP Nº 3/2002.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE ^{(2) (3)}			MÉTODO		
		Norte	Nordeste	Sul, Sudeste, Centro-Oeste	ASTM	ISO	
Poder calorífico superior ⁽⁴⁾	kJ/ m ³	34.000 a 38.400		35.000 a 42.000		D 3588	6976
	kWh/m ³	9,47 a 10,67		9,72 a 11,67			
Índice de Wobbe ⁽⁵⁾	kJ/m ³	40.500 a 45.000		46.500 a 52.500		-	6976
Metano, mín.	% vol.	68,0		86,0		D 1945	6974
Etano, máx.	% vol.	12,0		10,0			
Propano, máx.	% vol.			3,0			
Butano e mais pesados, máx.	% vol.			1,5			
Oxigênio, máx.	% vol.	0,8		0,5			
Inertes (N ₂ + CO ₂), máx.	% vol.	18,0	5,0	4,0			
Nitrogênio	% vol.	Anotar		2,0			
Enxofre Total, máx.	mg/m ³	70				D 5504	6326-2 6326-5
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx. ⁽⁶⁾	mg/m ³	10,0	15,0	10,0		D 5504	6326-2 6326-5
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	°C	-39	-39	-45		D 5454	-

Fonte: Regulamento Técnico ANP Nº 3/2002.

De acordo com o referido Regulamento Técnico, os seguintes aspectos devem ser também observados quanto às características apresentadas na Tabela 2:

- (1) O gás natural deve estar tecnicamente isento, ou seja, não deve haver traços visíveis de partículas sólidas e partículas líquidas.
- (2) Limites especificados são valores referidos a 293,15 K (20 °C) e 101,325 kPa (1 atm) em base seca, exceto ponto de orvalho.
- (3) Os limites para a região Norte se destinam às diversas aplicações exceto veicular e para esse uso específico devem ser atendidos os limites equivalentes à região Nordeste.

(4) O poder calorífico de referência de substância pura foi admitido sob condições de temperatura e pressão equivalentes a 293,15 K e 101,325 kPa, respectivamente em base seca.

(5) O índice de Wobbe é calculado empregando o Poder Calorífico Superior em base seca. Quando o método ASTM D 3588 for aplicado para a obtenção do Poder Calorífico Superior, o índice de Wobbe deverá ser determinado pela fórmula constante do Regulamento Técnico.

(6) O gás odorizado não deve apresentar teor de enxofre total superior a 70 mg/m³.

Além disso, o regulamento estabelece que o gás natural esteja sempre livre de poeira, água condensada, odores objetáveis, gomas, elementos formadores de gomas, glicóis, hidrocarbonetos condensáveis, compostos aromáticos, metanol e outros elementos sólidos ou líquidos que possam interferir com as operações de transporte e distribuição ou com a utilização pelos consumidores.

Verifica-se que, na Tabela 2 são definidas as quantidades máximas de dióxido de carbono (CO₂), gás sulfídrico (H₂S) e de enxofre total presentes no gás natural, pois esses elementos têm ação corrosiva na presença de água, além de causarem impactos negativos sérios ao ambiente. É estabelecido também a quantidade máxima de substâncias inertes presentes no gás, pois essas falseiam o teor de metano em termos de percentagem volumétrica, distorcendo as demais especificações referentes ao metano (OLIVEIRA, 2008). A presença de água também deve ser limitada e estabelecida através do ponto de orvalho d'água, para evitar problemas operacionais tais como congelamento e entupimento das instalações. Enfim, a presença de hidrogênio e oxigênio é limitada, mas não é normalmente crítica, pois o gás sai do poço com quantidades baixas desses componentes.

3.1.3. Características e propriedades

Para as instalações industriais, comerciais, residenciais e automotivas, o gás natural apresenta características adequadas bem como vantajosas do ponto de vista econômico, de segurança e meio ambiente. É um gás mais leve que o ar, inodoro,

incolor e atóxico. Em condições gerais, apresenta-se como uma das alternativas mais seguras para uso como combustível, fazendo a substituição de outros mais poluentes.

3.1.3.1. Poder Calorífico Superior (PCS)

O poder calorífico superior de um gás combustível é a quantidade de calor produzida pela combustão completa de uma unidade de massa ou volume de gás, supondo que condense o vapor d'água contido nos produtos da combustão (MACHADO e FÉLIX, 2005).

O PCS do gás natural, expresso normalmente com relação ao volume, é da ordem de 10.000kcal/m^3 , embora varie segundo a composição do gás. Estes números se referem às condições standard de temperatura e pressão, que são definidas como sendo a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 1 atm .

3.1.3.2. Poder Calorífico Inferior (PCI)

O PCI de um gás combustível é a quantidade de calor produzida pela combustão completa de uma unidade de massa ou volume de gás, sem que haja condensação do vapor d'água contido nos produtos da combustão. Para o gás natural, o PCI é da ordem de aproximadamente 90% do PCS (MACHADO e FÉLIX, 2005).

3.1.3.3. Peso Específico

O peso específico do gás natural é a relação existente entre a massa do referido gás e o volume que ocupa em condições específicas de pressão e temperatura, sendo normalmente expresso em kg/Nm^3 (MACHADO e FÉLIX, 2005). Essa propriedade varia de acordo com sua composição, em valores médios de $0,70$ a $0,80\text{ kg/Nm}^3$.

3.1.3.4. Densidade Relativa

A densidade relativa do gás natural é a relação existente entre seu peso específico e o peso específico do ar, considerando-se ambos nas mesmas condições de pressão e temperatura (MACHADO e FÉLIX, 2005).

A densidade relativa do gás natural pode oscilar entre 0,55 e 0,65, dependendo de sua composição. De qualquer forma, é inferior a 1, o que indica que o gás natural é mais leve que o ar, ao contrário dos gases liquefeitos de petróleo (GLP), como o butano e o propano comercial e suas misturas.

3.1.3.5. Índice de Wobbe

O Índice de Wobbe de um gás combustível é a quantidade de energia do gás que passa por um determinado orifício com uma determinada queda de pressão, sendo determinado pela razão entre seu PCS e a raiz quadrada da sua densidade relativa (MACHADO e FÉLIX, 2005).

Segundo as normas UNE 60002-90 ou UNE EN437, os gases combustíveis são classificados em três famílias, em função do seu Índice de Wobbe:

- 1ª Família: gases combustíveis com baixo Índice de Wobbe (5700kcal/m^3). Como exemplo, podem-se citar os gases manufaturados (fabricados a partir do craqueamento de naftas ou reformas do gás natural) e o ar propanado (mistura ar/propano comercial) de baixo poder calorífico.
- 2ª Família: gases combustíveis com Índice de Wobbe de grau médio ($39,1$ a $54,7\text{ MJ/m}^3$ ou 9340 a 13065kcal/m^3), como, por exemplo, o gás natural e o ar propanado de alto poder calorífico.
- 3ª Família: gases combustíveis com alto Índice de Wobbe ($72,9$ a $87,3\text{ MJ/m}^3$ ou 17400 a 20850 kcal/m^3). Como exemplo, podem-se citar os gases liquefeitos de petróleo (GLP).

Todos os gases de uma mesma família têm um Índice de Wobbe similar, de modo que podem ser intercambiados. Define-se intercambiabilidade como a

capacidade de se poder trocar um gás por outro substituto sem a necessidade de ajuste nos equipamentos dos clientes.

3.1.3.6. Limite de inflamabilidade

Os limites de inflamabilidade podem ser definidos como as percentagens mínima e máxima de gás combustível em composição com o ar, a partir das quais a mistura irá inflamar-se e permanecer em combustão. O limite inferior representa a menor proporção de gás em mistura com o ar que irá queimar sem a aplicação contínua de calor de uma fonte externa. Em proporções menores ao limite inferior a combustão cessa quando interrompida a aplicação de calor. O limite superior é a proporção de gás na mistura a partir da qual o gás age como diluente e a combustão não pode se autopropagar (MSGÁS, 2009).

O gás natural possui “limite inferior de inflamabilidade” elevado, quando comparado a outros gases combustíveis. Isto significa que para atingir uma condição de combustão auto-sustentada (em que a chama permanece mesmo na ausência de fonte de calor) há a necessidade de uma quantidade considerável de GN dispersa no ar. Além disso, a faixa de inflamabilidade é estreita. Isto quer dizer que, embora seja difícil alcançar o seu limite inferior em um escapamento de gás natural em ambiente fechado, caso isso ocorra, a condição de diluição da mistura ar-gás natural que permite a auto-sustentação da combustão após uma incitação inicial é rapidamente perdida, pois logo se atinge o limite superior de inflamabilidade e o gás natural torna-se diluente do ar. De acordo com a MSGÁS (Companhia de Gás do Mato Grosso do Sul), os limites de inflamabilidade inferior e superior para o gás natural são, respectivamente, 5% e 15% do volume.

Assim, verifica-se que a promoção de uma mistura ar-gás natural nas condições adequadas à combustão auto-sustentada é difícil de ocorrer aleatoriamente, e depende, quase sempre, da intervenção humana para se realizar.

3.2. Produção do Gás Natural

Em geral, a cadeia produtiva do gás natural pode ser dividida nas seguintes atividades interligadas: exploração, produção, processamento, transporte e distribuição.

Exploração:

A exploração é a etapa inicial do processo e consiste de duas fases: a pesquisa, onde são feitos o reconhecimento e o estudo das estruturas propícias ao acúmulo de petróleo e/ou gás natural, e a perfuração do poço, para comprovar a existência desses produtos em nível comercial.

Produção:

Ao ser produzido, o gás deve passar inicialmente por vasos separadores, que são equipamentos projetados para retirar a água, os hidrocarbonetos que estiverem em estado líquido e as partículas sólidas (pó, produtos de corrosão etc.). Daí se estiver contaminado por compostos de enxofre, o gás é enviado para Unidades de Dessulfurização, onde esses contaminantes serão retirados. Após essa etapa, uma parte do gás é utilizada no próprio sistema de produção, em processos conhecidos como reinjeção e *gas lift*, com a finalidade de aumentar a recuperação de petróleo do reservatório. O restante do gás é enviado para processamento, que é a separação de seus componentes em produtos especificados e prontos para utilização.

A produção do gás natural pode ocorrer em regiões distantes dos centros de consumo e, muitas vezes, de difícil acesso. Por esse motivo, tanto a produção como o transporte normalmente são atividades críticas do sistema. Em plataformas marítimas, por exemplo, o gás deve ser desidratado antes de ser enviado para terra, para evitar a formação de hidratos, que são compostos sólidos que podem obstruir os gasodutos.

Processamento:

Nesta etapa, o gás segue para unidades industriais, conhecidas como UPGN's (Unidades de Processamento de Gás Natural), onde ele será desidratado e fracionado, gerando as seguintes correntes: metano e etano (que formam o gás processado ou residual); propano e butano (que formam o GLP - gás liquefeito de petróleo ou gás de cozinha); e um produto na faixa da gasolina, denominado C5+ ou gasolina natural. Na Figura 4, é apresentado um esquema simplificado de uma UPGN empregada para a separação das frações citadas.

Na UPGN, são utilizados somente alguns dos processos de separação em equilíbrio utilizados no processamento do petróleo, tais como adsorção, destilação, absorção e esgotamento.

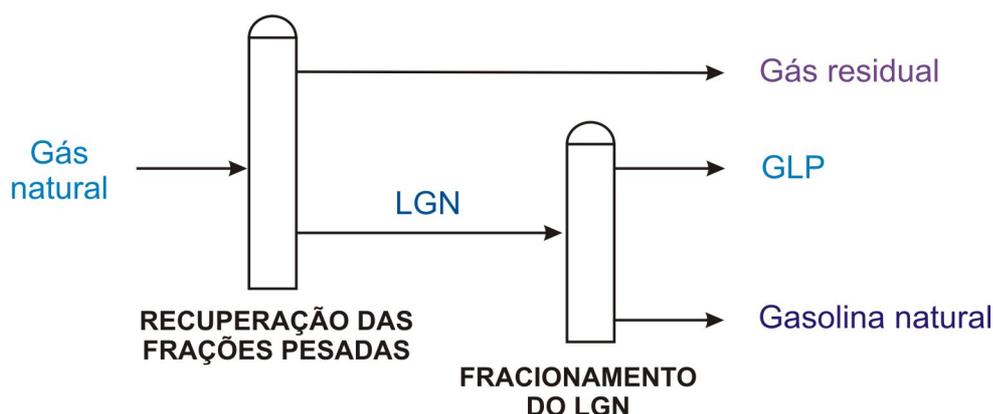


Figura 4: Esquema simplificado de uma UPGN.

Transporte:

No estado gasoso, o transporte do gás natural é feito por meio de dutos ou, em casos muito específicos, em cilindros de alta pressão (como GNC - gás natural comprimido). No estado líquido (como GNL - gás natural liquefeito), pode ser transportado por meio de navios, barcaças e caminhões criogênicos, a -160 °C , e seu volume é reduzido em cerca de 600 vezes, facilitando o armazenamento. Nesse caso, para ser utilizado, o gás deve ser revaporizado em equipamentos apropriados.

Distribuição:

A distribuição é a etapa final do sistema, quando o gás chega ao consumidor, que pode ser residencial, comercial, industrial ou automotivo. Nesta fase, o gás já deve estar atendendo a padrões rígidos de especificação e praticamente isento de contaminantes, para não causar problemas aos equipamentos onde será utilizado como combustível ou matéria-prima (PRAÇA, 2003).

O manuseio do gás natural requer alguns cuidados, pois ele é inodoro, incolor, inflamável e asfíxiante quando aspirado em altas concentrações. Na etapa de distribuição, geralmente ele é odorizado através da adição de compostos denominados mercaptanas (RSH) para facilitar sua detecção em vazamentos, mesmo em concentrações bem mais baixas que o mínimo necessário para provocar combustão ou prejuízo à saúde.

3.3. Vantagens e aplicações do gás natural

A composição apresentada, basicamente de hidrocarbonetos leves, confere ao gás natural características técnicas bastante interessantes. Eficiência energética e alto poder calorífico por unidade de volume faz com que este combustível seja um energético de destaque.

Por já estar no estado gasoso, o gás natural não precisa ser atomizado para queimar. Isso resulta numa combustão limpa, favorecendo a redução da emissão de poluentes atmosféricos e produção desprezível de particulados, tais como cinza e fuligem, fazendo deste insumo energético uma boa alternativa para a redução de impactos ambientais. Porém, ao ser comparado com fontes renováveis como a energia nuclear e a energia hidrelétrica, o gás natural apresenta resultado inferior em termos de emissões gasosas que conduzem ao efeito estufa (PRAÇA, 2003).

Com relação a aspectos de confiabilidade e segurança, o gás natural leva grande vantagem em relação ao gás liquefeito de petróleo, já que o GLP é constituído de propano e butano, sendo mais pesado que o ar. Desta forma, em situações de vazamento, o GLP tende a se acumular nos arredores dos locais de

escape, podendo gerar explosões na presença de faíscas e centelhas elétricas. Já o gás natural, sendo composto de metano e etano, é mais leve que o ar e tende a dispersar-se rapidamente (PRAÇA, 2003).

Do ponto de vista econômico, uma característica importante do gás natural é que sua queima não provoca a deposição de impurezas nas superfícies de troca térmica, evitando a corrosão e prolongando a vida útil dos equipamentos. Além disso, o sistema de canalização utilizado para suprimento primário do gás poupa o espaço destinado à estocagem de combustíveis líquidos ou sólidos no local de consumo (PRAÇA, 2003).

A versatilidade deste combustível é notória, fazendo-o um competidor potencial de quase todos os demais combustíveis alternativos. Porém, ao mesmo tempo, não existe uma aplicação para o gás natural na qual ele seja indispensável e para o qual não haja concorrentes. Em seguida, é apresentada uma ampla discussão sobre o uso do gás natural nos diversos segmentos de atuação.

3.3.1. Gás natural no segmento industrial

Nas indústrias, o uso do gás natural pode ocorrer em vários ramos de atividade, destacando-se os setores de alimentos e bebidas, têxtil, cimento, cerâmicas, vidro, papel e celulose, fundição, siderurgia, petroquímica, entre outros. O papel de maior importância a ser reservado a ele é o de substituir a energia elétrica usada na eletrotermia, isto é, no aquecimento industrial de processos ou na geração de vapor através da eletricidade, estando ainda seu consumo aliado a sistemas de geração elétrica e cogeração.

Na sua utilização como matéria-prima, o gás natural constitui-se como um insumo fundamental na indústria gasquímica e de fertilizantes, principalmente no processo produtivo da amônia e do metanol (CTGÁS, 2009). Na extração do petróleo, parte do gás associado é reinjetado no próprio campo ou em outro campo para manter a pressão do reservatório e aumentar a recuperação do petróleo. Outra parcela do gás associado ao petróleo é injetada nos poços de produção, conferindo maior fluidez ao óleo, além de otimizar sua extração.

É possível destacar como principais vantagens do uso do gás natural no setor industrial, de acordo com a Potigás, as seguintes:

- Combustão limpa, com baixa emissão de poluentes;
- Melhor rendimento nos processos de queima do combustível;
- Aumento da precisão de regulagem de chama devido à estabilidade da composição do gás natural;
- Redução das intervenções de manutenção e da limpeza das áreas de queima e de trabalho, diminuindo o custo operacional;
- Eliminação de infra-estrutura de estocagem no ponto de consumo;
- Maior segurança quanto ao manuseio, já que a temperatura de ignição é superior;
- Eliminação de transporte e movimentação do combustível.

3.3.2. Gás natural no segmento automotivo

O gás natural tem sido muito utilizado como combustível em veículos automotivos, em alternativa ao diesel e gasolina, recebendo a denominação de gás natural veicular (GNV). Neste caso, o gás natural é comprimido a uma pressão de aproximadamente 220 atm e armazenado em cilindros especiais de aço que são embarcados no automóvel.

Na perspectiva do consumidor, a utilização de gás natural permite uma significativa redução de custos, pois apresenta queima completa, proporcionando uma economia nos gastos de lubrificação e manutenção dos veículos, além de ser mais barato que demais combustíveis (SANTOS, 2002). De acordo com a Companhia de Gás do Ceará – CEGÁS (2009), os custos com o veículo podem ser reduzidos em até 60%, além de aumentar o período de troca de óleo em cerca de 10 a 20 mil quilômetros. Com relação ao custo do combustível, os ganhos dependerão das diferenças relativas dos preços dos combustíveis em cada mercado.

Segundo a Potigás, é possível enfatizar as seguintes vantagens do uso do gás natural no setor automotivo:

- O abastecimento é feito sem contato com o ar, evitando possibilidades de combustão;
- Aumento da vida útil do motor;
- Maior intervalo na troca das velas, do óleo lubrificante e dos tubos de escapamento, reduzindo o custo de manutenção;
- Tem menor densidade que o ar, dissipando-se facilmente em caso de vazamento.

3.3.3. Gás natural no segmento comercial

Dentre os vários clientes potenciais do gás natural no setor comercial, podem-se destacar hotéis, shoppings, hospitais, supermercados, motéis, lavanderias, clubes, escolas, academias esportivas, padarias, restaurantes, churrascarias, lanchonetes, concessionárias de veículos, laboratórios etc.

Esses estabelecimentos comerciais podem utilizar o gás natural para várias aplicações, incluindo equipamentos como fritadeiras, máquinas de absorção, caldeiras, fornos, fogões, aquecedores de água, geradores de energia elétrica, ar-condicionado, refrigeradores com motores a gás etc.

A Potigás cita, como algumas das principais vantagens da utilização de gás natural neste setor, as seguintes:

- Fornecimento contínuo, gerando maior comodidade e não requerendo reabastecimento;
- Redução dos custos com manutenção;
- Pagamento após o consumo do gás natural;
- Combustão limpa e queima quase perfeita, com baixa emissão de poluentes;
- Eliminação de infra-estrutura de estocagem no ponto de consumo;
- Praticidade do uso, com segurança e assistência técnica permanente 24 horas/dia;

- Melhor rendimento do equipamento e liberação de espaços importantes com diminuição expressiva de áreas de risco.

3.3.4. Gás natural no segmento residencial

Assim como nos setores industrial, automotivo e comercial, o gás natural vem sendo significativamente aplicado no setor residencial, em substituição ao GLP e à energia elétrica. No uso residencial, o gás oferece conforto e praticidade, podendo ser usado:

Na cozinha: É possível utilizar o gás natural em fogões, fornos e geladeiras. Os fogões são equipados com sistemas de acendimento e segurança, facilitando o uso. Já os fornos possuem sistema de geração de vapor de água no seu interior, o que permite aquecer refeições mantendo o sabor original, sem ressecá-las;

No banheiro: Com o gás natural, é possível ter água quente na pia, na banheira e no chuveiro. A vantagem nesse tipo de aquecedores é que eles produzem água quente instantânea e sem limites. Além disso, só funcionam quando há necessidade de água quente, garantindo maior economia da energia;

Na área de serviço: Lavadoras de roupa, secadoras e tanques podem utilizar a água aquecida por um aquecedor ou caldeira de gás, o que economiza tempo e dinheiro;

Na área de lazer: As churrasqueiras a gás natural oferecem a máxima limpeza, já que não produzem resíduos. A piscina e a sauna também podem ser aquecidas com o gás natural canalizado;

Na climatização de ambientes: O uso do gás natural nas centrais de ar-condicionado e de aquecimento tem apresentado grande vantagem econômica em relação aos equipamentos elétricos.

O gás natural também proporciona diversas vantagens no âmbito residencial, segundo a Potigás, destacando-se as seguintes:

- O preço competitivo em comparação aos combustíveis tradicionais;
- Maior vida útil dos equipamentos devido à baixa emissão de gases ácidos e compostos de enxofre;
- Diminuição dos riscos de acidente, aumento considerável da segurança e do espaço útil da cozinha por não armazenar botijões;
- Redução substancial dos gastos com energia elétrica no aquecimento de água;
- Dissipação rápida em caso de vazamentos (isso evita a formação de bolsões explosivos como ocorre com o GLP);
- Produção de chama mais forte, firme e constante, permitindo o preparo de alimentos com maior eficiência e rapidez.

3.4. A distribuição de gás natural na Bahia

A chegada do gás natural ao consumidor, conhecida por distribuição, é a etapa final de sua cadeia produtiva, visto que, nesse momento, o gás está prestes a ser utilizado e apresenta todos os rígidos padrões exigidos pela lei.

A distribuição de gás natural é um serviço prestado somente por uma empresa pública com a função de suprir as necessidades dos usuários de gás através da implantação de redes de distribuição e infra-estrutura adequadas. No Estado da Bahia, a empresa responsável por tal atividade é a Bahiagás, que, de acordo com o Decreto Estadual 4.401/91, tem o direito de concessão para explorar os serviços de distribuição de gás por meio de canalização a todo e qualquer consumidor ou segmento, para toda e qualquer necessidade ou finalidade dentro do território baiano, por um prazo de 50 anos.

Hoje, o Estado da Bahia produz cerca de 9 milhões m³/dia de gás natural, dos quais 3,8 milhões m³/dia são distribuídos pela Bahiagás entre os usos combustível, co-geração, insumo petroquímico, redutor siderúrgico e segmentos automotivo,

comercial e residencial, enquanto 1,2 milhões m³/dia são exportados para outros Estados da região Nordeste e cerca de 4,0 milhões m³/dia são absorvidos pela própria Petrobrás e por usinas térmicas, conforme apresentado no Relatório Sócio-Administrativo da empresa referente ao ano de 2008.

O transporte dutoviário de gás natural é de responsabilidade da Petrobrás e composto basicamente de gasodutos de transporte, sistemas de compressão, redução de pressão, medição, supervisão e controle, objetivando colocar o gás à disposição da Bahiagás em todos os pontos de entrega, os quais estão localizados ao longo do gasoduto. Nestes pontos de entrega, os chamados “City Gates” ou Estações de Transferência de Custódia (ETC) são estações de controle, medição e limitação de pressão, e que servem como delimitadores de áreas de atuação, visto que, a partir desses pontos, inicia-se a rede de distribuição de gás, cuja responsabilidade pertence integralmente à distribuidora. A partir destas estações, que podem estar afastadas dos centros consumidores e urbanos, o gás natural é conduzido através de extensos gasodutos, com diâmetros variando entre 4” e 18” a altas pressões ($\approx 21,0 \text{ kgf/cm}^2_g$) até as estações de distribuição da companhia nos centros urbanos, onde a pressão é reduzida para trabalhar com redes secundárias de baixa pressão e distribuir o gás natural aos clientes finais em pressões seguras para a utilização a que se destina. Ao longo da malha de tubulação, podem existir ainda Caixas de Válvulas, Estações de Redução da Pressão (ERP) e Estações de Redução de Pressão e Medição (ERPM), possibilitando a chegada do gás natural em condições adequadas aos clientes.

A Figura 5 apresenta um dos “City Gates” da Bahiagás, este localizado no município de Simões Filho, o qual distribui o gás natural recebido da Petrobrás para a Gerdau, o pólo industrial Cia Sul e a Grande Salvador.



Figura 5: City Gate ou ETC Mapele, localizada no município de Simões Filho.

A rede de distribuição da Bahiagás é construída em aço-carbono (AC) e polietileno de alta densidade (PEAD), sendo este último limitado atualmente a pressão máxima de 4 bar (PE-80) e 7 bar (PE-100), apesar da Bahiagás ainda usar PE-100 até 4 bar, predominante nos segmentos comercial e residencial.

3.5. Principais componentes de uma rede de distribuição de gás natural

Para que o mercado seja atendido, é necessária a construção de gasodutos e estações, a saber:

3.5.1. Gasodutos

O gasoduto é o meio mais conveniente para realizar o transporte ininterrupto de gás natural e distribuí-lo aos consumidores finais. É um duto (tubulação) para conduzir gás introduzido sob pressão por meio de compressores.

A rede de tubulação é formada por peças cilíndricas de aço ou de polietileno, de seção circular, que são interconectadas entre si. A seção dos dutos é projetada para atender o fluxo do gás, e a espessura da parede, para suportar a pressão de operação e os demais esforços solicitantes sobre o mesmo.

Como a tubulação é o componente de maior custo do sistema, são estudadas soluções com o objetivo de diminuir o consumo deste material. No caso deste ser ferroso, é adicionado um sistema de eletrodos para efetuar a proteção catódica e assim evitar a ocorrência de corrosão. Ao longo do trajeto, são distribuídas válvulas de bloqueio automático, para facilitar tanto a manutenção preventiva como para isolar trechos.

Conforme a norma NBR-12712, para projetar um gasoduto deve-se levar em consideração as características da região de interesse, referentes à topografia e proximidades com rodovias e áreas populacionais. Segundo a N-464, a construção de uma rede dutoviária pode ser feita por dois métodos:

Método destrutivo

O método destrutivo, ou abertura convencional, consiste na abertura de uma vala a céu aberto na superfície do solo ao longo de toda a extensão em que vai ser implantado o gasoduto, onde a escavação poderá ser realizada manualmente ou com auxílio de retroescavadeira ou qualquer outro equipamento ou ferramenta julgados necessários. As dimensões da vala são necessárias para sua utilização conforme o diâmetro do duto, sendo sua profundidade mínima de 1,5 metro. Esse método é considerado o mais seguro, uma vez que acima dos tubos são colocadas placas de concreto para identificação do mesmo, quando vierem a acontecer escavações posteriores. A Figura 6 ilustra a construção de um gasoduto pelo método destrutivo.



Figura 6: Construção de gasoduto pelo método destrutivo ou abertura convencional.

Método não destrutivo (furo direcional)

Já o método não destrutivo, ou furo direcional, é usado quando há muita interferência geográfica e/ou humana, sendo uma concepção mais moderna para a construção de gasodutos, pois evita a danificação de vias públicas, além de causar menores transtornos à população. Esse método envolve uma tecnologia de travessia subterrânea, cuja aplicação se inicia a partir da superfície, seguindo a perfuração pelo subsolo por entre as interferências existentes até ultrapassá-las. O gasoduto implantado por esse método fica isento de qualquer identificação que garanta a sua integridade em perfurações próximas, tornando-o susceptível à acidentes. A Figura 7 ilustra o caso de implantação de gasoduto pelo método não destrutivo.

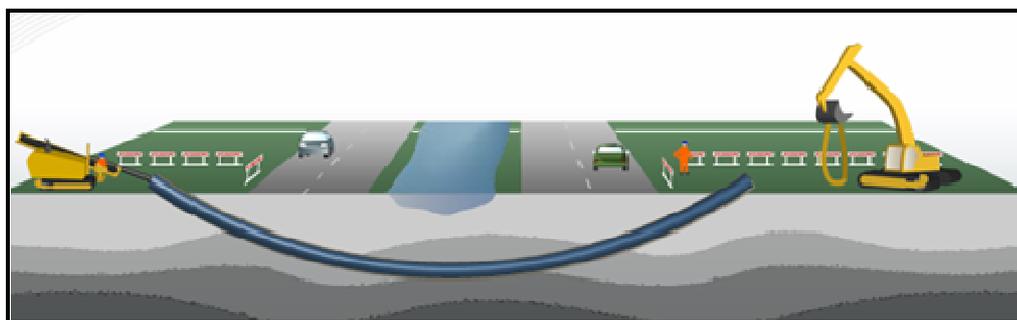


Figura 7: Construção de gasoduto pelo método não destrutivo ou furo direcional.

Os gasodutos da Bahiagás são enterrados a uma profundidade mínima de 1,5 m. Quando constituídos de aço carbono, apresentam-se totalmente revestidos com polietileno extrudado, contra corrosão. No caso de gasodutos em polietileno (PEAD), esse revestimento evidentemente, torna-se desnecessário.

3.5.2. Estação de Compressão

As estações de compressão são os elementos motores e de controle do sistema de transporte de gás ao longo do gasoduto. Em geral, são compostas por linhas de entrada e saída, linhas de aspiração e filtragem (filtros e separadores de líquidos) e compressores que podem ser alternativos ou centrífugos, e que são acionados por motores alternativos ou elétricos ou ainda por turbinas a gás.

Estas estações são responsáveis pela manutenção dos níveis de pressão pré-estabelecidos e por compensar as perdas de carga causadas pelo atrito do gás natural nas paredes internas do gasoduto, bem como a queda de pressão causada pelo próprio consumo. Esses fatores fazem com que a pressão diminua ao longo da tubulação, sendo necessária uma estação de compressão (de distância em distância) para elevar a pressão e permitir a continuidade do fluxo do gás.

A Figura 8 mostra esquematicamente esta operação, indicando a variação da pressão: ela vai caindo ao longo da tubulação, tornando necessária uma estação de compressão para elevá-la e assim, sucessivamente, até o ponto de destino.

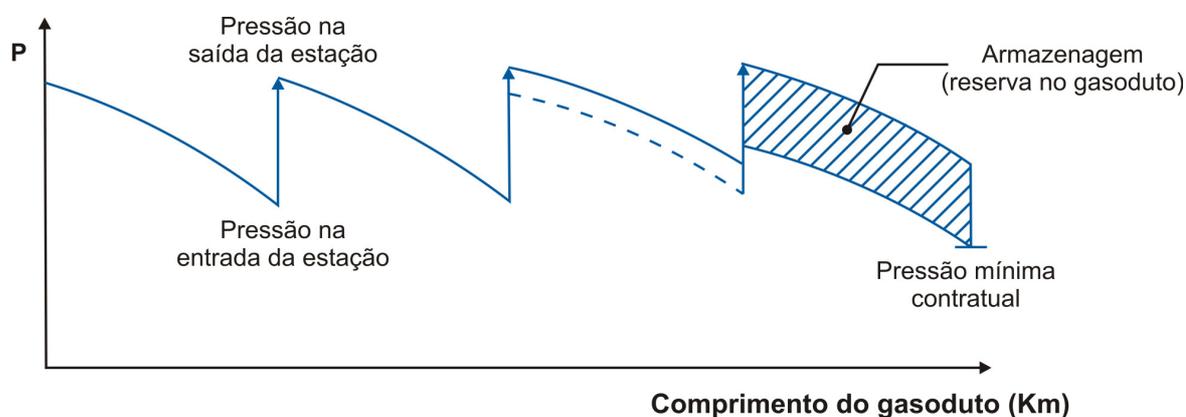


Figura 8: Perfil da pressão do gás natural ao longo de um gasoduto.

3.5.3. Caixa de válvulas

A caixa de válvulas é um conjunto de dispositivos de bloqueio do fluxo de gás natural instalado nas derivações dos ramais ou na entrada de um consumidor, sendo de extrema importância em uma rede de distribuição de gás natural possibilitando:

- Isolar trecho de ramal compreendido entre duas caixas de válvulas nos casos de emergência ou operação eventual;
- Fazer instalação de gás natural para novo consumidor, através de válvula existente na caixa com esta finalidade;
- Bloquear o consumo de gás para algum consumidor que tenha ligação com a caixa.



Figura 9: Caixa de válvulas em aço pertencente à Bahiagás.

3.5.4. Estação de Redução de Pressão e de Medição (ERPM)

Como o gás natural é mantido sobre uma pressão consideravelmente elevada antes da sua utilização pelos consumidores industriais, comerciais, residenciais ou até mesmo nos postos que abastecem carros com GNV, é necessário reduzir a sua pressão. As ERPM's (Figura 11) têm por finalidade medir o consumo de gás e reduzir a pressão do mesmo à condição de consumo do cliente bem como mantê-la estabilizada na faixa de vazão de projeto, garantindo a segurança em casos de sobrepressão à jusante da reguladora. Estas estações são compostas basicamente por válvulas redutoras de pressão, de bloqueio automático e/ou alívio de pressão, filtros, medidores de vazão e instrumentos diversos (manômetros, termômetros, corretores eletrônicos de volume etc.), conforme mostra a Figura 10, variando sua complexidade de acordo com a aplicação final.

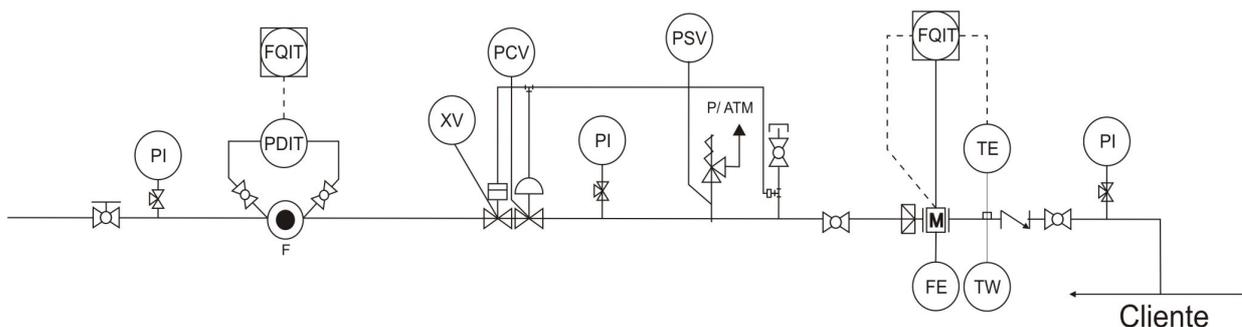


Figura 10: Fluxograma simplificado de uma ERPM.

Ao longo de uma malha de distribuição de gás natural, há também as ERP's (Estação de Redução de Pressão), estações que diferem das ERPM's apenas por não possuírem medidores de vazão. Estas estações são usadas para reduzir a pressão do gás de uma linha de alta pressão para outra de menor pressão, compatível com o cliente. No caso do abastecimento em domicílios, há ainda as estações distritais e de calçadas, que apresentam também a função de reduzir a pressão do gás, porém, neste caso, para valores bem menores.



Figura 11: ERPM's de postos automotivos abastecidos pela Bahiagás.

3.5.5. Sistema de supervisão e controle

O sistema de supervisão e controle é elaborado conforme a rede de distribuição e tem o objetivo de supervisionar/controlar e coordenar todas as operações do gasoduto, possibilitando a antecipação da correção de problemas operacionais com segurança, sem que seja preciso interromper o fornecimento. Esse sistema pode ser complexo ou simples e as grandezas sob controle podem ser monitoradas no local ou automatizadas com controle a distância e televisionadas.

3.6. Principais dispositivos do sistema de distribuição de gás natural

Para o fornecimento contínuo do produto a diversos consumidores e com segurança, um sistema de distribuição de gás natural requer o funcionamento em conjunto de vários dispositivos e equipamentos, a saber:

3.6.1. Válvula de Bloqueio Manual (VB)

É o elemento inserido em pontos estratégicos da rede, com o objetivo de propiciar o isolamento de uma parte do sistema para que possa ser efetuada a sua manutenção, ampliação ou qualquer serviço que seja necessário. Essas válvulas funcionam totalmente abertas ou fechadas e podem ser de diversos tipos sendo mais usadas as do tipo esfera.

3.6.2. Válvula de Bloqueio Automático (XV)

Também conhecida como válvula “shut-off”, é um dispositivo de proteção que atua rapidamente caso ocorra, no setor em que se encontra instalado, uma anormalidade decorrente de falha no regulador de pressão ou de rompimento da tubulação.

Essas válvulas são projetadas para interromper o fluxo de gás quando a pressão de operação da instalação alcançar valores superiores e/ou inferiores aos previamente ajustados para sua atuação, mudando rapidamente seu posicionamento, de “totalmente aberta” para “totalmente fechada”. Seu rearme é somente manual após a normalização da pressão de operação da instalação.

3.6.3. Válvula de Alívio de Pressão ou de Segurança (PSV)

A válvula de alívio é destinada a aliviar o excesso de pressão da rede de distribuição interna sem interromper o fluxo de gás, podendo estar acoplada ao regulador de pressão. O local de instalação da válvula de alívio deve ser adequadamente ventilado, de forma que evite o acúmulo de gás eventualmente vazado.

Essas válvulas normalmente são aplicadas como retaguarda para a válvula de bloqueio automático.

3.6.4. Válvula Reguladora de Pressão (PCV)

Esta válvula é utilizada para manter os níveis de pressão dentro de uma faixa satisfatória, e similarmente à válvula de bloqueio automática, pode ser acionada diretamente ou por piloto.

No acionamento direto, o grau de abertura da válvula é obtido pelo equilíbrio obtido entre as forças que atuam no conjunto mola-diafragma. Quanto maior a pressão, menor a abertura, o que compatibiliza o fluxo do gás passante com a demanda deste combustível.

O piloto é um dispositivo secundário que permite um controle mais preciso do perfil da pressão.

São vários os tipos de válvula de pressão: válvula agulha, válvula de diafragma, válvula globo.

3.6.5. Válvula de Retenção

A função básica da válvula de retenção é impedir o contra-fluxo do fluido. As válvulas de retenção são normalmente instaladas no início das tubulações de recalque, entre a saída das bombas e antes dos registros. Ela protege as bombas

contra os golpes de aríete, resultantes da paralisação brusca do escoamento, principalmente por falta de energia elétrica.

3.6.6. Filtro e Coletor de Líquidos

O filtro tem como função primordial reter poeiras, sólidos em suspensão e corpos estranhos nas correntes de gás natural. À medida que eles são usados, a perda de carga aumenta gradativamente, em decorrência do acúmulo de resíduos que vai impedindo a passagem do gás. Por esse motivo, é recomendável a limpeza periódica de todos os filtros.

O vaso coletor é um aparelho separador destinado a aprisionar as substâncias liquefeitas da corrente de gás natural.

3.6.7. Medidores de Vazão

Os medidores de vazão são utilizados para quantificar o consumo de gás do cliente, sendo adotados para faturamento. Dentre os diversos tipos existentes, os principais utilizados são: placa de orifício, turbina, lóbulos rotativos e diafragma. Para se definir o tipo mais adequado de medidor em um determinado fluxo de gás natural, deverão ser levadas em consideração as seguintes variáveis: pressão e temperatura do gás, vazão horária máxima e mínima e o limite de erro tolerável para a medição da vazão.

O medidor tipo placa de orifício é de fácil manuseio e instalação, porém somente pode ser aplicado para variações de vazões relativamente pequenas e apresenta uma incerteza que normalmente é difícil de quantificar. Neste medidor o fluxo de gás ao passar pelo elemento primário constituído de uma placa metálica com orifício, sofre uma restrição que lhe obriga a mudar de velocidade provocando um diferencial de pressão. Esse diferencial de pressão, que é medido por um elemento secundário, é aplicado às equações da continuidade e conservação da energia, de onde obtém-se a vazão.

O medidor do tipo turbina, em contrapartida, é mais exato (apresentando erro de $\pm 1,0\%$) e suporta uma faixa de pressão maior, porém é mais frágil, podendo ser danificada quando da passagem de materiais particulados ou na presença de condensado. Esses medidores são constituídos por um rotor, cujas lâminas são impelidas pelo movimento do fluxo de gás. Um sensor capta os pulsos, cuja frequência é proporcional à velocidade e, portanto, à vazão do fluido. A medição do gás é determinada pela contagem do número de revoluções do rotor através dos pulsos gerados mecanicamente.

Os medidores do tipo lóbulo rotativo e diafragma são classificados como medidores de deslocamento positivo. São medidores do tipo volumétrico que dividem a corrente de gás em unidades discretas de volume e medem o número de unidades passando através do dispositivo. O instrumento captura um determinado volume de gás em uma câmara de medição e depois conta cada uma das unidades de volume capturadas. Cada um deles consta de uma câmara e um elemento de medição móvel, o qual se movimenta dentro da câmara com pouco ou nenhum contato com ela, exigindo vedação entre ambas as partes.

3.7. Principais parâmetros envolvidos no projeto de uma rede de distribuição de gás da Bahiagás

Um projeto de uma rede de distribuição de gás canalizado é constituído por diversas fases, bem como por uma série de considerações até a sua conclusão final.

Sucintamente, a implantação de uma rede de gasodutos de distribuição necessita de:

- Um detalhado estudo da extensão da rede;
- Uma perfeita concepção do dimensionamento da rede;
- Estudos e liberações ambientais;
- Fornecedores de serviços e materiais qualificados e confiáveis;
- Agilidade nos processos editalícios;
- Acompanhamento sistemático de todas as etapas.

Para isso, deve haver perfeita interação das seguintes disciplinas e providências paralelas.

DISCIPLINAS:

1 – Civil:

- Topografia;
- Sondagem;
- Arquitetura;
- Forma e armação;
- Especificação de material;
- Cálculo estrutural;

2 – Mecânica:

- Isométricos;
- Dimensionamento de dutos e equipamentos;
- Cálculo de flexibilidade;

3 – Elétrica:

- Análise de interferência eletromagnética entre dutos x linhas de transmissão de alta tensão;
- Diagramas de malhas;
- Alimentação das estações;

4 – Proteção Catódica;

5 – Instrumentação / automação;

6 – Processo:

- Fluxogramas de engenharia;
- Memorial descritivo do empreendimento;

PROVIDÊNCIAS:

1 – Estudo de impacto ambiental:

2 – Gestão junto a:

- Prefeituras;
- Proprietários Particulares;
- Outras concessionárias;
- Órgãos e repartições públicas;

A construção de uma rede de distribuição de gás somente é viável caso existam consumidores potenciais que venham a remunerar o investimento realizado.

Dado um determinado cliente que deseja consumir gás natural, é difícil estabelecer uma diretriz e o custo para supri-lo. Este aspecto, que pode parecer simples, é causado pela elevada quantidade de alternativas existentes, pois nem sempre a opção mais direta e que implica na menor distância entre a rede de distribuição e o cliente constitui-se na melhor alternativa. Existem outras variáveis que definem a expansão das redes de distribuição de gás natural.

Diversos aspectos, como manutenção da pressão da rede, continuidade de fluxo, volume de tráfego nas vias públicas, barreiras naturais representadas por córregos e riachos, licenciamento ambiental ou interferências com outras infra-estruturas (rede de água, rede de esgoto ou ramais de fibra ótica) devem ser observados, implicando em novas restrições e alternativas para o sistema de distribuição de gás natural.

Além destes aspectos, o caminhamento de um ramal dutoviário deve considerar a possibilidade de suprir vários clientes. Portanto, é necessário analisar

se não é mais vantajoso construir um ramal mais extenso, mas que atenda a diversos consumidores, ou se é melhor implantar um ramal menor que seja específico para determinado consumidor.

Quanto ao dimensionamento das linhas, este é efetuado aplicando-se a cada tramo do sistema a ser projetado, uma equação de fluxo, como a Equação Fundamental com Fricção Constante (FM), que relaciona a vazão do gás com o diâmetro, o comprimento e a rugosidade do gasoduto, a temperatura do gás natural e a gravidade específica. Na Bahiagás, é utilizado o simulador Synergee Stoner para tal atividade. O procedimento é iterativo, ou seja, adota-se um diâmetro e uma vazão para o sistema e este verifica se as pressões satisfazem as condições pré-estabelecidas.

Definidos os parâmetros e o traçado da rede de distribuição, o projeto contará em seguida com o detalhamento das ERPM's, ERP's e o dimensionamento dos dispositivos e equipamentos em geral.

O dimensionamento de uma válvula é uma atividade bastante difícil que requer o conhecimento integrado de várias especialidades. Sendo bem especificada, dimensionada e selecionada, ela deve funcionar satisfatoriamente por longo período. Uma válvula de controle super-dimensionada torna a válvula instável, porque está sempre trabalhando próxima à posição fechada, o que limita a rangeabilidade e desgasta a sede prematuramente, como resultado da velocidade alta do fluxo que passa entre o obturador e a sede, além de apresentar custo extra. Quando subdimensionada, a válvula de controle aumenta a queda (diferencial) de pressão e limita a demanda de processo.

O dimensionamento da válvula é feito adotando-se um diâmetro tal que forneça boas condições operacionais referentes à velocidade do fluxo na saída da válvula e à capacidade de abertura utilizada. Velocidades muito elevadas na saída da válvula produzem ruídos desagradáveis e desgastes prematuros. Devido a isso, recomenda-se evitar velocidades acima de 25 m/s. Válvulas que operam em sua posição próxima a 100% aberta ou fechada são consideradas instáveis, oferecendo variações de fluxo inconfiáveis. Assim, aconselha-se utilizar válvulas que operem a uma faixa de curso de 20 a 80%.

Além do revestimento especial que os tubos de aço possuem (polietileno extrudado), um projeto de proteção catódica deve ser implantado bem como deve ser realizada uma análise de interferências eletromagnéticas, quando necessário, de forma a garantir um maior tempo de vida útil do sistema.

4. Atividades realizadas

Ao longo do estágio realizado na Bahiagás, durante um período de seis meses totalizando uma carga horária de 720 horas, foram desenvolvidas diversas atividades junto a empresa, a seguir descritas sucintamente:

- (1) Acompanhamento e entendimento dos projetos de distribuição de gás natural nos diversos segmentos.

A etapa inicial do estágio constituiu-se um período de aprendizado, onde se acompanhou junto aos funcionários da Bahiagás, a elaboração de vários projetos de distribuição de gás natural nos diversos segmentos, obtendo-se desta forma, os conhecimentos primordiais para iniciar as atividades.

- (2) Visitas técnicas às estações e a clientes, para levantamento de dados de projeto e melhorias.

Para a elaboração de um projeto adequado de gasodutos, é importante ter em mãos informações precisas e atualizadas sobre as condições topográficas do local, evitando possíveis acidentes e transtornos para a região. Além disso, por serem constituídas, em grande parte, por estruturas metálicas, as redes de distribuição de gás natural estão constantemente sujeitas a atividades corrosivas, sendo necessário o acompanhamento intermitente destas estruturas para controle da corrosão.

Devido a esses fatores, foram realizadas diversas visitas técnicas ao longo do estágio, com o intuito de adquirir dados precisos referentes à extensão de ramal e à topografia de gasodutos em projeto, além de se avaliar as condições operacionais

de estações e a conservação dos equipamentos, analisando-se a necessidade de manutenção ou de alteração nas condições de suprimento do gás natural.

- (3) Dimensionamento de ramais de distribuição de gás natural, através de simulador SynerGee Stoner.

O diâmetro dos gasodutos foi obtido através de simulação da rede de distribuição do Estado da Bahia com o uso do software SynerGee Stoner, o qual, a partir dos valores de entrada (comprimento do gasoduto e vazão de consumo do cliente em projeto), fornece os resultados operacionais da rede.

- (4) Dimensionamento de válvulas reguladoras, através de planilha eletrônica fornecida pelo fabricante das mesmas;

De conhecimento dos dados de pressão de entrada e saída da válvula, bem como da vazão de gás natural a ser regulada, utilizou-se uma planilha eletrônica fornecida pelo fabricante para o dimensionamento adequado do dispositivo de interesse para cada situação. Este dimensionamento foi baseado no cálculo do coeficiente de vazão (Cv) da mesma.

O coeficiente Cv é definido como o número de galões por minuto (gpm) de água que flui através da válvula totalmente aberta, quando há uma queda de pressão de 1 psi através da válvula, a 60 °F (15,6 °C).

- (5) Elaboração de relatórios de viabilidade técnico-econômica em resposta a Solicitações de Empreendimentos (SE's);

A partir das informações geográficas e operacionais fornecidas pela Gerência Comercial (GECOM) de novos clientes interessados em utilizar gás natural, era determinada uma diretriz do gasoduto e, conseqüentemente, este era dimensionado. A partir de então, eram elaborados os relatórios em resposta a GECOM que forneciam os resultados de viabilidade técnica e econômica de tal gasoduto, citando custos e equipamentos necessários para a realização de cada empreendimento.

(6) Participação na composição de uma planilha eletrônica orçamentária da Bahiagás, realizando o levantamento de custos dos padrões de caixas de válvulas em aço e polietileno.

Buscando sempre prestar serviços com rapidez e eficiência, a Bahiagás elaborou uma planilha eletrônica que simula qualquer empreendimento desde seu projeto conceitual até a realização da obra, informando custos, materiais necessários e data final de entrega do empreendimento. Entretanto, por se tratar de uma ação de grande complexidade, é necessária a participação dos diversos setores da empresa no fornecimento dos mais variados dados.

Devido a isso, e percebendo a ausência de valores confiáveis quanto aos custos de caixas de válvulas, resultando em simulações com custos errôneos, foi realizado um levantamento de custos de todos os padrões de caixas de válvulas em aço e polietileno, baseado nos últimos valores licitatórios fornecidos pela Gerência de Suprimentos (GESUP) e nas listas de materiais especificadas para cada caixa de válvula.

(7) Elaboração de um documento técnico destinado a GEPRO, com o intuito de padronizar a elaboração dos documentos pertinentes ao setor.

Devido à necessidade de se estabelecer um padrão de projetos, com o intuito de uniformizar sua produção de forma que permita fácil identificação e elaboração dos mesmos, bem como minimizar os prazos de confecção, foi elaborado um documento técnico destinado à GEPRO, apresentando todas as premissas necessárias para qualquer documento elaborado no setor quanto a projetos de estações do tipo ERPM, ERP, EDC, EDT, ramais, caixas de válvulas e proteção catódica para os diversos segmentos.

A seguir, apresenta-se o cronograma de atividades executadas durante o estágio. A numeração refere-se às atividades acima comentadas.

Tabela 3: Cronograma de execução das atividades.

Atividade	Período					
	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto
(1)	X	X				
(2)	X	X	X	X	X	X
(3)		X	X	X	X	X
(4)		X	X			
(5)		X	X	X	X	X
(6)						X
(7)					X	X

5. Conclusões

O gás natural vem conquistando uma participação cada vez maior na matriz energética do Brasil, por oferecer diversas vantagens econômicas e ambientais, além de ser mais seguro que outros combustíveis fósseis e apresentar bastante flexibilidade em sua utilização.

Na Bahia, o consumo do gás natural vem crescendo significativamente. Atualmente, o Estado é líder em produção deste insumo na região Nordeste, e a Bahiagás é a maior distribuidora da região. Desde 2008, a empresa tem ampliado consideravelmente o número de contratos firmados para o suprimento de gás natural, e a expectativa para 2010, com a conclusão do GASENE, é de grande avanço econômico do Estado, consolidando a sua posição de liderança no mercado nacional.

A análise de todas as etapas de um projeto de distribuição de gás demonstra ser uma grande barreira a ser vencida de forma responsável, segura, em perfeita harmonia com todos os órgãos e instituições, causando o mínimo de transtornos à população, já que as obras de gasodutos, sobretudo nos congestionados centros urbanos, são executadas em vias públicas.

O fornecimento de gás natural a um cliente exige uma complexa estrutura organizacional, pois engloba inúmeros profissionais de áreas distintas, tais como: Comercial, Projetos, Obras, Segurança, Saúde e Meio Ambiente, Operação, Manutenção, Financeiro.

Fica evidente que a otimização das redes de distribuição necessita de um estudo prévio no sentido de determinar quais opções de suprimento são realmente viáveis. É preciso definir desde as reservas e o mercado consumidor até o traçado do gasoduto.

Um gasoduto é um projeto complexo, onde se torna necessário estudar as possíveis variáveis, todas delicadas, pois envolvem conjuntamente parâmetros técnicos da rede de distribuição de gás natural, além de aspectos urbanísticos, ambientais, físicos e operacionais das vias existentes.

A distribuição de gás natural é uma atividade bastante diversificada, pois todo dia surgem situações inéditas a serem analisadas. Cada cliente apresenta uma condição específica de operação, que carece de projetos singulares.

O dimensionamento adequado de uma rede de distribuição é fundamental para manter o suprimento contínuo de gás natural a inúmeros consumidores concomitantemente, em condições adequadas de operação.

As válvulas constituem os principais dispositivos de operação e segurança na distribuição de gás natural. Seu perfeito dimensionamento resulta em fornecimento contínuo de gás natural em condições adequadas de operação, com segurança garantida e vida útil prolongada.

As visitas técnicas realizadas ao longo do estágio foram de enorme importância, uma vez que foi possível ver na prática muito do conhecimento teórico adquirido na graduação, bem como os empreendimentos projetados, proporcionando assim momentos de grande aprendizado.

Por fim, foi possível concluir que o trabalho em equipe, o espírito inovador e empreendedor, a humildade e a versatilidade são primordiais para o sucesso profissional.

6. Referências bibliográficas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 12712 – Projeto de sistema de transmissão e distribuição de gás combustível, 2002;

Bahiagás – Manual técnico;

Bahiagás – Relatório Sócio-Administrativo de 2008.

Bahiagás, disponível em www.bahiagas.com.br, acessado em 21/05/09.

Cegas, disponível em www.cegas.com.br, acessado em 22/05/09.

Intech Engenharia, disponível em www.intech-engenharia.com.br, acessado em 10/06/09.

Brasil. Lei do Petróleo – Nº 9.478, de 6 de Agosto de 1997.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Portaria ANP 104, de 08 de Julho de 2002.** Estabelece a especificação do gás natural de origem nacional ou importado, a ser comercializado em todo o território nacional.

Machado, L. D.; Félix, A. C. M. – Padrão de rede interna para uso do gás natural em residências, Monografia, UFBA, 2005.

MSGÁS, disponível em <http://www.msgas.com.br/index.php?conteudo=gasnatural>, acessado em 27/05/09.

Notícias da Bahia, disponível em <http://www.noticiasdabahia.com.br/editorias.php?idprog=5e76bef6e019b2541ff53db39f407a98&cod=1456>, acessado em 17/03/09.

Oliveira, G. F. – *Gás natural: satisfação dos usuários residenciais de Salvador*, Dissertação de Mestrado, UFBA, 2008.

Petrobrás. N-464 – Construção, montagem e condicionamento de dutos terrestres.

Petrosol – Petróleo energia serviços, disponível em www.petrosolpetroleo.com.br, acessado em 11/06/09.

Potigás, disponível em www.potigas.com.br, acessado em 21/05/09.

Praça, E. R. – *Distribuição de gás natural no Brasil: um Enfoque crítico e de minimização de custos*, Dissertação de Mestrado, UFC, 2003.

Santos. E. M. *Gás natural – estratégias para uma energia nova no Brasil*. Editora Annablume. 1ª ed. Rio de Janeiro/RJ, 2002.