



Síntese e Caracterização de Biodiesel a Partir de Óleo Residual

Felipe Menezes Cairo

Projeto Final de Curso

Orientadoras

**Prof^a. Dra. Carla Reis de Araújo
Dra. Elizabeth da Silva Figueiredo**

Junho de 2015

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL

Felipe Menezes Cairo

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado por:

Prof^a. Dra. Michelle Gonçalves Mothe, (EQ/UFRJ)

Dra. Jaqueline Souza de Freitas, (EQ/UFRJ)

Prof^a. MSc. Isabel Oliveira Nascimento, (Unisuam)

Orientado por:

Prof^a. Dra. Carla Reis de Araújo, (EQ/UFRJ)

Dra. Elizabeth da Silva Figueiredo, (INT)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Junho de 2015

Cairo, Felipe Menezes.

Síntese e caracterização de biodiesel a partir de óleos residuais/ Felipe Menezes Cairo. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

x, 63 p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015. Orientadores: Carla Reis de Araújo e Elizabeth da Silva Figueiredo.

1. Biodiesel. 2. Síntese. 3. Óleo Residual. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Carla Reis de Araújo e Elizabeth da Silva Figueiredo I.

Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me dar calma e sabedoria nos momentos mais difíceis.

Agradeço aos meus pais, Jairo e Márcia, por todo incentivo e investimentos durante todos esses anos.

A profa. Dra. Carla Reis de Araújo, pela contribuição e orientação para a realização desse projeto. Por toda paciência e boa vontade.

A Dra. Elizabeth Figueiredo, gerente do LACOL, por ter acreditado e confiado em meu trabalho, concedendo-me uma valiosa oportunidade da vivência de um laboratório. Pela contribuição e orientação para a realização desse projeto.

Ao meu irmão Thiago, pelo companheirismo.

A minha namorada Priscilla pelo amor, compreensão e por nunca ter me deixado desanimar.

A Universidade Federal do Rio de Janeiro, em especial à Escola de Química, por ter me dado a base para me transformar no profissional que sou hoje.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia, em particular, ao laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LACOL), parte da Divisão de Energia (DIEN), pelo espaço, equipamentos e reagentes cedidos para a realização da parte prática deste projeto.

A profa. Dra. Cheila G. Mothé, pela realização dos ensaios de reologia, no laboratório de Reologia Leni Leite (EQ/UFRJ).

Ao Instituto de Química, pela realização das análises de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Ao Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo (LABCOM) pelas análises dos teores de mono, di e triglicerídeos além dos teores de glicerina livre e glicerina total.

Ao químico Sandro Dourado pelo auxílio no ensaio de cromatografia em camada delgada.

Aos meus amigos de Graduação, entre eles, Rodrigo, Victor, Gustavo, Camilla, Maristela, Bernardo, Natália, Juliana, Monique, Renata e Helinho, por todos os bons momentos vividos durante esses anos, que certamente, ficarão para sempre em minha memória.

Aos amigos de LACOL, especialmente, Amanda, Camila, Diana, Larissa, Luana, Luiz Fernando, Raquel, Shayane e William, por todo o aprendizado e ensinamentos dados. Muito Obrigado a todos!!!

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL

Felipe Menezes Cairo

Junho, 2015

Orientadores: Prof^a. Dra. Carla Reis de Araújo

Dra. Elizabeth da Silva Figueiredo

O uso de combustíveis fósseis derivados do petróleo tem causado impactos significativos ao meio ambiente, seja poluindo o ar, devido a sua combustão, como rios e mares devido a derramamentos de óleo.

Frente a isto, temos o surgimento de novas fontes energéticas como o biodiesel, um combustível obtido a partir de fontes naturais de matérias-primas, como óleos vegetais e gordura animal. O biodiesel pode ser obtido a partir de óleos e gorduras residuais (OGR's).

O presente trabalho teve por objetivo sintetizar e caracterizar amostras de biodiesel metílico e etílico, obtidas a partir de óleos residuais de soja, provenientes da cocção de alimentos. As amostras foram caracterizadas por ensaios de teor de água, índice de acidez, massa específica, ponto de fulgor, viscosidade cinemática, estabilidade oxidativas, índice de iodo, teor de éster, teor de glicerina livre, glicerina total, mono, di e triglicerídeos, espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier, reologia e cromatografia em camada delgada.

Os resultados mostram que o óleo residual de soja pode ser uma boa fonte para a obtenção do biodiesel. Em relação ao álcool utilizado para a síntese, o rendimento com metanol foi maior do que o obtido a partir de etanol. As caracterizações das amostras de biodiesel obtidas, em geral, mostraram-se coerentes com a especificação, excetuando-se o teor de água que se mostrou um pouco elevado. A reologia mostrou que o biodiesel produzido tem caráter de fluido newtoniano, tendo apresentando propriedades compatíveis com o óleo diesel, podendo assim, ser um bom substituinte do mesmo. O trabalho pôde ressaltar a viabilidade do uso de óleos residuais como fontes para a obtenção do biodiesel, dando a esses resíduos um destino mais apropriado do que o descarte de forma irresponsável no meio ambiente.

Índice de Figuras

Figura 1- Reação de Transesterificação de óleos vegetais. Fonte: Dib, 2010	15
Figura 2 - Fluxograma do processo de síntese do biodiesel. Fonte: Barbosa, 2007 .	16
Figura 3 - Classificação Reológica dos fluidos. Adaptado de CASTRO, 2009	27
Figura 4 - Homogeneização do óleo de soja resíduo de fritura	31
Figura 5 - Particulados retidos no papel de filtro após a filtração à vácuo.	31
Figura 6 - Solução de metóxido de potássio	33
Figura 7 - Síntese do Biodiesel metílico	34
Figura 8 - Mistura reacional antes (A) e depois (B) do tempo de separação das fases.....	35
Figura 9 - Secagem do biodiesel metílico	36
Figura 10 - Espectro do biodiesel metílico lavado com ácido (BMA).....	50
Figura 11 - Espectro do biodiesel metílico lavado com água (BMW)	50
Figura 12 - Espectro para o biodiesel etílico lavado com ácido (rota 1) (BEA1).....	51
Figura 13 - Espectro para o biodiesel etílico lavado com água (rota 1) (BEW1)	51
Figura 14 - Espectro do biodiesel etílico lavado com ácido (rota 2) (BEA2).....	52
Figura 15 - Espectro do biodiesel etílico lavado com água (rota2) (BEW2)	53
Figura 16 - Espectro do Biodiesel de Soja Refinada (BSR)	54
Figura 17 - Curva de viscosidade das amostras à 25°C	55
Figura 18 - Curva de tensão das amostras à 25°C	55
Figura 19 - Curva de viscosidade das amostras à 40°C	56
Figura 20 - Curva de tensão das amostras à 40°C	56
Figura 21 - Resultado da CCD para as amostras BMA, BMW, BEA1, BEW1, BEA2, BEW2, respectivamente.....	57

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Vantagens do biodiesel em relação ao óleo diesel comercial	17
Tabela 2 - Composição química em ácidos graxos de diversos tipos de óleos vegetais	20
Tabela 3 - Ensaio de especificação do biodiesel	25
Tabela 4 - Resultados das Sínteses	43
Tabela 5 - Resultados obtidos para o índice de acidez	44
Tabela 6 - Resultados obtidos para a massa específica das amostras	45
Tabela 7 - Resultados obtidos do teor de água	45
Tabela 8 - Resultados obtidos para viscosidade cinemática à 40°C	46
Tabela 9 - Resultados obtidos para o ponto de fulgor Pensky Martens	46
Tabela 10 - Resultados do índice de iodo	47
Tabela 11 - Resultados estabilidade oxidativas	47
Tabela 12 - Resultados obtidos para o teor de glicerina livre, total, mono, di e triglicerídeos	48
Tabela 13 - Resumo das principais bandas dos compostos analisados	54

Sumário

1	Introdução	11
2	Objetivos	13
2.1	Objetivo Geral	13
2.2	Objetivos Específicos	13
3	Motivação	14
4	Revisão Bibliográfica	15
4.1	Biodiesel	15
4.1.1	Definição	15
4.1.2	Breve Histórico	16
4.1.3	Vantagens e Desvantagens	17
4.2	Óleos e Gorduras Residuais - OGR's	18
4.3	Óleo Vegetal	20
4.4	Caracterização do Biodiesel	21
4.4.1	Índice de Acidez	21
4.4.2	Massa Específica	22
4.4.3	Teor de Água	22
4.4.4	Viscosidade Cinemática	22
4.4.5	Ponto de Fulgor	23
4.4.6	Índice de Iodo	23
4.4.7	Estabilidade Oxidativas	24
4.4.8	Teor de Éster	24
4.4.9	Teor de Glicerina Livre, Glicerina Total, Mono, Di e Triglicerídeos.	24
4.4.10	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	25
4.4.11	Reologia	25
4.4.12	Cromatografia em Camada Delgada	27
5	Materiais e Métodos	28

5.1 Materiais	28
5.2 Métodos	30
5.2.1 Homogeneização e Filtração do Óleo de Soja Residual.....	30
5.2.2 Caracterização do Óleo	31
5.2.2.1 Massa Específica	32
5.2.2.2 Teor de Água.....	32
5.2.2.3 Índice de Acidez	32
5.2.3 Síntese do Biodiesel	33
5.2.3.1 Biodiesel a partir do metanol	33
5.2.3.2 Biodiesel Etílico	36
5.2.3.2.1 Rota 1.....	36
5.2.3.2.2 Rota 2.....	37
5.2.4 Caracterização do biodiesel.....	37
5.2.4.1 Índice de Acidez	37
5.2.4.2 Massa Específica	37
5.2.4.3 Teor de Água.....	37
5.2.4.4 Viscosidade Cinemática	37
5.2.4.5 Ponto de Fulgor	38
5.2.4.6 Índice de lodo	38
5.2.4.7 Estabilidade Oxidativas	39
5.2.4.8 Teor de Éster.....	39
5.2.3.9 Teor de Glicerina Livre, Glicerina Total, Mono, Di e Triglicerídeos.....	40
5.2.3.10 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier	40
5.2.3.11 Reologia	40
5.2.3.12 Cromatografia em Camada Delgada	40
6 Resultados e Discussão	41

6.1 Caracterização do óleo	41
6.1.1 Massa específica	41
6.1.2 Teor de Água	41
6.1.3 Índice de Acidez.....	41
6.2 Síntese do Biodiesel	42
6.2.1 Biodiesel metílico	42
6.2.2 Biodiesel Eílico.....	42
6.2.2.1 Rota 1	42
6.2.2.2 Rota 2	43
6.3 Caracterização do biodiesel.....	44
6.3.1 Índice de Acidez.....	44
6.3.2 Massa Especifica	44
6.3.3 Teor de Água	45
6.3.4 Viscosidade Cinemática.....	46
6.3.5 Ponto de Fulgor	46
6.3.6 Índice de Iodo	47
6.3.7 Estabilidade Oxidativas.....	47
6.3.8 Teor de Éster	48
6.3.9 Teor de Glicerina Livre, Glicerina Total, Mono, Di e Triglicerídeos.	48
6.3.10 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier	49
6.3.11 Reologia.....	54
6.3.12 Cromatografia em Camada Delgada	57
7 Conclusões.....	58
Referenciais Bibliográficas	60

1 Introdução

Já é de conhecimento geral que o uso de combustíveis fósseis derivados do petróleo causa impactos significativos ao meio ambiente, seja poluindo o ar, devido a sua combustão, ou rios e mares devido a derramamentos de óleo.

O modelo energético atual fundamentado no petróleo vem apresentando sinais de colapso, pois além de fonte de energia o petróleo é empregado em grande escala para a produção de fármacos, fertilizantes, roupas, plásticos dentre outros. Como matéria-prima nobre e cada vez mais insuficiente, podemos concluir que seu refino não é a aplicação mais viável.

Neste sentido, há algum tempo vem-se buscando formas alternativas de combustíveis que consigam desempenhar a mesma função não sendo prejudiciais ao meio ambiente (LIMA, 2004).

Seguindo essa linha temos o surgimento do biodiesel, um combustível obtido a partir de fontes naturais de matérias-primas, como óleos vegetais e gordura animal, que pode ser um excelente substituinte do diesel, tanto no mercado de estações estacionárias quanto no mercado automotivo. O mercado de estações estacionárias caracteriza-se essencialmente por instalações de geração de energia elétrica. Já o mercado automotivo pode ser dividido em dois grupos, sendo um formado por consumidores maiores, como empresas de prestação de serviços municipais, de transportes urbanos, transporte ferroviário, hidroviário, entre outros. O outro grupo distingue-se pelo consumo a varejo, com o comércio do combustível nos postos de revenda tradicionais. Neste grupo estão contidos os transportes interestaduais de cargas e passageiros, veículos leves e consumidores em geral.

Além dos óleos vegetais e gordura animal outra matéria-prima empregada em sua obtenção pode ser os óleos e gorduras residuais (OGR's). Resíduos provenientes do uso do óleo para fritura de alimentos que ao invés de serem descartados, tornam-se insumos para a obtenção do biodiesel.

É preciso salientar que a utilização desses resíduos para geração de novos produtos passou a ser feita recentemente e ainda tem como a obtenção de sabão o seu maior destino.

O descarte desses óleos usados quando feito de forma incorreta pode gerar danos em encanamentos, ainda podendo, via esgoto, contaminar rios e mares.

Outra questão a ser ressaltada é o fator econômico. Enquanto os

combustíveis fósseis vêm sendo cada vez mais onerosos devido a sua obtenção e escassez de matéria-prima, o biodiesel, fazendo uso de matérias-primas naturais ou recicladas, se torna economicamente mais viável (CASTRO, 2009).

Outro aspecto relevante na produção de biocombustíveis são as vantagens socioeconômicas para a sociedade. Isto não se deve somente às propriedades físico-químicas que conferem baixo potencial poluidor, mas também pelas características das suas técnicas de produção que possuem enorme capacidade de geração de emprego e renda através da prática de programas de inclusão social do governo em regiões carentes do Brasil. Tais programas se organizam na produção e fornecimento de oleaginosas por pequenos produtores das regiões semiáridas do país (ROCHA,2010).

Apesar da utilização da agricultura familiar e da utilização de diversas matérias-primas, o biodiesel é apresentado ao mercado nacional de combustíveis com especificação única. Ainda que cada oleaginosa tenha suas próprias propriedades, tanto o biodiesel de mamona, soja, palma, sebo ou de girassol são capazes de atender à qualidade determinada nesta especificação definida pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, pois é de suma importância garantir a qualidade do combustível para o perfeito funcionamento dos veículos e a satisfação do usuário.

Com tudo isto exposto, o presente trabalho se propõe a confirmar a viabilidade da produção do biodiesel através do óleo de soja usado, utilizando diferentes reagentes e condições das variáveis. Assim como a caracterização dessas amostras de biodiesel por diferentes análises.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar amostras de biodiesel metílico e etílico a partir de óleos residuais de soja, provenientes da cocção de alimentos.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar ensaios químicos, com a finalidade de especificar o biodiesel obtido, através da massa específica, teor de água, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, teor de éster, índice de iodo, estabilidade à oxidação, índice de acidez e teor de glicerina livre, glicerina total, mono, di e triglicerídeos;
- Identificar as estruturas químicas do biodiesel através da Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Estudar o comportamento reológico através das curvas de fluxo e de viscosidade das amostras de biodiesel obtidas;
- Comparar a viabilidade da produção do biodiesel metílico em relação ao biodiesel etílico.
- Analisar a eficiência da purificação do biodiesel com diferentes meios de lavagem.
- Apontar uma fonte potencial de combustível a partir de um insumo de descarte.

3 Motivação

Tendo cada vez mais a preocupação com fontes de energia renováveis e sustentáveis a produção de biodiesel a partir de Óleos e Gorduras Residuais (OGR's) é duplamente benéfica, pois, além de se produzir um combustível menos poluente em relação ao óleo diesel, ainda se consegue evitar o descarte indevido dos óleos residuais.

Grande parte desses óleos, como os óleos de fritura, são descartados equivocadamente em pias, ralos, fazendo com que esse óleo caia na rede de esgoto e conseqüentemente polua a água. A baixa solubilidade do óleo em água agrava ainda mais o problema, pois dificulta o tratamento desse rejeito por processos biológicos (MARINHO, 2010).

Além disso, comparado ao diesel, o biodiesel é menos poluente reduzindo em 90% a emissão de fumaças, praticamente anulando as emissões de óxido de enxofre e reduzindo em 78% as emissões de gás carbônico (HOCEVAR, 2005).

Por esses motivos faz-se necessária a busca por novos combustíveis que consigam manter o desempenho dos derivados petroquímicos, mas que estejam aliados a sustentabilidade.

Os óleos e gorduras residuais podem vir a ser uma das principais matérias-primas para a obtenção de biodiesel e além das questões ambientais e econômicas a questão social também é um ponto favorável, tanto na etapa de coleta da matéria-prima através de ONG's e trabalhadores autônomos quanto na produção do biodiesel que é uma fonte de geração de emprego.

4 Revisão Bibliográfica

4.1 Biodiesel

4.1.1 Definição

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define biodiesel como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal” (RESOLUÇÃO ANP 45, 2014).

O biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação (Figura 1), onde a matéria-prima reage com um álcool na presença de catalisador que pode ser básico ou ácido.

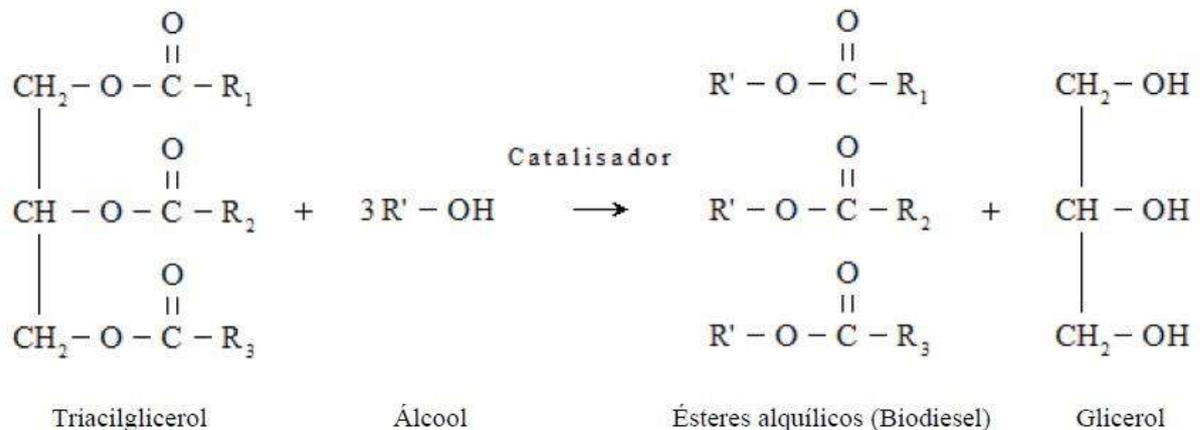


Figura 1- Reação de Transesterificação de óleos vegetais. Fonte: Dib, 2010

Dentre as matérias-primas usadas para síntese de biodiesel estão a maioria dos óleos vegetais como: óleos de soja, palma, amendoim, girassol, coco, entre outros, além das gorduras de origem animal, geralmente sebo. Podendo ser empregados também os óleos residuais.

Os álcoois usualmente utilizados são os de menores pesos moleculares. O mais utilizado é o metanol, por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade). Etanol e propanol também podem ser empregados na síntese do biodiesel (KNOTHE, 2006).

O processo de síntese do biodiesel começa, primeiramente, com a

preparação da matéria-prima. O óleo utilizado deve ter condições tais, propícias para a reação de síntese, tendo baixos, teor de água e índice de acidez. Além disso, por ser proveniente de um rejeito de fritura, deve ser feita uma filtragem para a remoção de qualquer tipo de partícula. Em seguida, o catalisador e o álcool utilizados são misturados e colocados no reator juntamente com o óleo, para que ocorra a síntese. A mistura vai para a etapa de decantação, onde o glicerol, mais denso, fica no fundo e o biodiesel na parte superior. Feita a separação de fases o biodiesel passa para a etapa de lavagem, onde restos de glicerol e outras impurezas são retirados. Essa lavagem pode ser feita com soluções ácidas ou com água. A etapa final é a de secagem, para retirada de traços de água da etapa anterior. Todo o processo descrito anteriormente pode ser visto no fluxograma da Figura 2.

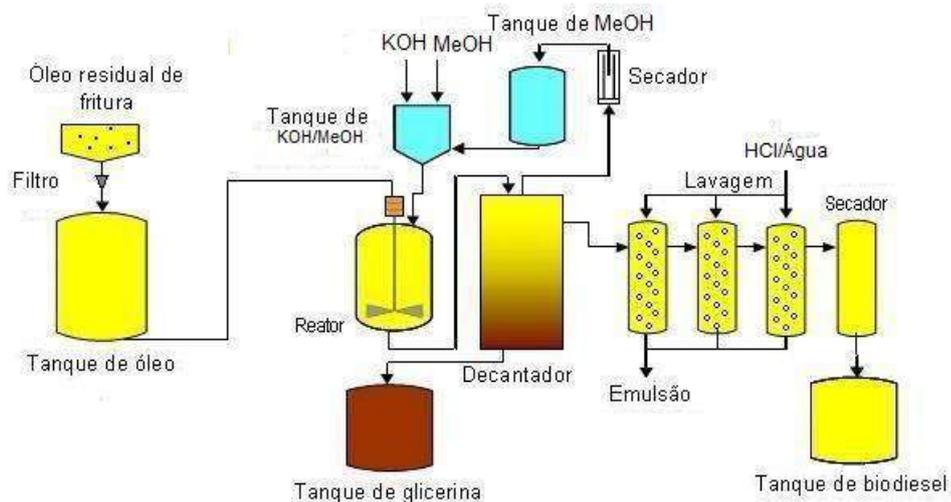


Figura 2 - Fluxograma do processo de síntese do biodiesel. Fonte: Barbosa, 2007

4.1.2 Breve Histórico

A utilização de óleos vegetais como combustível teve início no final do século XIX. Em 1900 Rudolf Diesel demonstrou o funcionamento de um motor a diesel utilizando como combustível óleo de amendoim (KNOTHE, 2006).

Este fato já apontava que os óleos vegetais poderiam ser substituintes dos combustíveis derivados do petróleo.

Com o passar dos anos, as pesquisas nessa área foram intensificadas e durante a Segunda Guerra Mundial, na Universidade Estadual de Ohio nos Estados

Unidos, foram pesquisadas misturas de óleos vegetais com o óleo diesel, visto a preocupação em ocorrer a escassez de produtos derivados do petróleo devido a II Guerra Mundial (KNOTHE, 2006).

A primeira vez que a palavra “biodiesel” foi utilizada em trabalhos científicos foi em 1988, no artigo “*Development of Biodiesel Fuel*” de Wang. Em 1991 foi publicado “*Determination of Saponifiable Glycerol in ‘Bio-Diesel’*” de Bailer et al, o segundo artigo com o termo biodiesel. Após isso a definição de biodiesel para combustíveis provenientes de fontes naturais torna-se popular (KNOTHE, 2006).

4.1.3 Vantagens e Desvantagens

Em relação ao óleo diesel o biodiesel tem propriedades e características que o fazem ser concorrente no mercado de combustíveis. Tais características podem ser observadas na Tabela 1:

Tabela 1 - Vantagens do biodiesel em relação ao óleo diesel comercial

Características	Propriedades complementares
Características químicas apropriadas	Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetanos, ponto de combustão apropriado, excelente lubricidade, não tóxico e biodegradável.
Ambientalmente benéfico	Nível de toxicidade compatível ao sal ordinário (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos).
Menos poluente	Reduz sensivelmente as emissões de partículas de carbono, monóxido de carbono, óxidos de enxofre e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
Economicamente competitivo	Complementa todas as novas tecnologias do diesel com desempenho similar e sem a exigência da instalação de uma infraestrutura ou política de treinamento.
Reduz aquecimento global	O gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera.
Economicamente atraente	Permite a valorização de subprodutos de atividades agroindustriais, aumento na arrecadação regional de ICMS,

	aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais.
Regionalização	Pequenas e médias plantas para produção de biodiesel podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria prima disponível em cada local.

Fonte: Costa Neto, 1999.

Apresenta como desvantagens de uso:

- Os amplos volumes de subproduto (glicerina) previstos só irão ter mercado a preços muito baixos;
- Os impactos que essa oferta de glicerina terá ainda não são bem definidos.
- Em relação ao diesel regular, ainda tem uma produção energética inferior.
- Pode ser mais oneroso do que o diesel regular dependendo da área e da matéria-prima empregada;
- Ainda não há muitos locais de abastecimento se comparado ao diesel regular.

4.2 Óleos e Gorduras Residuais - OGR's

Uma das vantagens, em se usar óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel, está relacionada ao baixo custo desta matéria-prima, pois sendo um rejeito, o óleo residual de fritura tem seu preço de mercado estabelecido. Outro fato relevante é a destinação apropriada de um resíduo que, normalmente, é descartado indevidamente causando impactos ambientais (DIB, 2010).

Óleos residuais podem ser facilmente obtidos em lanchonetes, cozinhas industriais, além da cozinha doméstica e das indústrias que processam frituras em alimentos.

Logicamente, este óleo residual para ser usado como fonte de matéria-prima para a obtenção biodiesel precisa ser tratado anteriormente. É preciso notar que durante o processo de cocção ocorrem reações químicas no óleo que podem alterar

suas propriedades características, como:

Aumento da viscosidade, aumento do calor específico, diminuição do número de iodo (número proporcional ao teor de insaturação do composto), alteração na tensão superficial, mudança no aspecto (cor), acréscimo da acidez devido à formação de ácidos graxos livres, odor desagradável e aumento da tendência do óleo em formar espuma.

Bechara et. al (2013) ao fazerem testes em motor, constataram que o biodiesel obtido a partir de óleo de fritura apresentou um consumo maior de combustível que o comparado ao diesel convencional. Os fatores que influenciaram nesse aspecto foram o poder calorífico do biodiesel ser inferior ao do diesel e a diferença da viscosidade entre eles. O ideal seria usar um diesel B20, ou seja, um diesel contendo 20% de biodiesel.

Ainda neste estudo, Bechara et al citam que em junho de 2012, a KLM (Companhia Real de Aviação, empresa aérea dos Países Baixos) realizou um voo comercial de Amsterdã com destino ao Rio de Janeiro, sendo abastecido parcialmente com combustível feito com base em óleo de cozinha usado.

Costa Neto et al. (1999) realizaram testes com biodiesel de OGR em ônibus de transporte coletivo da cidade de Curitiba. A composição do biodiesel usado neste teste foi a B20. O veículo utilizado no teste apresentou desempenho equivalente ao veículo utilizando diesel comum. O ponto negativo verificado refere-se a um leve odor de óleo de fritura expelido pelo escapamento do veículo. Outro fator relevante observado foi a emissão de fumaça apresentando-se, em média, 41,5% menor do que quando se usou o diesel. Observou-se que, com essa mistura energética, a ignição na partida a frio do veículo não foi comprometida. A mesma mistura, neste teste, não apresentou sedimentos.

Em relação às variáveis da síntese do biodiesel, Silva Filho (2010) em seu trabalho evidenciou que o aumento da percentagem de catalisador alcalino influencia negativamente na reação. Quando a concentração de catalisador subiu de 0,8% para 1,6% o rendimento reacional chegou a cair em 15%.

Castro (2009) em seu trabalho experimental chegou à conclusão que a temperatura tem efeito mais significativo no rendimento da reação que a quantidade de catalisador. Quanto maior a temperatura menor o rendimento.

4.3 Óleo Vegetal

Óleos vegetais são compostos formados por triacilgliceróis, ésteres de ácidos graxos com glicerol. Podendo ser obtidos de fontes naturais extraídos de oleaginosas como soja, dendê, mamona, entre outros. (KNOTHE, 2006).

Cada tipo de ácido graxo está presente em determinada quantidade no óleo vegetal. Isso depende da matéria-prima utilizada para a obtenção do óleo, como podemos observar na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química em ácidos graxos de diversos tipos de óleos vegetais

Ácido Graxo		Óleo Vegetal								
		Soja	Milho	Algodão	Uva	Oliva	Amendoim	Palma	Cacau	Girassol
C 12:0	Láurico	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
C 14:0	Mirístico	0,2	0,2	0,8	0,0	0,0	0,0	0,9	0,1	0,1
C 16:0	Palmítico	11,0	13,0	27,3	7,0	10,2	12,5	43,7	0,1	5,5
C 16:1	Palmitoléico	0,2	0,0	0,8	0,1	0,7	0,0	0,1	0,3	0,1
C 17:0	Heptadecanóico	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
C 18:0	Estearico	4,2	2,5	2,0	3,0	2,5	2,5	4,5	44,6	4,7
C 18:1	Oléico	21,8	30,5	18,3	22,1	78,1	37,9	39,8	48,1	19,5
C 18:2	Linoleico	53,3	52,1	50,5	67,2	7,1	41,3	10,5	4,9	68,5
C 18:3	Linolênico	7,5	1,0	0,0	0,5	0,6	0,3	0,3	0,1	0,1
C 20:0	Araquídico	0,3	0,5	0,3	0,1	0,5	0,5	0,2	1,5	0,3
C 20:1	Gadolêico	0,2	0,2	0,0	0,0	0,3	0,7	0,0	0,1	0,1
C 22:0	Behênico	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	0,0	0,1	0,9
C 22:1	Erúcido	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0
C 24:0	Lignocérico	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,2

Fonte: Ramos, 2011

O Brasil pelo seu dimensionamento continental, seus recursos hídricos e seu clima tropical, apresenta grande biodiversidade e conseqüentemente, potencial vantagem no cultivo de grãos que podem ser empregados na produção de óleos vegetais. A extração do óleo contido na semente é feita por processos físicos como prensagem e químicos como extração por solventes (SILVA, 2011).

Esses óleos têm diversas aplicações sendo usados na indústria farmacêutica, de cosméticos, combustível, em pinturas, entre outras. Mas uma de suas principais utilizações é na indústria alimentícia.

Segundo o Deser (Departamento de Estudos Socioeconômicos Rurais) no ano de 2007, 85% do óleo vegetal produzido foi consumido na indústria alimentícia.

Seja para uso doméstico, ou para a preparação de alimentos em

restaurantes, lanchonetes e comércio, a quantidade de óleo usado gera um enorme número de óleo residual. Dados do PROVE (Programa de Reaproveitamento de Óleos Vegetais do Estado do Rio de Janeiro) estimam que a quantidade de óleo de fritura descartado pela população da cidade do Rio de Janeiro gira em torno de 19 milhões de litros por ano.

Esses óleos são usados como meio de transferência de calor durante o processo de fritura dos alimentos. Desta forma a exposição a altas temperaturas podem alterar as propriedades físico-químicas desses óleos devido a degradações por reações hidrolíticas e oxidativas (COSTA NETO, 2000).

Neste caso, é necessário um pré-tratamento do óleo de fritura antes de ser usado na transesterificação, visto que esse óleo por se proveniente do processo de cocção de alimentos vem carregado de impurezas (BARBOSA, 2007).

4.4 Caracterização do Biodiesel

A caracterização do biodiesel define-se pela determinação de várias propriedades químicas e físico-químicas segundo a resolução ANP N° 45, qualificando o mesmo para sua comercialização.

A especificação garante a qualidade do produto, certificando se o mesmo está compatível com os interesses do consumidor e com a preservação do meio ambiente.

Alguns parâmetros como os impactos ambientais das emissões, a compatibilidade ao manuseio e ao uso e o poder de combustão viabilizam tecnicamente o uso de biodiesel em motores a diesel. (CASTRO, 2009).

4.4.1 Índice de Acidez

Os ensaios para a determinação da acidez podem ser realizados baseados nas normas ASTM D974:2014, para o óleo rejeito de fritura e EN 14104:2013, para o biodiesel.

A norma EN 14104 permite o cálculo do índice de acidez em amostras de biodiesel que estejam na faixa de 0,10 mg de KOH/g e 1,00 mg de KOH/g.

O índice de acidez é um parâmetro fundamental na qualidade do biodiesel e em seu aproveitamento comercial, um biodiesel muito ácido pode danificar o motor,

corroendo o mesmo.

O índice de acidez indica a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama de amostra.

Segundo a resolução ANP nº 45 de 2014, o limite máximo permitido é de 0,5 mg de KOH/ g para o biodiesel.

4.4.2 Massa Específica

Os ensaios para a determinação da massa específica pelo densímetro digital podem ser baseados na norma ABNT NBR 14065:2013.

A massa específica é a massa por unidade de volume de uma substância, a uma determinada temperatura.

Segundo a resolução ANP nº 45 de 2014 a massa específica do biodiesel a 20° C deve estar entre 850 Kg/m³ e 900 Kg/m³.

4.4.3 Teor de Água

Os ensaios para a determinação de água podem ser baseados na norma ASTM D6304:2007.

Esta norma cobre a determinação do teor de água na faixa entre 10 e 25000 mg/kg.

O ensaio visa determinar quantos miligramas de água estão presentes em um quilo de amostra.

Um biodiesel com muita água pode gerar emulsões que prejudicam sua perfeita função em motores. Segundo a resolução ANP nº 45 de 2014 o teor de água máximo permitido para o biodiesel é de 250,0 mg/kg.

4.4.4 Viscosidade Cinemática

Os ensaios de viscosidade podem ser baseados na norma ABNT NBR 10441:2014.

Viscosidade cinemática é a razão entre o momento de transporte e o momento de armazenamento. Em linhas gerais é a medição do tempo de

escoamento de um determinado volume que flui sob ação da gravidade. Esta norma cobre a faixa de 0,2 mm²/s a 300.000 mm²/s.

A viscosidade cinemática é importante, pois está diretamente ligada ao poder de combustão do combustível devido à pulverização do mesmo no motor.

Segundo a resolução ANP nº 45 de 2014 a viscosidade cinemática do biodiesel a 40° C deve estar entre 3,0 mm²/s e 6,0 mm²/s.

4.4.5 Ponto de Fulgor

Os ensaios de ponto de fulgor podem ser realizados baseado na norma ABNT NBR 14598:2012.

Essa norma diz respeito à determinação do ponto de fulgor em vaso fechado Pensky-Martens e é válida para biodiesel com ponto de fulgor entre 60° C e 190° C.

O ponto de fulgor é a menor temperatura onde a amostra ao entrar em contato com uma chama produz vapores que se inflamam.

O ponto de fulgor do biodiesel é importante principalmente na preocupação com sua estocagem. Um biodiesel com fulgor baixo pode entrar em combustão se armazenado em ambientes muito quentes.

Segundo a resolução ANP nº 45 de 2014 o ponto de fulgor em vaso fechado para o biodiesel não deve ser menor que 100° C.

4.4.6 Índice de Iodo

Os ensaios para o índice de iodo podem ser realizados segundo a norma EN 14111:2003.

Este ensaio visa quantificar a quantidade em grama de iodo em relação a 100 g de biodiesel.

O índice de iodo é um importante parâmetro, visto que, através dele quantificamos as insaturações presentes no biodiesel. O excesso de insaturação, por sua vez, prejudica o uso do biodiesel como um bom carburante devido ao depósito de carbono que pode se formar (LEAL, 2008).

A resolução ANP nº 45 de 2014 não delimita um valor para o índice de iodo, recomendando-se que anote o resultado. Já a especificação europeia limita o índice de iodo em 120 g de iodo por 100 g de biodiesel.

4.4.7 Estabilidade Oxidativas

Os ensaios de estabilidade oxidativas podem ser realizados segundo a norma EN 14112:2003.

Este ensaio tem como finalidade estimar o tempo de indução através do comportamento da condutividade da água, enquanto o biodiesel sofre oxidação.

A estabilidade a oxidação do biodiesel é um fator relevante principalmente nas questões de estocagem do mesmo. Amostras de biodiesel com tempo de indução muito baixo não podem ser armazenadas por muito tempo, pois perderiam suas propriedades antes de serem utilizadas (DAMASCENO, 2011).

Segundo a resolução ANP nº 45 de 2014 o tempo de indução mínimo é de 8 horas.

4.4.8 Teor de Éster

Os ensaios para verificação do teor de éster são feitos baseados na norma EN 14103:2011.

O cálculo do teor de éster no biodiesel é importante, pois também está relacionado a estabilidade do mesmo e informa a eficiência de conversão dos triglicerídeos a éster.

Segundo a resolução ANP nº 45 de 2014 a quantidade mínima de éster é de $96,5 \pm 0,5$ % m/m.

4.4.9 Teor de Glicerina Livre, Glicerina Total, Mono, Di e Triglicerídeos.

O ensaio para determinar o teor de glicerina nas amostras de biodiesel são feitos baseado na norma ASTM D 6584:2013 revisada em 2013. A glicerina livre pode ser considerada como traços de glicerina presentes ainda no biodiesel. Um alto teor dessa glicerina é prejudicial à qualidade do biodiesel, pois pode ocasionar problemas no armazenamento deste biodiesel e no sistema de combustão, assim como a glicerina total pode ocasionar problemas de incrustações e depósito de resíduos em pistões e válvulas (BRITO, 2011).

Segundo a resolução ANP nº 45 de 2014 os limites máximos em porcentagem mássica para a glicerina livre, a glicerina total e os mono, di e triglicerídeos são de 0,02, 0,25, 0,7, 0,20 e 0,20 respectivamente.

A Tabela 3 apresenta os ensaios para caracterização de biodiesel e especificações recomendadas.

Tabela 3 - Ensaios de especificação do biodiesel

Característica	Unidade	Limite	Método
Índice de Acidez (máx.)	mg KOH/ g	0,50	ABNT NBR 14448
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900	ABNT NBR 14065
Teor de Água (máx.)	mg/kg	200,0	ASTM D6304
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	ABNT NBR 10441
Ponto de Fulgor (mín.)	° C	100	ABNT NBR 14598
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	EN 14111
Estabilidade Oxidativas à 110 °C (mín.)	h	8	EN 14112
Teor de Éster (mín.)	%massa	96,5	EN 14103
Monoglicerídeos		0,70	ASTM D6584
Diglicerídeos		0,20	
Triglicerídeos		0,20	
Glicerina Livre		0,02	
Glicerina Total		0,25	

4.4.10 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A espectroscopia de IV baseia-se na observação de que as ligações químicas possuem determinadas frequências as quais vibram em níveis de energia bem definidos. Estas frequências de vibração, ou frequências de ressonância, são determinadas pela forma da molécula, pelos seus níveis de energia e pela massa dos átomos que a possuem, deste modo, cada frequência de vibração pode ser associada a um tipo específico de ligação química.

O espectro é um gráfico normalmente apresentado por intensidades (% de transmitância ou absorbância) versus comprimento de onda ou frequência de absorção. As frequências geralmente são expressas em termos de números de ondas (ν), cuja unidade é em cm⁻¹, e as intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorbância (A) (CASTRO, 2009).

4.4.11 Reologia

A palavra reologia origina-se do grego “rhéos”, que significa fluxo ou corrente, e “logia”, que significa estudo. Logo, a reologia estuda o comportamento do fluxo, que pode ser avaliado como a deformação de um corpo sob a ação de tensões. Embora a reologia possa ser aplicada a deformação de materiais sólidos, ela é normalmente utilizada em substâncias líquidas ou próximas a isso, como soluções poliméricas, tintas, óleos entre outros (MOTHÉ, 2006).

Fluidos ideais, como líquidos e gases, deformam-se irreversivelmente. A energia necessária para a deformação é dissipada pelo fluido sob a forma de calor e não pode ser readquirida pela remoção da força exercida. A deformação ocorre no caso do material estar no estado sólido, e o escoamento, quando a matéria está no estado líquido. No caso dos sólidos, a característica reológica que tem mostrado mais interessante é a elasticidade; e no caso dos líquidos, é a sua viscosidade (CASTRO, 2009).

Os fluidos podem ser divididos em dois grupos: ideais e reais. Os ideais são os que apresentam viscosidade igual a zero e são hipotéticos. Em um escoamento ideal não existem tensões cisalhantes. Os fluidos reais são separados em newtonianos e não-newtonianos. A diferença fundamental entre eles é que os fluidos newtonianos possuem viscosidade constante, enquanto os não-newtonianos têm a viscosidade variando com a taxa de cisalhamento. Nos fluidos newtonianos, a deformação cresce de forma contínua e linear, independente da tensão aplicada e a viscosidade independe da taxa de cisalhamento. Assim a analogia entre tensão de cisalhamento (τ) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é linear, ou seja, uma linha reta. Como exemplos de fluidos newtonianos, podemos citar a água e os óleos vegetais. Os fluidos não-newtonianos são divididos em duas classes: viscoelásticos e inelásticos. Os inelásticos por sua vez se subdividem em fluidos independentes do tempo e fluidos dependentes do tempo. Os fluidos não-newtonianos dependentes do tempo podem ser classificados como reopéticos e tixotrópicos; e os não-newtonianos independentes do tempo são classificados como dilatantes, pseudoplásticos, plásticos de Bingham ou pseudoplásticos com limite de escoamento (CASTRO, 2009). As classificações estão resumidas na Figura 3.

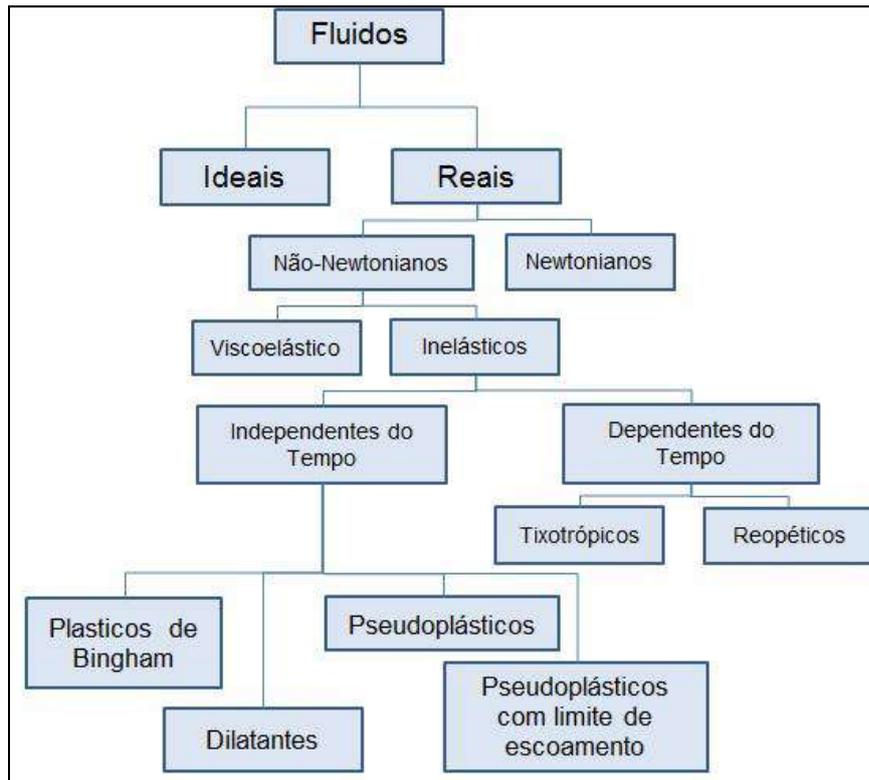


Figura 3 - Classificação Reológica dos fluidos. Adaptado de CASTRO, 2009

4.4.12 Cromatografia em Camada Delgada

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos compostos de uma mistura. Essa técnica se sobressai devido à sua facilidade em executar a, identificação, quantificação e separação das espécies químicas.

É feita por intermédio da distribuição destes elementos entre duas fases, que estão em contato íntimo. Essas fases são determinadas fase móvel e fase estacionária.

Enquanto os componentes da substância em estudo vão sendo deslocados pela fase estacionária, devido a ação da fase móvel, eles vão ficando retidos no caminho por terem velocidades diferentes (FERREIRA, 2014).

Na cromatografia em camada delgada a fase estacionária funciona como um adsorvente e os componentes da mistura vão sendo adsorvidos seletivamente de acordo com as interações moleculares que cada composto tem com o material adsorvente.

Entre as finalidades desse ensaio estão, determinar a identidade de dois compostos, definir o número de componentes de uma mistura, apontar o solvente

apropriado para uma separação por cromatografia em coluna, monitorar o andamento de uma reação, entre outros (FERREIRA, 2014).

5 Materiais e Métodos

5.1 Materiais

Todos os materiais, incluindo equipamentos, vidrarias e reagentes utilizados nos experimentos e ensaios do trabalho, estão presentes na lista abaixo:

- Acetato de Etila;
- Acetona (Vetec) (solvente de secagem);
- Ácido Acético Glacial (Vetec);
- Ácido Clorídrico (Vetec);
- Água Destilada;
- Aparelho 743 Rancimat da Metrohm®;
- Aparelho 831 KF Coulometer da marca Metrohm®;
- Aparelho de vaso fechado Pensky-Martens, modelo APM-6;
- Balança analítica com 0,1 mg de precisão.
- Balança Analítica com precisão de 0,1mg;
- Balança analítica da marca Gehaka® com precisão de duas casas decimais;
- Balão Volumétrico (10 mL);
- Banho de água termostatizado, BROOKFIELD TC-501;
- Bastão de Vidro;
- Bécher (2L);
- Bécher (5L);
- Bureta (10 mL);
- Bureta (50 mL);
- Butanotriol (Sigma-Aldrich);
- Câmara com cristais de Iodo;
- Capilar;
- Capsula de vidro;

- Chapa de Aquecimento e Agitação;
- Ciclohexano (Vetec);
- Cromatógrafo à Gás GC-2010 com auto-injetor AOC-20i da Marca

Shimadzu;

- Cromatógrafo Varian CP 3800;
- Cuba Cromatográfica;
- Cuba para fulgor;
- Densímetro automático modelo DMA 4500M da marca Anton Paar®;
- Dioleína (Sigma-Aldrich);
- Erlenmeyer com tampa;
- Erlenmeyer;
- Espectrofotômetro por Transformada de Fourier IRAfinity-1 Shimadzu;
- Etanol (Vetec);
- Funil de Büchner;
- Funil de Decantação (1 e 2 L);
- Glicerol (Sigma-Aldrich);
- Heptano (Vetec) (solvente de lavagem);
- Hexano;
- Hidróxido de potássio (Vetec);
- Indicador Amido;
- Indicador α -naftol;
- Isopropanol (Vetec);
- Kitasato;
- Metanol (Vetec);
- Monooleína (Sigma-Aldrich);
- MSTFA (Sigma/Fluka);
- Nanodecanoato de Metila;
- N-Heptano (Vetec);
- Papel de Filtro;
- Pinça;
- Pipeta Volumétrica (20 mL);
- Pipeta Volumétrica (25 mL);

- Piridina (Sigma-Aldrich);
- Placas de alumínio revestidas com sílica;
- Proveta de 10 mL;
- Proveta de 25 ml;
- Proveta de 5 ml;
- Reômetro cone e placa marca BROOKFIELD LV-DVIII;
- Seringa de vidro (5 mL);
- Seringas de plástico (5 mL) com agulha;
- Solução Iodeto de Potássio 10%;
- Solução Wijs;
- Sulfato de Sódio (Isofar);
- Termômetro;
- Tiosulfato de Sódio (0,1M);
- Tolueno (Vetec);
- Tricaprina (Sigma-Aldrich);
- Trioleína (Sigma-Aldrich);
- Viscosímetro automático MiniAv Cannon.

5.2 Métodos

5.2.1 Homogeneização e Filtração do Óleo de Soja Residual.

A matéria-prima para a obtenção das amostras de biodiesel desse projeto foi o óleo de soja residual da cocção de alimentos. Este óleo foi obtido de forma doméstica totalizando 8 L.

Inicialmente em um bécher, sob agitação magnética, fez-se a homogeneização desse óleo. Como pode ser visto na Figura 4.



Figura 4 - Homogeneização do óleo de soja resíduo de fritura

O segundo passo consistiu na filtração desse óleo para que restos de alimentos e outras partículas em suspensão fossem retiradas. Para tal foi utilizado um Kitasato, um funil de Büchner, papel de filtro e uma bomba a vácuo. Após a filtração o óleo foi armazenado em frascos âmbar de 1L cada. A Figura 5 apresenta o resíduo retido após a filtração.

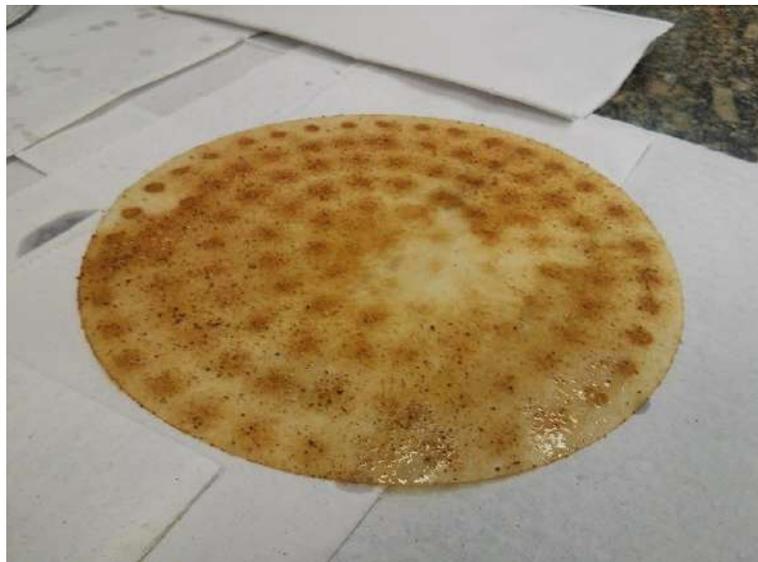


Figura 5 - Particulados retidos no papel de filtro após a filtração à vácuo.

5.2.2 Caracterização do Óleo

A fim de se caracterizar o óleo obtido, foram realizados três ensaios no óleo de soja filtrado, massa específica, teor de água pelo método Karl Fischer e índice de acidez.

5.2.2.1 Massa Específica

O ensaio, baseado na norma ABNT NBR 14065, consiste em injetar, com auxílio de uma seringa, cerca de 2 mL de amostra dentro do densímetro automático modelo DMA 4500M da marca Anton Paar®, já programado para a temperatura desejada (20° C). Dentro do aparelho tem um tubo em U, que oscila a uma determinada frequência, essa frequência de oscilação é o que define a massa específica da amostra. Após alguns segundos o aparelho apresenta o resultado expresso em g/mL.

5.2.2.2 Teor de Água

O procedimento foi realizado, de acordo com a norma ASTM D6304. Com auxílio de uma seringa, pesou-se cerca de 0,2 g. Essa amostra é injetada na célula do aparelho 831 KF Coulometer da marca Metrohm® e ocorre então a titulação coulométrica. O teor de água é calculado de acordo com a fórmula:

$W1/W2$, em mg/kg ou $\mu\text{g/g}$.

Onde,

$W1$ = massa de água titulada, em mg ou μg .

$W2$ = massa da amostra usada, em kg ou g,

5.2.2.3 Índice de Acidez

O ensaio foi executado segundo a norma ASTM D974. É feito a partir da titulação de 20 ± 2 g da amostra de óleo, adicionado a 100 mL de solvente (solução 1:1 de tolueno e isopropanol). O hidróxido de potássio foi usado como titulante. O indicador α -naftol foi adicionado e a titulação realizada até o aparecimento da coloração esverdeada por no mínimo 15 segundos. Posteriormente também é feita a titulação da amostra em branco.

O índice de acidez foi calculado pela equação:

$$IA = \frac{[56,1 \times (VA - VB) \times C]}{m}, \quad \text{em mg KOH/ g}$$

Onde:

VA é o volume, em mL, de solução de KOH usada na titulação da amostra;

VB é o volume, em mL, de solução de KOH usada na titulação do branco;

C é a concentração molar da solução de KOH;

m é a massa em gramas da amostra.

56,1 é a massa molar do KOH.

5.2.3 Síntese do Biodiesel

5.2.3.1 Biodiesel a partir do metanol

Para a síntese do biodiesel metílico foram utilizados 3 L de rejeito de óleo de fritura, 1,05 L de metanol e 45 g de hidróxido de potássio. A razão molar foi de 1:9, um mol de óleo para 9 mols de álcool.

Primeiramente, utilizando um bécher, uma chapa de aquecimento e agitação, obteve-se a solução de metóxido de potássio. A temperatura foi mantida a 40° C até a completa dissolução do hidróxido de potássio (Figura 6).



Figura 6 - Solução de metóxido de potássio

Posteriormente essa solução foi vertida lentamente no rejeito de óleo de fritura, a temperatura de 40° C.

A reação de transesterificação foi conduzida sob agitação e temperatura constante de 40° C durante o tempo de 60 min (Figura 7).



Figura 7 - Síntese do Biodiesel metílico

Após esse tempo a mistura reacional foi posta em funis de decantação (Figura 8). Deixada em repouso por 16 h para separação das fases. Após esse tempo, a fase inferior composta por glicerina foi retirada e a fase superior composta por biodiesel foi medida em proveta para verificação do rendimento da reação.



Figura 8 - Mistura reacional antes (A) e depois (B) do tempo de separação das fases.

Após a separação de fases, foi efetuada a lavagem do biodiesel. Esta lavagem foi feita de duas formas distintas: Metade da amostra foi lavada com uma solução de ácido clorídrico 0,5% v/v, e por fim com água destilada. O restante foi lavado apenas com a água destilada.

O último passo foi a secagem do biodiesel. Para tal, foi utilizado o agente dessecante sulfato de sódio, que foi posto em um funil com papel de filtro por onde a amostra foi vertida (Figura 9).



Figura 9 - Secagem do biodiesel metílico

5.2.3.2 Biodiesel Etílico

5.2.3.2.1 Rota 1

Para a síntese do biodiesel etílico foram utilizados 3 L de óleo de soja residual, 2,05 L de etanol e 27,61 g de hidróxido de potássio. A razão molar foi de 1:12, um mol de óleo para 12 mols de álcool.

Primeiramente, utilizando um bécher, uma chapa de aquecimento e agitação, foi feita a solução de etóxido de potássio. A temperatura foi mantida a 40° C até a completa dissolução do hidróxido de potássio.

Posteriormente essa solução foi vertida lentamente no rejeito de óleo de fritura a temperatura de 40° C.

A reação de transesterificação foi conduzida sob agitação e temperatura de 40° C por 90 min.

Após esse tempo, a mistura reacional foi posta em funis de decantação, deixando em repouso por 16 h para separação das fases. Ao término do tempo foi observado que a separação de fases não ocorreu, sendo assim, foi adicionado ao funil de decantação certa quantidade de glicerol, para que a separação ocorresse. (BATISTA, 2009).

Após a separação das fases, foi feita a lavagem das amostras. Novamente metade do biodiesel foi lavado com ácido clorídrico 0,5 % v/v e depois lavado com água destilada e o restante foi lavado apenas com água destilada.

O último passo foi a secagem do biodiesel. Para tal foi utilizado o agente dessecante sulfato de sódio que foi posto em um funil com papel de filtro por onde a amostra foi vertida.

5.2.3.2.2 Rota 2

A segunda rota de síntese do biodiesel etílico foi feita com a mesma metodologia da primeira rota, utilizando 2 L de óleo de soja residual, 1,5 L de etanol e 18,41 g de hidróxido de potássio. A razão molar se manteve em 1:12, um mol de óleo para 12 mols de álcool. A temperatura de reação foi de 70° C e o tempo de reação foi de 90 min.

5.2.4 Caracterização do biodiesel

5.2.4.1 Índice de Acidez

Para a determinação do índice de acidez do biodiesel foi utilizado os mesmos materiais e procedimentos descritos no tópico 5.1.1.3, excetuando-se a troca do indicador de α -naftol para fenolftaleína.

5.2.4.2 Massa Específica

Para o cálculo da massa específica das amostras de biodiesel foi utilizado os mesmos materiais e procedimentos do item 5.1.1.1.

5.2.4.3 Teor de Água

Para a determinação do teor de água presente nas amostras de biodiesel foi utilizado os mesmos materiais e métodos do item 5.1.1.2.

5.2.4.4 Viscosidade Cinemática

O ensaio, baseado na norma ABNT NBR 10441, consiste na medição do tempo de escoamento de um determinado volume de líquido que flui sob a ação da força da gravidade, através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado.

O ensaio foi realizado a temperatura de 40°C e dois sensores em pontos distintos determinaram o tempo de escoamento da amostra.

O cálculo da viscosidade cinemática é dado pela seguinte fórmula:

$$V = C \times t$$

Onde:

V é a viscosidade cinemática determinada em mm²/s;

C é a constante de calibração do tubo viscosimétrico, em mm²/s;

t é a medida do tempo de fluxo em segundos.

5.2.4.5 Ponto de Fulgor

O ensaio, segundo a norma ABNT NBR 14598, consiste em colocar cerca de 50 mL de amostra em uma cuba fechada. Uma pequena chama é posta em contato com a amostra a cada 2° C. O ponto de fulgor é a menor temperatura em que os vapores da amostra ao entra em contato com a chama se inflamam.

5.3.4.6 Índice de Iodo

Para a determinação do índice de iodo pesou-se, em uma cápsula de vidro, 0,13 a 0,15 g de amostra. Essa cápsula foi colocada, com o auxílio de uma pinça, em um erlenmeyer juntamente com 20 mL do solvente (ácido acético glacial e ciclohexano 1:1) e 25 mL da solução comercial de Wijs. A mistura fica em repouso durante 1 hora em ambiente escuro. Em seguida colocamos 20 mL de solução de iodeto de potássio 10% e 150 mL de água destilada. A titulação foi feita com tiossulfato de sódio 0,1M e o indicador usado foi o amido. O fim da titulação foi observado pelo aparecimento da cor branca leitosa na solução. Uma titulação em branco também foi realizada.

Este ensaio é baseado na norma EN 14111.

O índice de iodo é dado pela seguinte equação:

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{12,69 \times C \times (V_2 - V_1)}{m}$$

Onde:

C - Concentração Molar da solução de tiosulfato de sódio;

V_2 - Volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação do ensaio em branco (mL);

V_1 - Volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação da amostra (mL);

m - Massa da amostra (g).

12,69 - Fator de padronização do tiosulfato de sódio.

5.2.4.7 Estabilidade Oxidativas

A análise baseada na norma EN 14112, consiste em passar uma corrente de ar por 3 g de amostra enquanto a mesma esta sendo aquecida a temperatura de 110°C. Os vapores formados vão por dentro de um tubo para uma solução de água onde um eletrodo mede sua condutividade. O ensaio chega ao fim quando a condutividade da água para de oscilar e o resultado é o tempo em que a análise ocorreu.

5.2.4.8 Teor de Éster

Este ensaio consiste na determinação do teor de éster metílico compreendido entre C_6 e C_{24} em amostras de biodiesel, de acordo com a norma EN 14105, usando o nanodecanoato de metila (FAME C19) como padrão interno. Nessa análise utilizou-se o cromatógrafo a gás Varian com detector de ionização por chama.

Foi pesado 100,0 mg \pm 0,1mg de amostra previamente homogeneizada em frasco de vidro de 10 mL. Posteriormente adicionou-se aproximadamente 100,0 mg \pm 0,1mg de nanodecanoato de metila e 10 mL de tolueno.

Em seguida foi injetada uma alíquota de 1 μ L no cromatógrafo. A integração foi realizada a partir do pico do hexanoato de metila ($C_6:0$) até o éster tetracosenoato de metila ($C_{24}:1$), considerando todos os picos entre eles, até mesmo os de pequenas áreas.

A concentração de éster (C), expressa como percentual de massa, foi calculada usando a fórmula abaixo:

$$C = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{W_{EI}}{W} \times 100$$

Onde:

$\sum A$ = é a área total dos picos compreendidos desde o éster metílico C₆ até C_{24:1};

A_{EI} = é a área do pico correspondente ao nanodecanoato de metila;

W_{EI} = é a massa, em mg, do nanodecanoato de metila utilizado como padrão interno;

W = é a massa, em miligramas, da amostra.

5.2.3.9 Teor de Glicerina Livre, Glicerina Total, Mono, Di e Triglicerídeos.

Definir as variáveis de operação do cromatógrafo. Pesar com precisão de 0,1 mg cerca de 100 mg de amostra diretamente em um vial de 10 mL. Usando seringas micrométricas, adicionar exatamente 100 µL de cada padrão interno e MSTFA. Agitar os frascos, e deixar durante 15 a 20 minutos à temperatura ambiente. Adicionar cerca de 8 mL de n-Heptano para o vial e agitar.

Injetar 1 µl da mistura de reação na coluna do cromatógrafo e iniciar a análise. Esperar o gráfico com os picos e fazer a quantificação dos elementos em estudo.

5.2.3.10 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier

Colocou-se aproximadamente 3 gotas da amostra no aparelho e após a análise o software do aparelho nos dá o gráfico do IV.

5.2.3.11 Reologia

Para o estudo do comportamento reológico os parâmetros utilizados foram: temperatura de 25 °C e 40 °C, *spindle* CP40, faixa da taxa de cisalhamento de 100 a 480 s⁻¹ e 0,5 mL da amostra.

5.2.3.12 Cromatografia em Camada Delgada

Primeiramente marcou-se na parte inferior da placa revestida com sílica onde foi o ponto de partida da corrida da amostra, e na parte superior o ponto final da corrida. Em seguida preparou-se a cuba cromatográfica revestindo a mesma com papel de filtro e colocando 20 ml de hexano e 2 ml de acetato de etila. Com auxílio de um capilar pingou-se uma pequena gota (spot) da amostra no ponto de partida e colocou-se a placa dentro da cuba cromatográfica. Ao final da corrida, a placa foi passada para a câmara de iodo e após alguns segundos retirou-se a placa já com a corrida revelada.

6 Resultados e Discussão

6.1 Caracterização do óleo

6.1.1 Massa específica

A massa específica foi determinada no aparelho Anton Paar modelo DMA 4500M. O resultado encontrado foi de $0,9205 \text{ g/cm}^3$ ou $920,5 \text{ kg/m}^3$ para a temperatura de 20° C . Este resultado foi utilizado para os cálculos da razão molar para a estequiometria da reação para síntese do biodiesel.

6.1.2 Teor de Água

A quantidade de água encontrada no óleo de soja resíduo de fritura foi de 651 mg/kg . Menor do que se esperava, visto que esse óleo é proveniente do processo de cocção de alimentos. Logo, o teor baixo de água indica que o óleo pode ser usado como insumo para a produção do biodiesel.

6.1.3 Índice de Acidez

O índice de acidez é de extrema importância na produção de biodiesel, visto que um alto valor de acidez do óleo residual acarretaria em um baixo rendimento na síntese do biodiesel. Um alto índice de acidez indica uma grande quantidade de ácidos graxos livres na matéria-prima, o que favoreceria a formação de sabão. O

índice de acidez do óleo de fritura deve estar dentro da recomendação para a produção de biodiesel, ou seja, deve ser menor que 1 mg KOH/g de óleo (BECHARA,2013).

O resultado encontrado para o óleo residual foi de 0,43 mgKOH/g, indicando a pouca quantidade de ácidos graxos livres (AGL) presentes na amostra, desta forma, o óleo pode ser usado diretamente na transesterificação sem ter que passar por uma esterificação previamente.

6.2 Síntese do Biodiesel

6.2.1 Biodiesel metílico

Para a síntese do biodiesel a partir do metanol foi utilizada uma razão molar de 1:9. Apesar de a literatura garantir bons rendimentos com uma razão de 1:6 o excesso de álcool foi utilizado para favorecer a reação, deslocando o equilíbrio químico a favor da formação do biodiesel.

O catalisador utilizado foi o KOH, a reação em meio básico tem a vantagem de poder ser feita em temperatura ambiente, enquanto reações em meio ácido devem ser feitas em altas temperaturas. O KOH ao reagir com o metanol forma ânions metóxidos que são nucleófilos mais fortes que o metanol. (RINALDI, 2007).

A quantidade de catalisador utilizada foi de 1,5 % m/m de óleo. Quantidades elevadas de KOH podem favorecer a formação de sabão no meio, diminuindo o rendimento reacional.

Dos 3 L de óleo usado como matéria-prima foram obtidos aproximadamente 2,5 L, sendo o rendimento por volta de 83 % (v/v)

As amostras produzidas foram denominadas BMA (Biodiesel Metílico lavado com Ácido) e BMW (Biodiesel Metílico lavado com Água).

6.2.2 Biodiesel Etílico

6.2.2.1 Rota 1

A síntese do biodiesel utilizando o etanol é um pouco mais complicada, por ser mais higroscópico que o metanol, pode conter água no meio reacional o que dificulta a síntese da reação.

Após a síntese, a mistura foi posta em funis de separação e depois de um período de 16h a separação das fases não ocorreu. Uma explicação para isso é a maior afinidade do glicerol com o éster etílico o que dificulta a separação.

A separação só ocorreu quando foi posto no meio um pouco de glicerol externo, este glicerol perturbou o equilíbrio entre as fases, ocasionando a separação da mesma (BATISTA, 2009).

Ainda assim, durante a lavagem observou-se a formação de sabão. Ao final do processo de lavagem foi obtido cerca de 700 mL de biodiesel dando um rendimento em torno de 24% (v/v).

As amostras produzidas foram denominadas BEA1 (Biodiesel Etílico lavado com Ácido pela rota1) e BEW1 (Biodiesel Etílico lavado com Água pela rota1).

6.2.2.2 Rota 2

Para a rota 2 a temperatura reacional foi de 70° C. A síntese foi feita como descrito na rota 1 e ao final do processo de lavagem a quantidade de biodiesel produzida foi de 1,2 L o que mostra um rendimento de 60%. O rendimento foi mais satisfatório que o encontrado na rota 1, porém abaixo do rendimento encontrado para o biodiesel metílico.

As amostras produzidas foram denominadas BEA2 (Biodiesel Etílico lavado com Ácido pela rota2) e BEW2 (Biodiesel Etílico lavado com Água pela rota2).

Na tabela 5 estão representados os resultados para as sínteses feitas.

Tabela 4 - Resultados das Sínteses

Álcool	Catalisador	Razão Molar	Temperatura (°C)	Tempo de Reação (min)	Lavagem	Nome da Amostra	Rendimento
Metanol	KOH	1:9	40	60	Ácido	BMA	83 %
					Água	BMW	
Etanol		1:12	40	90	Ácido	BEA1	24 %
					Água	BEW1	
		70	Ácido		BEA2	60 %	
			Água		BEW2		

Além dessas 6 amostras sintetizadas ainda foi pego mais uma amostra de biodiesel de soja refinado denominada BSR. Essa amostra serviu como comparativo entre o biodiesel de óleo de soja usado e o biodiesel de óleo de soja virgem.

6.3 Caracterização do biodiesel

6.3.1 Índice de Acidez

Os resultados para o índice de acidez das amostras de biodiesel podem ser observados segundo a Tabela 5:

Tabela 5 - Resultados obtidos para o índice de acidez

Índice de Acidez						
Amostras	Massa pesada (g)	Volume de Titulante Gasto (mL)	Volume do Branco (mL)	Concentração de KOH (mol/L)	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Especificação (mgKOH/g)
BMA	20,51	0,80	0,05	0,0925	0,19	0,50
BMW	20,12	0,85	0,05	0,0925	0,20	
BEA1	20,43	1,95	0,05	0,0925	0,48	
BEW1	20,23	0,65	0,05	0,0925	0,15	
BEA2	18,99	5,15	0,05	0,0930	1,40	
BEW2	18,39	1,10	0,05	0,0930	0,30	
BSR	20,20	0,50	0,05	0,0938	0,12	

Podemos notar que todas as amostras ficaram em conformidade com a especificação, exceto o BEA2. O índice de acidez elevado para esta amostra pode indicar que após a lavagem ácida, não ocorreu a devida neutralização do pH da amostra. Podemos notar também que a influência da lavagem não afetou a acidez do biodiesel metílico, pois o índice de acidez das amostras BMA e BMW foram praticamente idênticos. Já para as amostras de biodiesel etílico é observada menor acidez para as amostras lavadas apenas com água.

6.3.2 Massa Específica

Os resultados para a massa específica das amostras de biodiesel estão resumidos na Tabela 6:

Tabela 6 - Resultados obtidos para a massa específica das amostras

Massa Específica		
Amostras	Massa Específica a 20° C (kg/m ³)	Especificação (kg/m ³)
BMA	882	850 a 900
BMW	881,9	
BEA1	901,2	
BEW1	884,6	
BEA2	878,4	
BEW2	876,7	
BSR	882	

Podemos observar a partir dos resultados que todas as amostras ficaram dentro da especificação exceto a BEA1, isto pode indicar que a amostra não foi totalmente purificada. Podemos notar também que as densidades das amostras de biodiesel etílico feitas na rota 2 (BEA2 e BMW2) apresentam as menores densidades, estando essas amostras com uma menor quantidade de impurezas.

6.3.3 Teor de Água

Os valores do teor de água pelo método Karl Fischer são apresentados na Tabela 7:

Tabela 7 - Resultados obtidos do teor de água

Teor de Água - Karl Fischer					
Amostras	Massa Pesada (g)	Água Titulada (µg)	Teor de Água (mg/kg)	Média (mg/kg)	Especificação (mg/kg)
BMA	1,1454	1220,9	1065,9	1053	200
	1,1185	1163,1	1039,9		
BMW	1,1016	830,6	754,0	751	
	1,1677	874,4	748,8		
BEA1	1,2179	804,8	660,8	673	
	1,1900	814,6	684,5		
BEW1	1,1600	1001,1	863,0	862	
	1,1067	952,1	860,3		
BEA2	1,1091	1131,7	1020,4	1007	
	1,1472	1140,8	994,4		
BEW2	1,1625	803,3	691,0	689	
	1,1290	775,5	686,9		
BSR	1,3692	374,5	273,5	271	
	1,4032	377,2	268,8		

Podemos notar a partir dos resultados que o teor de água das amostras está fora da especificação do biodiesel. A quantidade de água encontrada nas amostras mostra uma falha no processo de separação de fases e secagem das mesmas, o que pode ter ocorrido devido ao pouco tempo de contato das amostras com o agente dessecante sulfato de sódio.

6.3.4 Viscosidade Cinemática

Os valores da viscosidade cinemática a 40°C se encontram na Tabela 8:

Tabela 8 - Resultados obtidos para viscosidade cinemática à 40°C

Viscosidade Cinemática a 40° C				
Amostras	t ₁ (s)	t ₂ (s)	v (mm ² /s)	Especificação (mm ² /s)
BMA	136,25	136,3	4,162	3,0 a 6,0
BMW	136,08	136,09	4,157	
BEA1	41,15	41,17	11,620	
BEW1	183,03	182,66	5,587	
BEA2	153,25	152,99	4,678	
BEW2	144,37	144,47	4,412	
BSR	140,90	140,63	4,300	

Podemos notar que novamente a amostra BEA1 ficou fora da especificação apresentando uma viscosidade elevada, essa viscosidade pode indicar a presença de sabão residual ou glicerídeos não reagidos na amostra (Lobô, 2009). Podemos notar também que a alta viscosidade da amostra BEA1 influenciou no resultado da massa específica, fazendo com que a amostra ficasse fora da especificação.

6.3.5 Ponto de Fulgor

Os resultados obtidos para o ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens foram resumidos na Tabela 9:

Tabela 9 - Resultados obtidos para o ponto de fulgor Pensky Martens

Ponto de Fulgor - Pensky-Martens		
Amostras	Ponto de Fulgor (°C)	Especificação (°C) mín
BMA	177,5	100
BMW	181,5	
BEA1	192,5	

BEW1	190,5
BEA2	188,5
BEW2	190,5
BSR	183,0

Os resultados obtidos ficaram dentro da especificação, e comprovaram a ausência de álcool nas amostras, visto que, o álcool faz com que o ponto de fulgor caia significativamente.

6.3.6 Índice de Iodo

O ensaio de índice de iodo teve como resultado os valores que seguem na Tabela 10:

Tabela 10 - Resultados do índice de iodo

Índice de Iodo						
Amostras	Massa Pesada (g)	Volume do Titulante (mL)	Volume do Branco (mL)	Concentração do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mol/L)	Índice de Iodo (g/100g)	Especificação
BMA	0,1338	29,5	43,1	0,0996	128,5	Anotar
BMW	0,1364	29,2			127,9	
BEA1	0,1406	29,8			118,7	
BEW1	0,1415	29,3			122,4	
BEA2	0,1330	30,2			121,6	
BEW2	0,1367	29,9			121,1	
BSR	0,1349	29,9			124,06	

Através dos resultados podemos observar valores próximos em relação as amostras sintetizadas e o biodiesel de soja refinado.

6.3.7 Estabilidade Oxidativas

Os resultados da estabilidade à oxidação estão resumidos na Tabela 11:

Tabela 11 - Resultados estabilidade oxidativas

Estabilidade Oxidativas		
Amostras	Tempo de Indução (h)	Especificação (h)
BMA	3,17	8
BMW	3,96	
BEA1	2,17	

BEW1	4,47	
BEA2	2,82	
BEW2	3,58	
BSR	4,50	

Os resultados mostram que todas as amostras ficaram fora da especificação. Um baixo tempo de indução indica um menor tempo de vida útil do biodiesel fazendo com que ele se degrade precocemente. Em relação a lavagem com ácido ou com água, podemos observar que as amostras lavadas com água conseguiram tempo de indução maiores que as lavada com ácido. Isto pode indicar que a acidez da amostra favoreça a degradação do biodiesel, diminuindo sua vida útil. Para um aumento no tempo de indução das amostras poderiam ser utilizados agentes antioxidantes, melhorando a qualidade das amostras nesse aspecto.

6.3.8 Teor de Éster

A análise do teor de éster foi feita apenas para as amostras BMA e BMW visto que a norma EN 14105 é baseada no procedimento para a análise de ésteres metílicos de ácido graxos. Os resultados foram de $98,2 \pm 0,1$ %(m/m) para o BMA e $98,0 \pm 0,1$ %(m/m) para o BMW.

6.3.9 Teor de Glicerina Livre, Glicerina Total, Mono, Di e Triglicerídeos.

Os resultados para as amostras podem ser vistos na Tabela 12:

Tabela 12 - Resultados obtidos para o teor de glicerina livre, total, mono, di e triglicerídeos

Teor de Glicerina Livre, Total, Mono, di e triglicerídeos					
Amostras	Mono (%m)	Di (%m)	Tri (%m)	Glicerina Livre (%m)	Glicerina Total (%m)
Especificação	0,70	0,20	0,20	0,02	0,25
BMA	0,22	0,07	0,05	0,00	0,07
BMW	0,23	0,07	0,05	0,00	0,07
BEA1	2,38	10,71	9,21	0,00	3,17
BEW1	1,50	3,16	8,72	0,00	1,77
BEA2	0,99	0,77	1,35	0,00	0,51
BEW2	0,84	0,13	0,05	0,00	0,24
BSR	0,55	0,13	0,05	0,00	0,17

Os resultados mostram que enquanto as amostras metílicas tiveram resultados dentro da especificação. As amostras feitas com o etanol apresentaram índices de glicerol acima do permitido. Comprovando a dificuldade na separação do biodiesel etílico do glicerol que apresentam maior afinidade entre si. O etanol, em relação ao metanol, leva desvantagem sobre esse aspecto, pois consegue fazer com que as partículas de glicerina fiquem mais dispersas no biodiesel (MARQUES, 2011).

Podemos notar que dentre as amostras, a BEA1 apresentou os valores mais elevados de glicerina, mostrando que o processo de purificação da mesma não foi eficaz.

As amostras de biodiesel etílico feitas à 40°C apresentaram teor maior de glicerina em relação as amostra de biodiesel etílico feitas a 70°C. Isso mostra uma maior eficiência na síntese feita pela rota 2, obtendo uma conversão maior de triglicerídeos em biodiesel.

6.3.10 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier

O espectro para a amostra BMA pode ser visto na Figura 10 e para a amostra BMW na Figura 11.

Para ambas as amostras, os espectros indicam as vibrações dos grupamentos presentes no biodiesel. Os espectros para as amostras BMA e BMW mostram regiões características de ésteres. A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração C-H, entre 2960 e 2880 cm^{-1} , e pela deformação C-H, entre 1500 e 1300 cm^{-1} . As bandas, em torno de 1750 e 1150 cm^{-1} , representam o estiramento C=O e C-O, respectivamente, indicando a presença de éster. Na faixa de 1100 a 700 cm^{-1} , há bandas referentes a vibrações do grupo C-C.

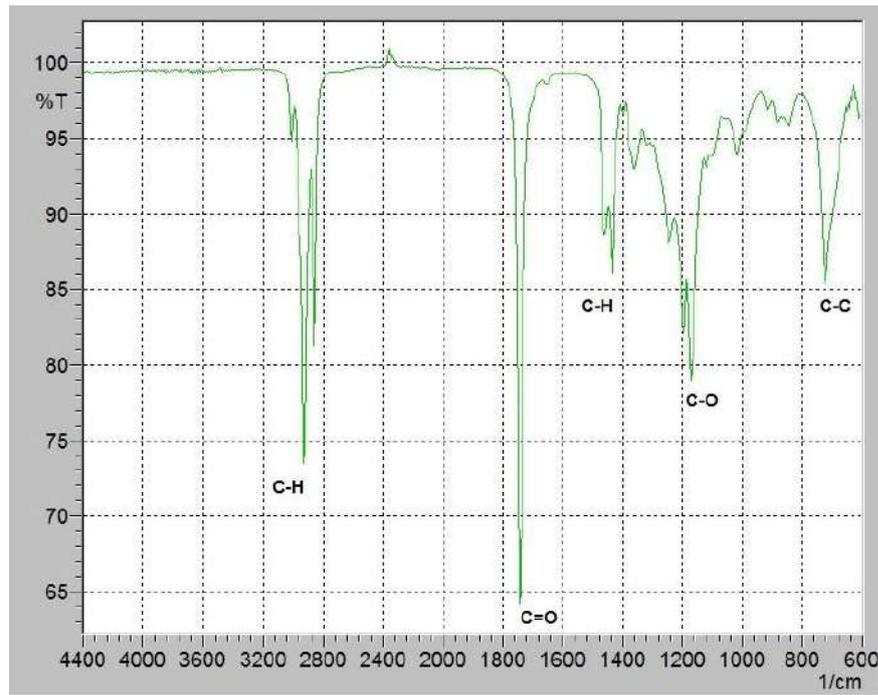


Figura 10 - Espectro do biodiesel metílico lavado com ácido (BMA)

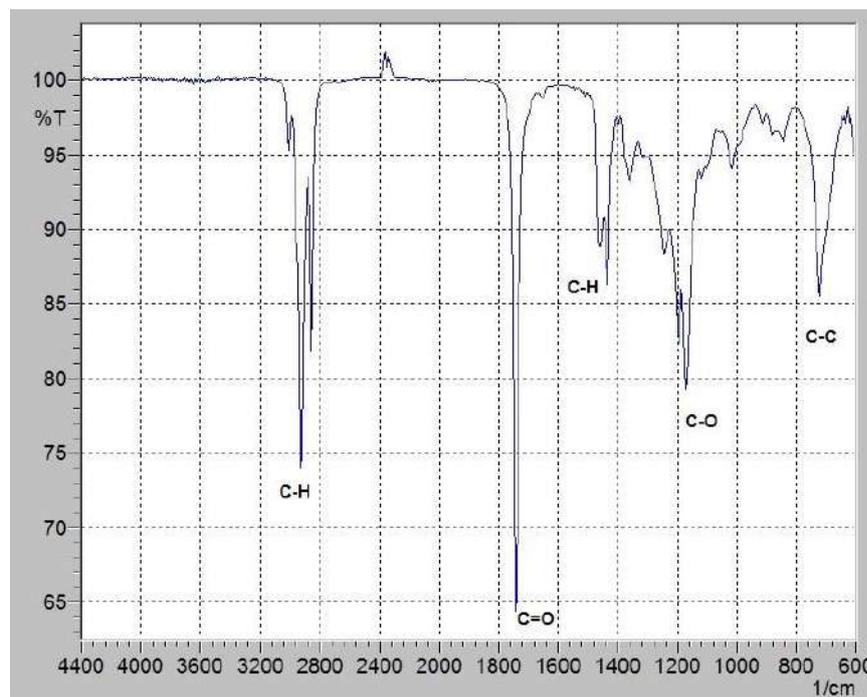


Figura 11 - Espectro do biodiesel metílico lavado com água (BMW)

O espectro para a amostra BEA1 pode ser visto na Figura 12 e para a amostra BEW1 na Figura 13.

Os espectros para as amostras BEA1 e BEW1 mostram regiões características de ésteres. Podemos verificar a presença de longas cadeias carbônicas pela vibração C-H, entre 2960 e 2880 cm^{-1} , e pela deformação C-H, entre

1500 e 1300 cm^{-1} . As bandas indicando a presença de éster, representadas pelo estiramento C=O e C-O, em torno de 1750 e 1150 cm^{-1} , respectivamente. A faixa de 1100 a 700 cm^{-1} , com bandas referentes a vibrações do grupo C-C. Contudo, para a amostra BEA1 temos uma interferência na faixa de 3600 cm^{-1} e 3920 cm^{-1} referente a hidroxila.

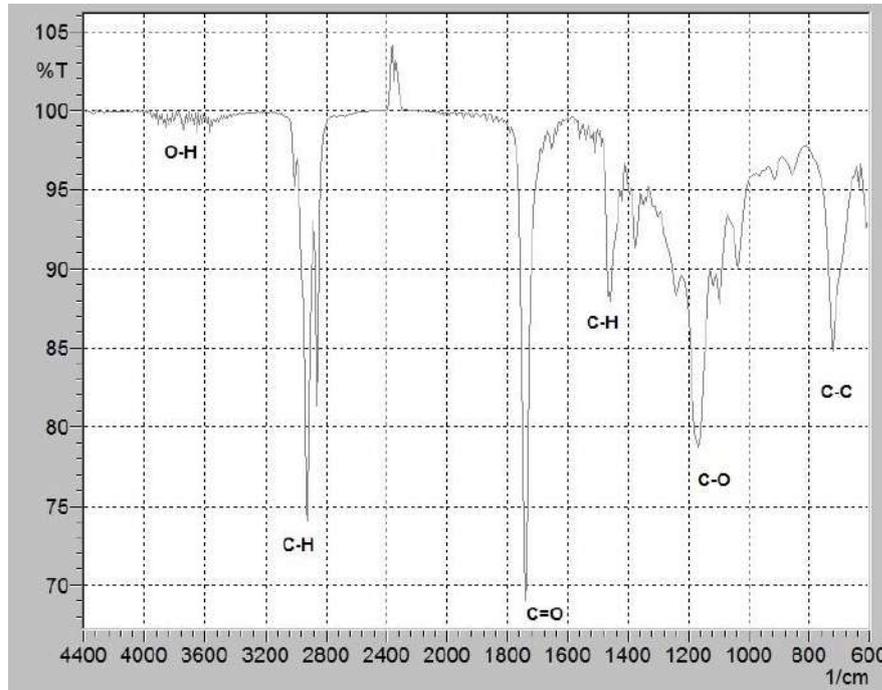


Figura 12 - Espectro para o biodiesel etílico lavado com ácido (rota 1) (BEA1)

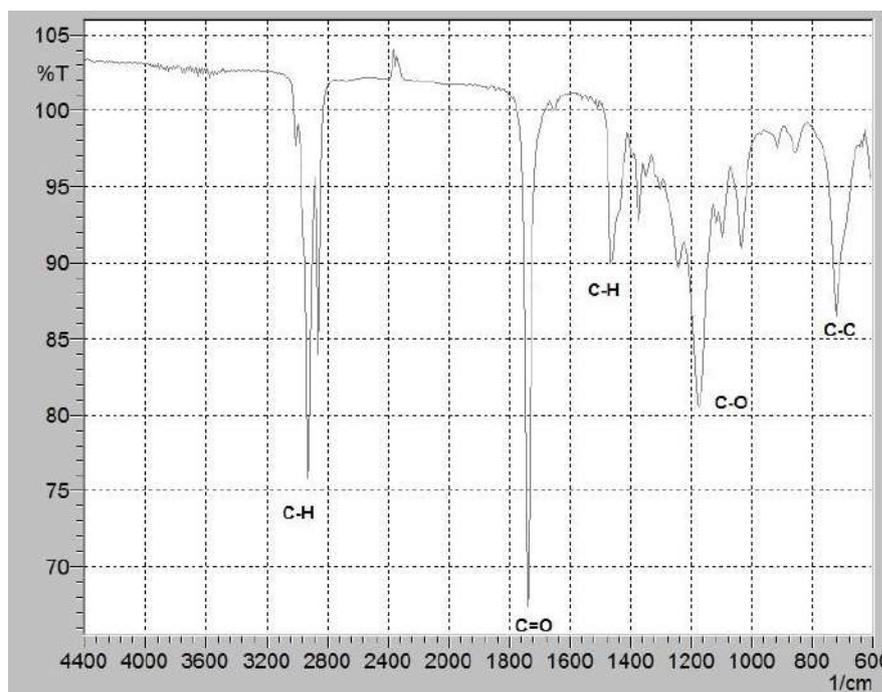


Figura 13 - Espectro para o biodiesel etílico lavado com água (rota 1) (BEW1)

O espectro para a amostra BEA2 pode ser visto na Figura 14 e para a amostra BEW2 na Figura 15.

Os espectros para as amostras BEA2 e BEW2 mostram regiões características de ésteres. Assim como nas amostras anteriores, podemos verificar a presença de longas cadeias carbônicas pela vibração C-H, entre 2960 e 2880 cm^{-1} , e pela deformação C-H, entre 1500 e 1300 cm^{-1} , as bandas indicando a presença de éster, representadas pelo estiramento C=O e C-O, em torno de 1750 e 1150 cm^{-1} , respectivamente, e a faixa de 1100 a 700 cm^{-1} , com bandas referentes a vibrações do grupo C-C.

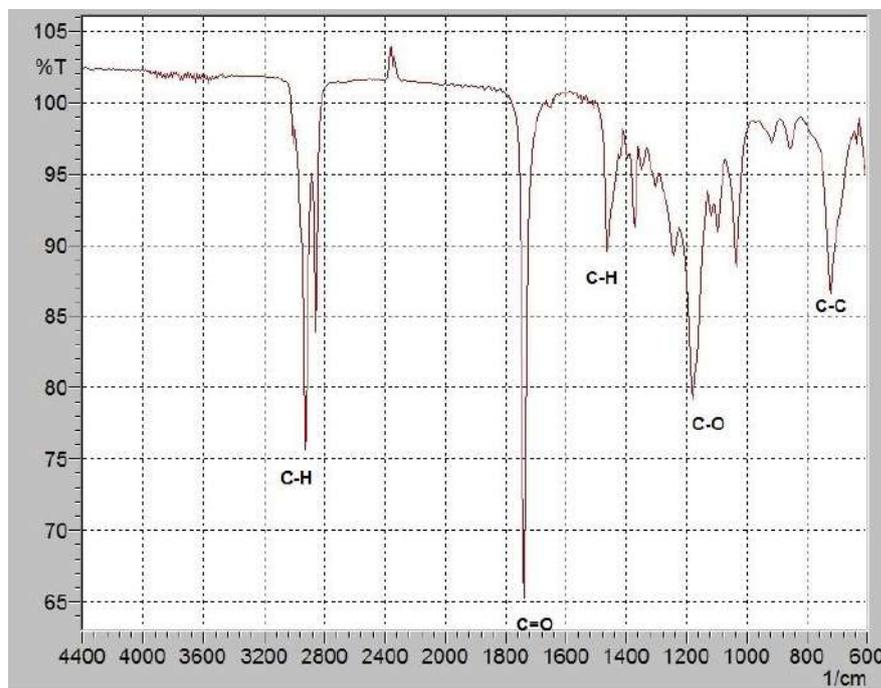


Figura 14 - Espectro do biodiesel etílico lavado com ácido (rota 2) (BEA2)

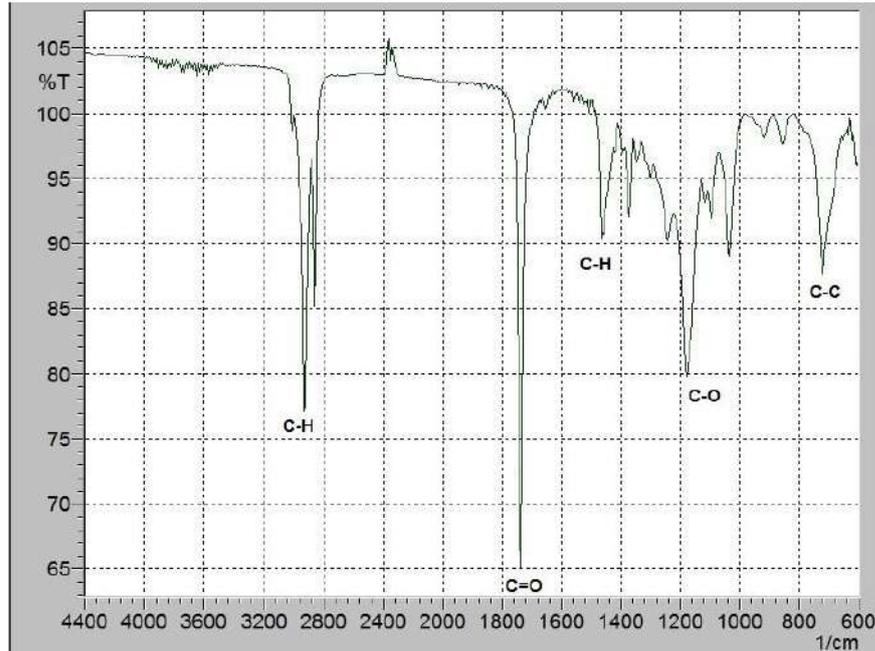


Figura 15 - Espectro do biodiesel etílico lavado com água (rota2) (BEW2)

O espectro para a amostra BSR pode ser visto na Figura 16.

O espectro para a amostra BRS mostra regiões características de ésteres. Podemos verificar a presença de longas cadeias carbônicas pela vibração C-H, entre 2960 e 2880 cm^{-1} , e pela deformação C-H, entre 1500 e 1300 cm^{-1} . As bandas indicando a presença de éster, representadas pelo estiramento C=O e C-O, em torno de 1750 e 1150 cm^{-1} , respectivamente. A faixa de 1100 a 700 cm^{-1} , com bandas referentes a vibrações do grupo C-C. E uma leve interferência na faixa de 3600 cm^{-1} e 3920 cm^{-1} referente a hidroxila.

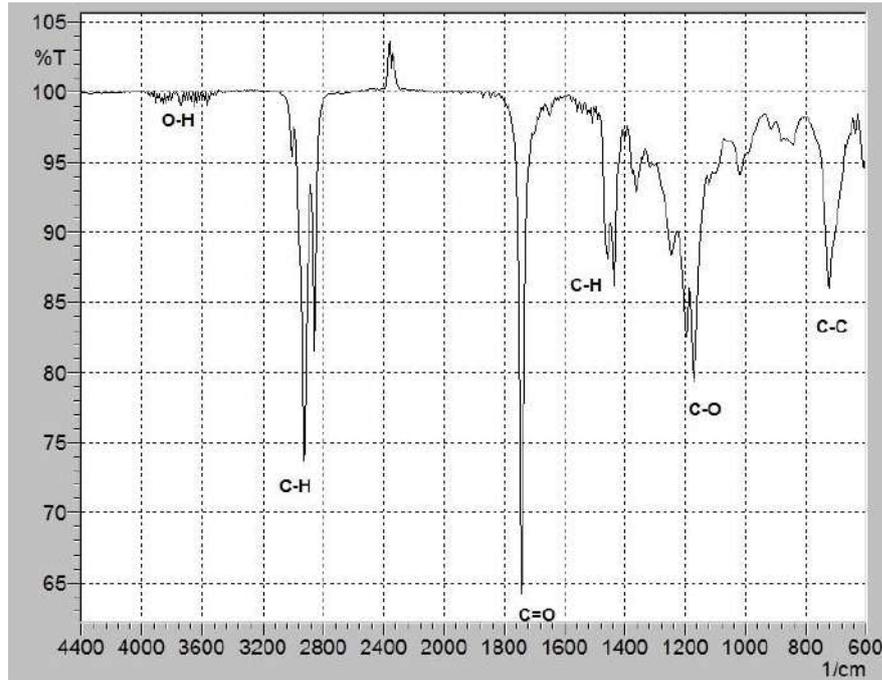


Figura 16 - Espectro do Biodiesel de Soja Refinada (BSR)

A seguir na Tabela 13 podemos ver o resumo das bandas encontradas para as 7 amostras.

Tabela 13 - Resumo das principais bandas dos compostos analisados

Composto	Grupo	Tipo de Vibração	Frequência (cm ⁻¹)
CH ₃	C-H	Estiramento	2960
CH ₂	C-H	Estiramento	2880
Éster	C=O	Estiramento	1750
CH ₂	C-H	Deformação	1480
CH ₃	C-H	Deformação	1360
Éster	C-O	Estiramento	1150
Alceno	C-C	Estiramento	720

6.3.11 Reologia

O objetivo desta análise foi comparar o comportamento reológico das amostras produzidas. A análise foi feita a temperaturas de 25°C e 40°C. As curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento e tensão versus taxa de cisalhamento, para a temperatura de 25°C, podem ser observadas nas Figuras 17 e 18 respectivamente.

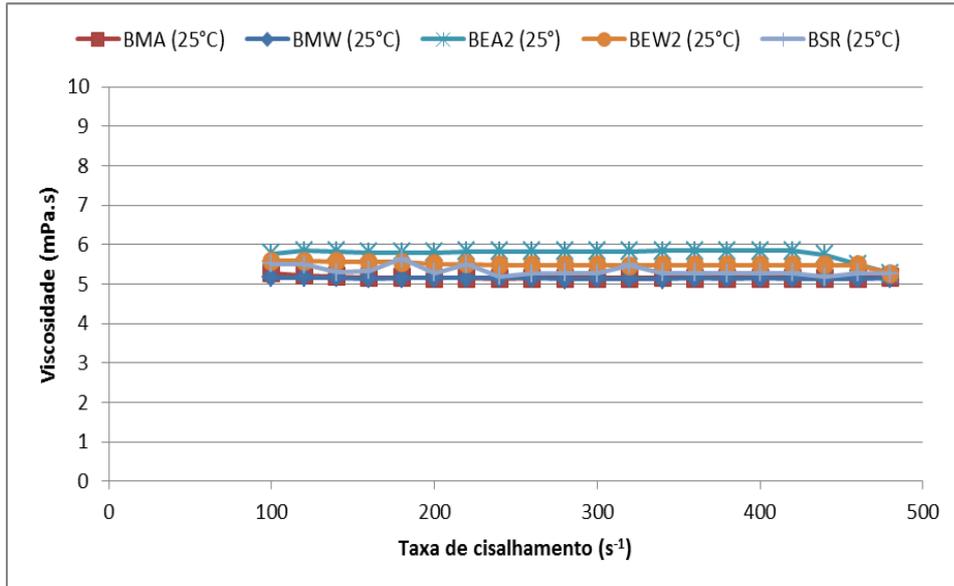


Figura 17 - Curva de viscosidade das amostras à 25°C

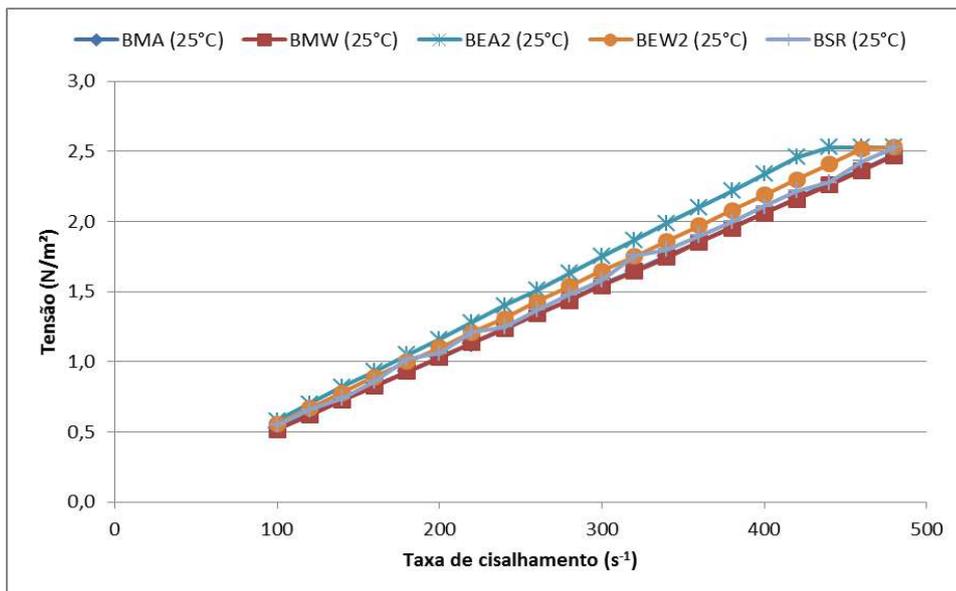


Figura 18 - Curva de tensão das amostras à 25°C

As curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento e tensão versus taxa de cisalhamento, para a temperatura de 40°C, podem ser observadas nas Figuras 19 e 20 respectivamente.

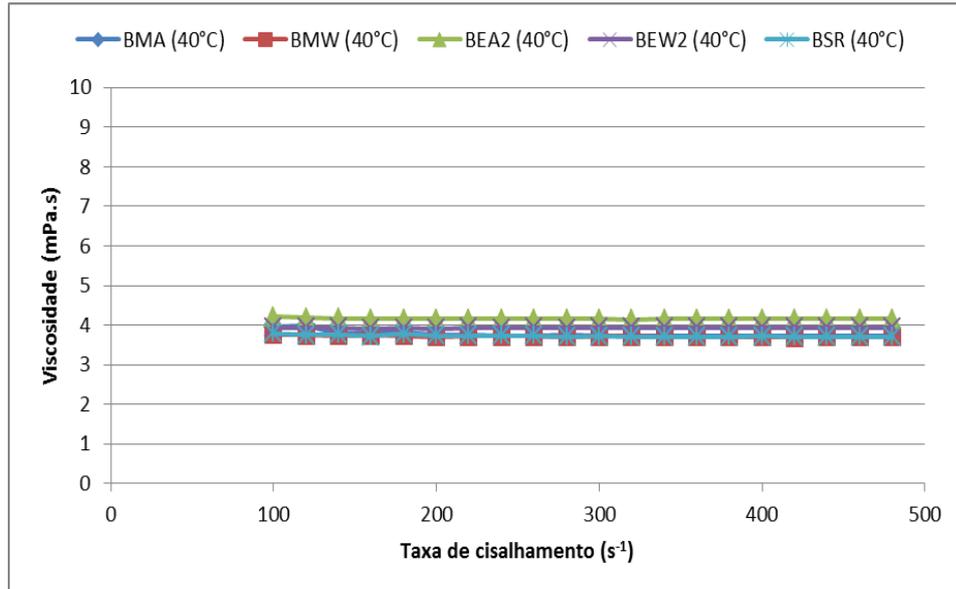


Figura 19 - Curva de viscosidade das amostras à 40°C

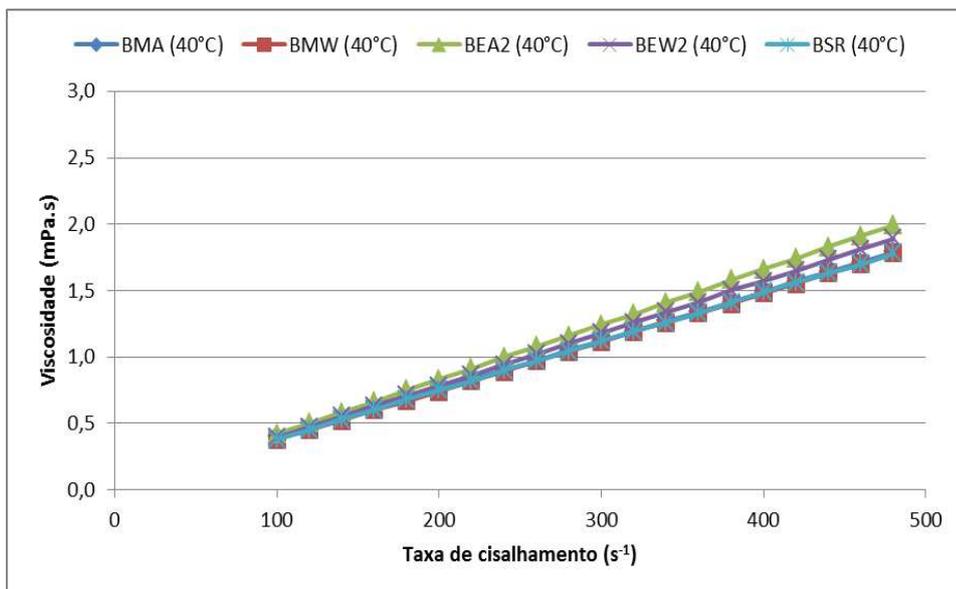


Figura 20 - Curva de tensão das amostras à 40°C

A análise da reologia para as amostras BEA1 e BEW1 não pôde ser realizada utilizando o aparelho com o *spindle* CP40, pois a amostra era mais viscosa que as demais. As outras amostras apresentaram comportamento semelhante, para ambas as temperaturas analisadas. Para a temperatura de 25°C a média das viscosidades das amostras ficou entre 5,0 e 6,0 mPa.s, o óleo diesel a essa mesma temperatura tem viscosidade em torno de 4,5 mPa.s. Já para a temperatura de 40°C as amostras apresentaram viscosidade variando em torno de 4 mPa.s, enquanto para esta mesma temperatura a viscosidade do óleo diesel fica em torno de 3 mPa.s (RODRIGUES, 2008). As amostras apresentaram viscosidade constante com a

variação da taxa de cisalhamento e a tensão crescendo linearmente, apresentando comportamento típico newtoniano. Como o óleo diesel apresenta um comportamento newtoniano também, o biodiesel pode ser um substituinte em relação as propriedades mecânicas.

6.3.12 Cromatografia em Camada Delgada

O ensaio de cromatografia em cada delgada foi feito de forma qualitativa apenas para que se tenha uma ideia dos compostos presentes nas amostras analisadas.

O ensaio funciona pelo processo de adsorção, ou seja, o solvente que constitui a fase móvel vai subindo pela fase estacionária carregando a amostra em análise, os diferentes tipos de substâncias presentes na amostra deslocam-se em velocidades diferentes de acordo com a interação molecular com a fase estacionária. Ao final do processo a placa é posta na câmara de iodo para que o iodo complexe-se com as insaturações presentes na placa e assim revele o conteúdo da mesma.

A seguir, na Figura 21, podemos observar os resultados para a corrida das 6 amostras em estudo.

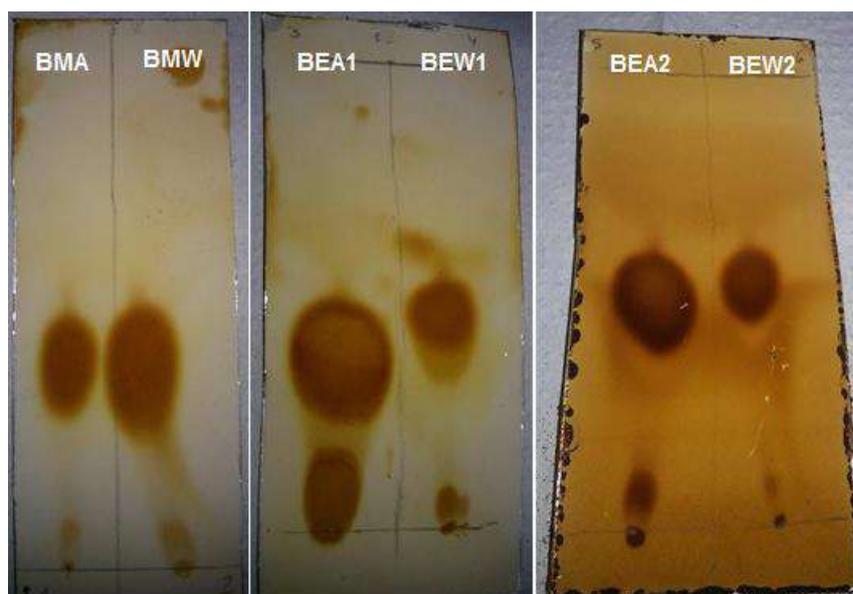


Figura 21 - Resultado da CCD para as amostras BMA, BMW, BEA1, BEW1, BEA2, BEW2, respectivamente.

Como podemos observar, da imagem, a amostra BEA1 foi a que apresentou maior quantidade de substância retida logo no começo da corrida, como a fase estacionaria composta por sílica é polar e o solvente da fase móvel (hexano + acetato de etila) é apolar o composto retido logo no inicio da corrida tem caráter de afinidade maior com a fase estacionaria logo, é polar. Os triglicerídeos apresentam uma polaridade maior em relação aos ésteres metílicos e etílicos, muito em parte ao grupamento acila presente em sua cadeia (MOURA, 2008).

A amostra BEA1 aparenta ter grande resíduo de triglicerídeos em sua composição evidenciando que a síntese do biodiesel não foi feita de forma completa. As marcas mais superiores nas placas mostram os ésteres metílicos ou etílicos, no caso o biodiesel formado.

7 Conclusões

Os resultados mostram que o óleo residual pode ser uma boa fonte para a obtenção do biodiesel.

Em relação ao álcool utilizado, o rendimento do biodiesel obtido a partir de metanol foi maior do que de etanol.

A síntese com o etanol não foi totalmente eficiente estando a amostra BEA1 com teores elevados de sabão e glicerídeos.

Em relação à lavagem desse biodiesel, a utilização de ácido e água não resultou em grandes diferenças no produto final. Ambas se mostraram eficientes.

A respeito da caracterização das amostras de biodiesel produzidas podemos concluir que:

- Para a massa específica, as amostras apresentaram resultados dentro da especificação exceto a amostra BEA1 que apresentou uma massa específica de 901,2 kg/m³.
- Para o teor de água todas as amostras apresentaram valores fora da especificação para o biodiesel.
- A acidez da amostra BEA2 foi a única que apresentou resultado acima da especificação, com um valor de 1,40 mg de KOH/ g.
- Em relação à viscosidade cinemática apenas a amostra BEA1 ficou fora da especificação com uma viscosidade de 11,62 mm²/s.

- O ponto de fulgor de todas as amostras apresentou resultados de acordo com a especificação, com valores maiores que 100°C.
- Para a estabilidade oxidativas tivemos todas as amostras apresentaram valores fora da especificação com tempo de indução abaixo de 8h. Para adequar esses valores à especificação, o uso de agentes antioxidantes seria necessário.
 - O maior índice de iodo foi da amostra BMA com um valor de 128,5 g/100g e o menor foi o da amostra BEA1 com um valor de 118,7 g/100g.
 - O teor de éster para as amostras BMA e BMW ficou dentro da especificação.
 - As amostras BMA e BMW foram as únicas com resultados dentro da especificação para a glicerina livre, glicerina total e o teor de mono, di e triglicerídeos.

A análise de FTIR apresentou bandas características de biodiesel. A análise reológica mostrou que o biodiesel produzido tem comportamento típico de um fluido newtoniano, tendo propriedades mecânicas compatíveis com o óleo diesel, podendo assim, ser um bom substituinte do mesmo.

O trabalho como um todo pôde ressaltar a viabilidade do uso de óleos residuais como fontes para a obtenção do biodiesel.

Referenciais Bibliográficas

BARBOSA. G. N.; PASQUALETTO. A. **Aproveitamento do Óleo Residual de Fritura na Produção de Biodiesel**. Universidade Católica de Goiás - Departamento de Engenharia - Engenharia Ambiental. Goiás. 2007.

BATISTA, T. N; MAYNART, M.C; SUFFREDINI, H.B. **Separação Eficiente de Glicerol e Biodiesel Através da Utilização de Blends de Metanol e Etanol**. II simpósio de iniciação científica da Universidade Federal do ABC. 2009.

BECHARA, L. G.; BORGES, W. A. **Análise de Performance de Biodiesel Produzido a Partir do Óleo de Fritura Obtido na Micro Usina UNB-FGA**, Projeto de Graduação, Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, Brasília, 2013.

BRITO, A. L. B. de *et al.* **Determinação do Teor de Glicerina Livre em Biodiesel (B100) por Espectrometria no Infravermelho Próximo e APS-MLR**. 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2011.

CASTRO, B. C. S. de. **Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2009.

COSTA NETO, P. R. de *et al.* **Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação**. Revista Química Nova, vol. 23, nº4, 531-537, 2000.

DAMASCENO, S. S. **Avaliação da Atividade Antioxidante dos Ácidos Caféico e Ferúlico no Controle na Estabilidade Oxidativa no Biodiesel de Soja**, Dissertação de Mestrado - UFPB/CCEN, João Pessoa, 2011.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. 2010.

FERREIRA, L. F. B; SARAIVA, L. M; PEDROSO, N. **Cromatografia em Camada Delgada**. Seminário de Química Orgânica Experimental. Instituto de Química, Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), 2014.

HOCEVAR, L. **Biocombustível de Óleos e Gorduras Residuais – A Realidade do Sonho**. II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Universidade Federal de Lavras. Minas Gerais. 2005.

KNOTHE, G. de *et al.* **Manual de Biodiesel**, Editora Edgard Blucher, 1ª edição, São Paulo, 2006.

LEAL, R. V. P. **Avaliação Metrológica de Métodos para Determinação do Índice de Iodo em Biodiesel B100**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química – EQ, 2008.

LIMA, P. C. R. **O Biodiesel e a Inclusão Social**. Consultoria Legislativa. Brasília: Câmara dos Deputados. 2004.

LOBÔ, I. P; FERREIRA, S. L. C; DA CRUZ, R.S. **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos**, Revista Química Nova, vol. 32, nº 6, 1596-1608, 2009.

MARINHO, J. C. **Estudo da Viabilidade Técnica de Obtenção de Biodiesel Derivado de Óleo de Fritura: Efeito do Tempo de Degradação do Óleo de Soja.** Projeto de Graduação. Universidade Estadual da Paraíba – UEPB. Centro de Ciências e Tecnologia – CCT. Departamento de Química – DQ. 2010.

MARQUES, E. P. de *et al.* **Metodologia Analítica para Glicerol em Biodiesel: Cenário Atual.** Cadernos de Pesquisas. São Luís – MA. vol. 18. Nº especial, 70-79. dez 2011.

MOURA, M. C. O; FLACH, A; DA COSTA, L. A. M. A. **Cromatografia em Camada Delgada na Pesquisa de Biodiesel: Despertando para o Ensino da Química.** 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2008.

NUNES, S. P. **Produção e Consumo de Óleos Vegetais no Brasil.** Boletim Eletrônico. Departamento de Estudos Socioeconômicos Rurais. nº 159. Junho 2007.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel,** Revista Virtual de Química. vol. 3 nº5, 385-405. 2011.

RINALDI, R. de *et al.* **Síntese de Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral,** Revista Química Nova, vol. 30, nº 5, 1374-1380, 2007.

ROCHA, M. dos S. **Análise da Cadeia Produtiva dos Óleos de Gordura Residuais com Foco nos Agentes Coletadores de Resíduos Urbanos: Estudo de Caso de Fortaleza.** Dissertação (mestrado) em Logística e Pesquisa Operacional da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010

RODRIGUES, C, R, da C. de *et al.* **Abordagem Metrológica no Estudo da Variação da Viscosidade de Biodiesel de Soja com Relação à Temperatura, Utilizando-se um Viscosímetro Capilar.** 1º Congresso Internacional De Metrologia Mecânica, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

SCHRAMM, G.; Tradução e Adaptação: MOTHÉ, C.G. de *et al.* **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**; Artiber Editora, São Paulo, 2ª edição, 2006.

SILVA FILHO, J. B. da. **Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo**. Dissertação (mestrado) em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica do Paraná. Campus de Curitiba. 2010.

SILVA, T. A. R. da. **Biodiesel de Óleo Residual: Produção Através da Transesterificação por Metanólise e Etanolise Básica, Caracterização Físico-Química e Otimização das Condições Reacionais**. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, programa de pós-graduação em química. Uberlândia- MG. 2011.

<http://disque-prove.blogspot.com.br/> acessado em 31/01/2015

<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu> acessado em 02/02/2015

<http://brasilbio.blogspot.com.br/> acessado em 02/03/2015