



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE E CIÊNCIAS INTEGRADAS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG



ADELAINE ALVES DA SILVA

**DETERMINAÇÕES COMPARATIVAS DA UTILIZAÇÃO DE
HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO (KOH) E METÓXIDO DE POTÁSSIO
(CH₃OK) PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL METÁLICO DO ÓLEO
DE SOJA RESIDUAL**

ITUIUTABA-MG

2017

ADELAINE ALVES DA SILVA

**DETERMINAÇÕES COMPARATIVAS DA UTILIZAÇÃO DE
HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO (KOH) E METÓXIDO DE POTÁSSIO
(CH₃OK) PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL METÁLICO DO ÓLEO
DE SOJA RESIDUAL**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à
Comissão Avaliadora como parte das exigências
do Curso de Graduação em Química:
Licenciatura, da Faculdade de Ciências
Integradas do Pontal da Universidade Federal de
Uberlândia.

Orientador: Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues

ITUIUTABA-MG

2017

ADELAINE ALVES DA SILVA

**DETERMINAÇÕES COMPARATIVAS DA UTILIZAÇÃO DE
HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO (KOH) E METÓXIDO DE POTÁSSIO
(CH₃OK) PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO DO ÓLEO
DE SOJA RESIDUAL**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Licenciatura, da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

22 de dezembro de 2017

COMISSÃO AVALIADORA

Esp. Andressa Tironi Vieira

Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista

Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues (Orientador)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, autor do meu destino e meu guia. Sem ele eu não conseguiria concluir mais esta etapa,...obrigada meu bom Deus.

À minha família, em especial aos meus pais Ademar e Elaine, por todo amor, apoio e por sempre acreditarem em mim,...amo muito vocês e amarei sempre.

À minha querida irmã Tatiane, por todo companheirismo, compreensão e compaixão, que além de irmã é uma excelente amiga,...amo muito você minha pequena.

Aos meus queridos avós José e Geralda Maria, que além de acreditarem no meu sonho, sonharam junto comigo,...amo muito vocês.

Ao meu namorado César Augusto, pelo amor, cumplicidade, companheirismo, pelo cuidado para comigo e, sobretudo apoio incondicional,...amo muito você, obrigada por ser meu porto seguro.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu bom Deus, por me dar coragem, sabedoria, e por tornar possível este momento. Obrigada meu senhor.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues, pela paciência, dedicação, respeito, e por acreditar no meu potencia,...obrigada pelos conhecimentos transmitidos ao meu aprendizado, com certeza os levarei para toda a vida,...enfim o meu muito obrigada pelo apoio.

A todos os professores da FACIP-UFU que, sem sombra de dúvidas, foram fundamentais na construção do meu conhecimento. Em especial, os professores José Gonçalves Teixeira Júnior, Alexandra Epoglou, Anízio Marcio de Faria e Rosana Maria Nascimento de Assunção pela grande contribuição na minha formação.

Em especial agradeço aos professores da banca avaliadora, Antônio Carlos Ferreira Batista e Andressa Tironi Vieira, pela disponibilidade em participar de minha defesa e por acrescentarem ainda mais em minha formação acadêmica,...o meu muito obrigada.

À toda a minha família, tios, padrinhos, primos, pelo incentivo e palavras de afeto.

Aos amigos e companheiros que a graduação me proporcionou, Luiz Fernando Gabriel, Paloma Paula, Analice Feres, Juscelino Silva, Marcos Vinícius Ferreira, Jaqueline Queiroz, Iago Espir, Carlyle Akegawa (*in memorian*), Escarlet Taís, Evellyn Martins, Nayara Costa, Antônio Neto, Lorena Patrícia, Maria Angélica Bugati, Allyson Leandro, Diele Araújo, Andréia Cristina Silva, Mirielle Cristina, Verônica Zago, Verônica Gama, Laís Albino, Carlos Augusto, Mayara Monteiro,...obrigada pela amizade e pelo carinho.

Aos técnicos de laboratório João, Nilson, Carol e Júlia por todo suporte não somente nas aulas experimentais, mas também durante toda pesquisa auxiliando no que fosse preciso.

À minha querida Ana Rúbia Muniz secretária do curso de Química pela prontidão e apoio.

À FAPEMIG e ao Programa de Bolsas de Graduação pelas bolsas concedidas.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para a minha formação.

RESUMO

Os óleos vegetais residuais têm sido observados mais de perto, por serem considerados resíduos de grande impacto ambiental quando descartados inadequadamente, gerando graves problemas ambientais, e também problemas de higiene e mau cheiro; e sua presença gera o entupimento nas redes de esgoto, provocando danos ao funcionamento das estações de tratamento. Outra questão que tem sido levantada é o fato dos óleos e gorduras residuais serem matérias-primas baratas, o que chama a atenção dos fabricantes de biodiesel devido o seu baixo custo. Dessa forma, a procura por combustíveis renováveis tem aumentando de forma significativa, assim o biodiesel surge como alternativa em relação ao petróleo e seus derivados, pois sua produção é relativamente barata e reduz a emissão de poluentes. Visto que os óleos vegetais, principalmente o de soja surge como uma boa alternativa para a produção de biodiesel, pois sua reutilização se dá como o meio mais viável, destacando sua importância econômica e ecológica. Assim, o presente trabalho teve como objetivo otimizar a obtenção de ésteres metílicos proveniente de óleo residual de soja, com o intuito de comparar o rendimento de duas reações de transesterificação via catálise básica empregando dois catalisadores diferentes, comparando seus resultados.

Palavras-chave: Biocombustível, catalisador, óleo residual.

ABSTRACT

Residual vegetable oils have been observed more closely because they are considered to be environmental wastes when they are disposed of inappropriately, causing serious environmental problems, as well as hygiene and bad smell; and their presence generates clogging in sewage networks, causing damage to the operation of treatment plants. Another issue that has been raised is the fact that waste oils and fats are cheap raw materials, which draws the attention of biodiesel manufacturers because of their low cost. In this way, the demand for renewable fuels has increased significantly, so biodiesel is an alternative in relation to oil and its derivatives, because its production is relatively cheap and reduces the emission of pollutants. Since vegetable oils, especially soy, is a good alternative for the production of biodiesel, because its reuse is the most viable medium, highlighting its economic and ecological importance. The aim of the present work was to optimize the preparation of methyl esters from soybean residual oil, in order to compare the yield of two transesterification reactions via basic catalysis using two different catalysts, comparing their results.

Keywords: Biofuel, catalyst, residual oil.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Equação da reação de formação de um triglicerídeo através da esterificação de ácido graxo com glicerol.	12
Figura 2. Óleo residual bruto.....	13
Figura 3. Equação geral da reação de transesterificação de um triglicerídeo em ésteres alquílicos através da alcoólise na presença de meios catalíticos.	18
Figura 4. Transesterificação por catálise básica.	18
Figura 5. Transesterificação por catálise ácida.....	19
Figura 6. Sistema de titulação para índice de acidez.	24
Figura 7. Refratômetro.	26
Figura 8. Sistema utilizado para determinar a viscosidade cinemática dos biodieseis.	26
Figura 9. Espectrômetro de infravermelho.	27
Figura 10. Equipamento Rancimat.	28
Figura 11. Agitador mecânico construído para realização das reações de transesterificação. .	29
Figura 12. Agitador mecânico na obtenção de biodiesel.....	30
Figura 13. Sistema de decantação contendo biodiesel na parte superior e glicerina na parte inferior.	30
Figura 14. Acondicionamento das fases de biodiesel e glicerina.	31
Figura 15. Monitoramento por cromatografia de camada delgada para a reação de obtenção de biodiesel metílico de óleo de soja residual.	Erro! Indicador não definido.
Figura 16. Monitoramento por cromatografia de camada delgada para as reações de obtenção dos biodieseis metílicos de óleo de soja residual.	34
Figura 17. Biodiesel metílico de óleo residual + glicerina usando KOH como catalisador após transferência para proveta.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 18. Decantação do Biodiesel metílico após período de 12h, contendo Biodiesel na parte superior e glicerina na parte inferior.....	34
Figura 19. Biodiesel separado da glicerina.....	35
Figura 20. Fase contendo Biodiesel.....	35
Figura 21. Sistema após sucessivas lavagens contendo Biodiesel na parte superior e interface nitidamente limpa na parte inferior.	36
Figura 22. Sistema de filtração a vácuo para a secagem do biodiesel.....	36
Figura 23. Volume após passar pela primeira massa de sílica.	37
Figura 24. Volume após passar pela segunda massa de sílica.....	37
Figura 25. Volume após passar pela terceira massa de sílica.....	38

Figura 26. Volume após passar pela primeira massa de sílica.	39
Figura 27. Volume após passar pela segunda massa de sílica.	39
Figura 28. Volume após passar pela terceira massa de sílica.	40
Figura 29. Resultado do processo de produção do biodiesel após secagem.	40
Figura 30. Espectro de infravermelho do óleo de soja refinado.	41
Figura 31. Espectro de infravermelho do óleo de soja residual.	42
Figura 32. Ensaio 1: resultado obtido para determinação do tempo de indução oxidativa do óleo de soja refinado.	43
Figura 33. Ensaio 2: resultado obtido para determinação do tempo de indução oxidativa do óleo de soja refinado.	43
Figura 34. Ensaio 1: resultado obtido para determinação do tempo de indução oxidativa do óleo de soja residual.	44
Figura 35. Ensaio 2: resultado obtido para determinação do tempo de indução oxidativa do óleo de soja residual.	44
Figura 36. Espectro de infravermelho do biodiesel metílico (KOH).	48
Figura 37. Espectro de infravermelho do biodiesel metílico (CH ₃ OK).	48
Figura 38. Resultados obtidos por cromatografia de camada delgada para a reação de obtenção dos biodieseis metílicos de óleo residual.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.	12
Tabela 2. Reações com diferentes quantidades de metanol e KOH como catalisador.	31
Tabela 3. Volumes produzidos de glicerina e biodiesel.	32
Tabela 4. Valores para produção da reação de transesterificação usando como catalisador KOH.	32
Tabela 5. Valores para produção da reação de transesterificação usando como catalisador CH ₃ KO.	33
Tabela 6. Valores obtidos da estabilidade oxidativa para o óleo de soja refinado e óleo de soja residual	43
Tabela 7. Resultados dos valores das características determinadas para o óleo de soja residual	45
Tabela 8. Resultados dos valores das características determinadas para o biodiesel metílico catalisador (KOH).	46
Tabela 9. Resultados dos valores das características determinadas para o biodiesel metílico catalisador (CH ₃ OK).	47
Tabela 10. Valores de massa adquiridos em balança e rendimento em massa.	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	ÓLEOS E GORDURAS	11
1.1.1	<i>Óleo residual de fritura</i>	<i>13</i>
1.2	HISTÓRICO DO BIODIESEL.....	14
1.2.1	<i>Biocombustível</i>	<i>15</i>
1.2.2	<i>A produção de biodiesel no Brasil</i>	<i>16</i>
1.3	DEFINIÇÕES	16
1.3.1	<i>Reações utilizadas para obtenção de biodiesel.....</i>	<i>17</i>
1.3.2	<i>Reações catalíticas homogêneas</i>	<i>19</i>
1.3.3	<i>Reações catalíticas heterogêneas.....</i>	<i>20</i>
2	JUSTIFICATIVA	21
3	OBJETIVOS	22
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	22
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	23
4.1	DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS.....	23
4.1.1	<i>Determinação da densidade relativa.....</i>	<i>23</i>
4.1.2	<i>Determinação do índice de acidez.....</i>	<i>24</i>
4.1.3	<i>Determinação do índice de refração</i>	<i>25</i>
4.1.4	<i>Viscosidade Cinemática</i>	<i>26</i>
4.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	27
4.3	ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	27
4.4	COLETA DO ÓLEO RESIDUAL	28
4.5	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	28
4.5.1	<i>Procedimentos utilizados para obtenção dos biodieseis metílicos do óleo de soja residual.....</i>	<i>29</i>
4.6	REFINO DA FASE BIODIESEL	35
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	41
5.1	DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS.....	41
5.1.1	<i>Espectroscopia na região do infravermelho.</i>	<i>41</i>
5.1.2	<i>Estabilidade oxidativa para o óleo de soja refinado e residual.....</i>	<i>42</i>

5.2	ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS PARA O ÓLEO DE SOJA RESIDUAL	44
5.3	ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS PARA OS BIODIESEIS METÁLICOS DE ÓLEO RESIDUAL DE SOJA	45
5.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS BIODIESEIS METÁLICOS.	48
5.5	PROPORÇÕES SATISFATÓRIAS, RENDIMENTOS E ANÁLISE QUALITATIVA POR CCD.	49
6	CONCLUSÕES.....	50
7	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

1.1 Óleos e gorduras

Os ácidos graxos são os principais componentes dos óleos e gorduras, no qual se apresentam como compostos que são de alta importância tanto para o organismo humano ou animal (MORETTO; FETT, 1998). São constituídos por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos graxos e seus derivados, tais como mono-; di- ou tri-acilglicerídeos; e fosfatídios. Os óleos vegetais são considerados produtos naturais formados por uma mistura de ésteres derivados do triacilgliceróis ou triglicerídios, na qual os ácidos graxos contêm diferentes graus de insaturação, possuindo cadeias de 8 a 24 átomos de carbono (ROSSI *et al.*, 2000).

A diferença entre os óleos (líquidos) das gorduras (sólidas) se dá na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos, e estes são formados por ácidos graxos saturados com número de átomos de carbonos maior ou igual a dez (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008). Os tri-acilglicerídeos são amplamente dominantes na constituição dessa mistura, podendo chegar a valores superiores a 95% em massa (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008). Seus triglicerídeos são compostos orgânicos triésteres produzidos pelos organismos vivos via metabolismo intracelular, os quais podem ser sintetizados através de reações de esterificação entre carboxílicos e glicerol (PEREIRA, 2010).

Existem diversos ácidos graxos conhecidos, sendo que estes são ácidos orgânicos lineares, que diferem entre si nas seguintes características: o tamanho de sua cadeia hidrocarbônica; o número de insaturações; presença de grupamentos químicos (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008). Na Tabela 1 estão listados os ácidos graxos mais importantes.

Tabela 1. Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.

Fórmula	C/I ¹	Nomenclatura	Nome Trivial	PF °C
Ácidos graxos saturados				
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	4:0	Butanóico	Butírico	-5,3
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	6:0	Hexanóico	Capríico	-3,2
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	8:0	Octanóico	Caprílico	16,5
CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	10:0	Decanóico	Cáprico	31,6
CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	12:0	Dodecanóico	Láurico	44,8
CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	14:0	Tetradecanóico	Mirístico	54,4
CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	16:0	Hexadecanóico	Palmítico	62,9
CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	18:0	Octadecaóico	Estearico	70,1
CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -COOH	20:0	Eicosanóico	Araquídico	76,1
CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -COOH	22:0	Docosanóico	Behênico	80,0
Ácidos graxos insaturados				
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	16:1(9)	9-Hexadecenóico	Palmitoléico	
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	18:1(9)	9-Octadecenóico	Oléico	16,3
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ CO ₂ H	18:2(9,12)	9,12-Octadecadienóico	Linoléico	5,0

Fonte: MORETTO, (1998).

¹Número de carbonos na cadeia do ácido graxo/posição da insaturação.

As propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras dependem principalmente da quantidade do número de átomos de carbonos e posição dos grupos acila presentes nas moléculas de triglicerídeos. Dessa forma, triglicerol ou triglicerídeo é o nome genérico de qualquer tri-éster, que são formados pela união de três ácidos graxos a uma molécula de glicerol, cujas três hidroxilas (grupos – OH) ligam-se aos radicais carboxílicos dos ácidos graxos como representado na Figura 1. Os triglicerídeos são a forma de gordura no corpo humano, que são utilizados para fornecer energia para o organismo (PEREIRA, 2010).

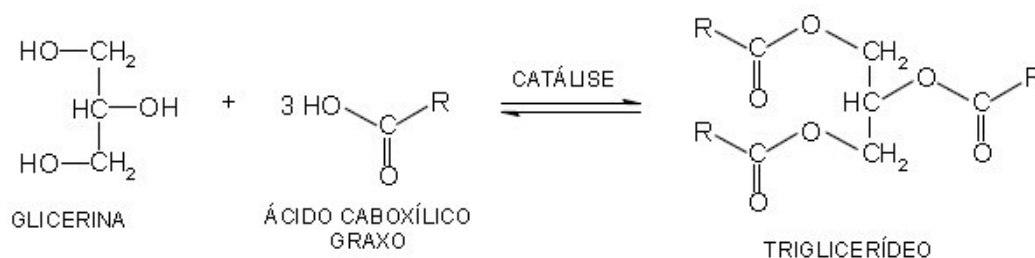


Figura 1. Equação da reação de formação de um triglicerídeo através da esterificação de ácido graxo com glicerol.

Fonte: PEREIRA, 2010.

1.1.1 Óleo residual de fritura

Os óleos e gorduras residuais constituem como matéria prima para a produção de biodiesel, na qual são oriundos de processamentos domésticos, comerciais e industriais (DIB, 2010). De acordo com Parente (2003) as possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são:

- ✓ As lanchonetes e as cozinha industriais, comerciais e domésticas, onde são praticadas as frituras de alimentos;
- ✓ As indústrias nas quais processam frituras de produtos alimentícios, como amêndoas, tubérculos, salgadinhos, e várias outras modalidades de petiscos;
- ✓ Os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, possível de extrair-se óleos e gorduras;
- ✓ Águas residuais de processos de certas indústrias alimentícias, como as indústrias de pescados, de couro, etc.



Figura 2. Óleo residual bruto

Fonte: Própria autora

O óleo submetido a altas temperaturas começa a sofrer um processo de degradação, este processo tem incentivado pesquisadores do mundo todo a analisarem as alterações produzidas nos óleos, quando os mesmos são submetidos a aquecimentos prolongados, assim determinando à hora de descartar do mesmo (RABELO; FERREIRA, 2008). Durante o processo de fritura, ocorrem alterações físico-químicas como o aumento da viscosidade, aumento do calor específico, diminuição do número de iodo (número proporcional ao teor de

insaturação do composto), mudança na tensão superficial, mudança no aspecto (cor), aumento da acidez devido à formação de ácidos graxos livres, odor desagradável, e também o aumento da tendência do óleo em formar espuma (DIB, 2010).

Dessa forma, o óleo de cozinha, frequentemente utilizado em frituras, se caracteriza como um fator prejudicial ao meio ambiente e urbano, sendo que seu uso em excesso pode ocasionar até danos ao organismo. Quando este é descartado na pia vai diretamente para a rede de esgoto causando entupimentos agravando o tratamento do esgoto, ocasionando mau cheiro, aumentando em até 45% os seus custos de tratamento (BIODIESEL, 2007). Outra questão é a consequência da diminuição da concentração de oxigênio presente nas águas superficiais, devido o despejo de águas residuais contendo óleo, pois esta contém substâncias consumidoras de oxigênio (matéria orgânica biodegradável), que não só contribuem para o aumento de carga orgânica, mas também prejudica a degradação do meio coletor (DIB, 2010).

O descarte não apropriado do óleo pode resultar em vários problemas se for acondicionando em frascos ou garrafas PET ou até mesmo descartado em lixeira, pois este último pode acarretar vazamentos, levando a infiltrações no solo o que ocasionaria a contaminação do lençol freático (RABELO; FERREIRA, 2008). Assim, a reutilização do óleo de fritura se dá como o meio mais viável, destacando sua importância econômica e ecológica, na qual existem três principais vantagens decorrentes de sua utilização para a produção de biodiesel: a primeira é de cunho tecnológico, pois dispensa o processo de extração do óleo; a segunda é de caráter econômico, onde o custo da matéria-prima tem menor preço de mercado, pois se trata de um resíduo; a terceira tem cunho ambiental, pois reutiliza um resíduo, no qual é descartado de forma indevida, afetando o solo e o lençol freático (CHRISTOFF, 2006).

1.2 Histórico do Biodiesel

No ano de 1900, Rudolph Diesel em uma Exposição Universal de Paris apresentou a criação do primeiro motor a diesel, utilizando como combustível o óleo de amendoim *in natura* (LUCENA, 2004). Porém, com a elevada abundância de oferta de petróleo e o seu preço baixo, os seus derivados se tornaram mais atraentes, influenciando na escolha pelo diesel mineral, fazendo com que os óleos vegetais fossem reservados para outros usos (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Todavia, devido a sua elevada viscosidade, os óleos vegetais apresentavam complicações na obtenção de uma boa combustão, e impedia uma adequada injeção nos motores, por deixar depósitos de carbono nos cilindros e nos injetores necessitando de

manutenção mais frequente, devido ser testado na sua forma *in natura*, causando outros problemas como: ocorrência de gomas durante a estocagem dos óleos e diminuição da eficiência de lubrificação, devido às reações de oxidação e polimerização destes; obstrução dos filtros de óleo e bicos injetores; diluição parcial do combustível no lubrificante; produção de acroleína (substância tóxica e cancerígena) formada pela decomposição térmica do glicerol (RAMOS *et al.*, 2011). A partir daí, começa-se a perceber que só haveria avanços no uso de combustíveis derivados de produtos orgânicos com a remoção da glicerina, gerando um combustível mais apropriado para os motores do tipo diesel (ENCARNAÇÃO, 2011). De modo a resolver este problema, o cientista belga George Chavanne, da Universidade de Bruxelas, desenvolveu uma pesquisa que foi patenteada na Bélgica em 1937, a qual descobriu o processo de transesterificação, que se caracteriza pela quebra da molécula do óleo, com a separação da glicerina e a recombinação dos ácidos graxos com álcool, o que resulta em ésteres mono-álqulicos. A reação que permite a obtenção do biodiesel moderno, que permitiria superar as dificuldades do combustível com a combustão, por proporcionar menor viscosidade. No ano seguinte, o biodiesel obtido foi utilizado para movimentar os ônibus de uma linha entre as cidades de Bruxelas e Louvain (BIODIESEL, 2017; RODRIGUES, 2007).

Durante a Segunda Guerra Mundial, houve diversas dificuldades na importação do petróleo, aumentando a procura por fontes de energias renováveis, somente após o fim da guerra, houve uma normalização no mercado mundial de petróleo, diminuindo o interesse pelo biodiesel. A partir da década de 1970, quando diversas crises no mercado internacional do petróleo surgiram, pesquisadores e governantes se voltaram mais uma vez na busca por alternativas renováveis, a fim de substituir o petróleo, levando o biodiesel a principal alternativa do diesel (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

1.2.1 Biocombustível

Questões sobre a utilização de energias renováveis têm causado repercussão diante da preocupação com as mudanças climáticas e o aquecimento global, assim os biocombustíveis vêm sendo destaque como alternativa à matriz energética atual, na qual predomina o petróleo (SILVA, 2013). Desse modo, um dos fatores que propiciaram o incentivo as pesquisas e produção de biodiesel se deu na questão ambiental, devido às elevadas taxas de poluição, ocasionadas à grande parte pela queima de combustíveis de origem fóssil, podendo destacar o etanol, óleos vegetais e o biodiesel como principais combustíveis renováveis. Esta questão ganha reforço pelo fato de proporcionar não só a redução de emissões, mas também por

fatores econômicos envolvendo o aumento de consumo de combustíveis fósseis (RODRIGUES, 2007).

1.2.2 A produção de biodiesel no Brasil

A procura por combustíveis renováveis tem aumentando de forma significativa, assim o biodiesel surge como alternativa em relação ao petróleo e seus derivados, pois sua produção é relativamente barata e reduz a emissão de poluentes (RABELO; FERREIRA, 2008). Assim, a utilização e reciclagem de resíduos agrícolas e agro-industriais cada vez mais vêm sendo notados, não só pelo fato de serem considerados como “matérias-primas” de baixo custo, mas também por causarem danos ambientais, resultantes de atividades tanto industriais como urbanas (ROSSI *et al.*, 2000). Esta possibilidade proporciona a importância não só da abundância dessa matéria prima, mas também evita a transformação dessa matéria em metano, no qual prejudica o efeito estufa (PARENTE, 2003).

O biodiesel conhecido hoje, é a mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que pode ser obtida pela transesterificação de triacilglicerídeos com metanol ou etanol. O Brasil possui uma grande variedade de espécies oleaginosas, sendo que os mais comuns são a soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma, na qual o biodiesel pode ser obtido a partir destes. (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

O biodiesel pode, ainda, ser obtido pela esterificação de ácidos graxos com metanol ou etanol (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). Essa mistura obtida pelo processo de esterificação ou transesterificação é a que vem sendo comercializada no Brasil com o nome biodiesel (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

1.3 Definições

De acordo com a “National Biodiesel Board” (Estados Unidos) o biodiesel é definido como um derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, visando à substituição de combustíveis fósseis em motores do tipo Diesel. Comparando o diesel de petróleo com o biodiesel, podem ser citadas diversas diferenças entre estes, destacando tanto suas vantagens e desvantagens em suas utilizações. Assim, a substituição do diesel por biodiesel se explica, por razões ambientais, na qual a utilização de derivados do petróleo ocasiona o aumento da concentração de CO₂, agravando o efeito estufa. Como desvantagem na utilização, os combustíveis fósseis possuem enxofre em sua composição, pois quando são queimados ocorre à formação de

óxidos de enxofre (SO_2), provocando a chuva ácida, pois este reage na atmosfera com oxigênio (O_2) e água. Em relação ao biodiesel, este apresenta algumas desvantagens comparadas ao diesel mineral, como: menor estabilidade oxidativa, decorrente das ligações insaturadas existentes nas cadeias carbônicas, podendo comprometer a armazenagem e utilização do biocombustível, porém a utilização de aditivos pode melhorar sua estabilidade; maior ponto de névoa, sendo a temperatura em que o líquido, por refrigeração começa a ficar turvo, ou seja, maior temperatura inicial de cristalização do óleo, propriedade que está relacionada à fluidez do óleo implica no mau funcionamento do filtro de combustível, na qual este pode ser contornado realizando-se um pré-aquecimento do óleo ou pelo uso de aditivos e da mistura com diesel mineral; menor poder calorífico; maior desgaste das borrachas encontradas em componentes dos motores. Já em relação às vantagens que o biodiesel pode proporcionar em relação ao diesel comum, as que mais se destacam são: o fato do biodiesel ser praticamente livre de enxofre e compostos aromáticos, proporcionando uma combustão mais limpa e livre do gás SO_2 e compostos cancerígenos; possui maior ponto de fulgor, temperatura na qual o combustível torna-se inflamável, tornando-se mais seguros seu manuseio, armazenagem e transporte; possui alto número de cetano, sendo superior ao diesel mineral em cerca de 18%, com consequente elevado poder de auto ignição e de combustão; possui viscosidade apropriada para queima em motores a diesel, se refletindo no sistema de injeção no processo de combustão; totalmente degradável; atóxico; possui excelente capacidade lubrificante, proporcionando maior vida útil aos equipamentos e motores (RODRIGUES, 2007; OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008; PARENTE, 2003).

1.3.1 Reações utilizadas para obtenção de biodiesel

O biodiesel se caracteriza como ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtido através da reação de transesterificação, esterificação e reações enzimáticas. A transesterificação compreende na reação de um triglicerídeo com um álcool na presença de um catalisador verificado na Figura 3, sendo que os triglicerídeos são aqueles presentes nos óleo vegetais ou gordura animal.

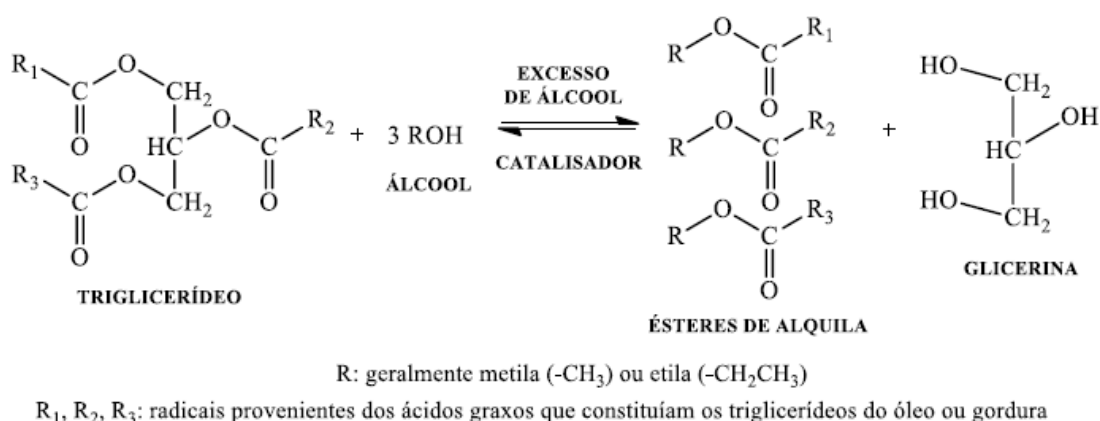


Figura 3. . Equação geral da reação de transesterificação de um triglicerídeo em ésteres alquílicos através da alcoólise na presença de meios catalíticos.

Em 1999, houve uma revisão da transesterificação de óleos vegetais, salientando os mecanismos de transesterificação por catálise básica apresentada na Figura 4 e catálise ácida apresentada na Figura 5 (SCHUARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

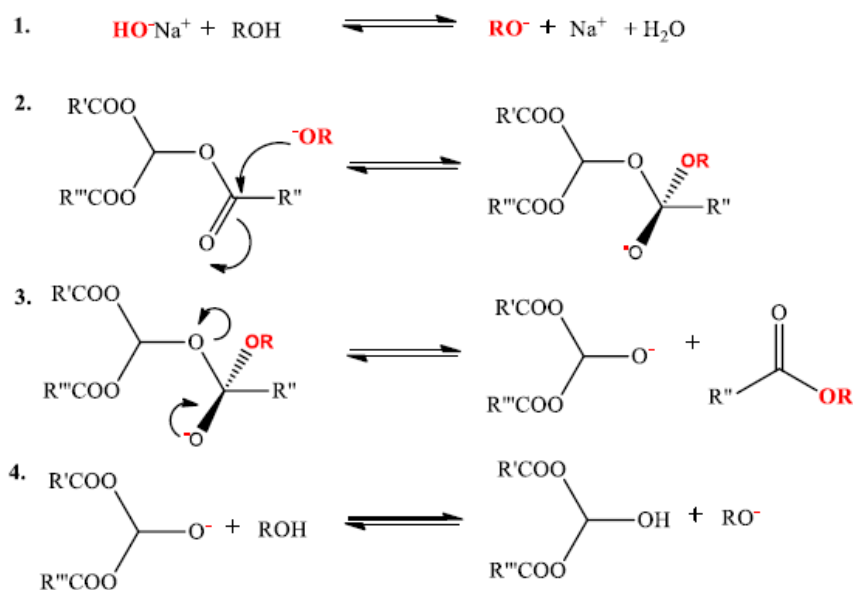


Figura 4. Transesterificação por catálise básica.

Na reação, primeiramente, a base reage com o álcool formando um alcóxido e água. Em seguida, uma carbonila do triglicerídeo sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, formando um intermediário tetraédrico onde são formados os diglicerídeos e o éster. Esse composto intermediário desprotona o catalisador e regenera o álcool do diglicerídeo, tornando-se apto para reagir com outra molécula de álcool, assim a reação segue até a formação final de glicerina e éster.

A catálise em meio ácido apresenta um maior tempo de reação na transesterificação e é feita em elevadas temperaturas, porém sua utilização se faz necessária quando altos teores de ácidos graxos livres estão presentes nos glicerídeos. A Figura 5 apresenta o mecanismo de transesterificação de um triglicerídeo com álcool utilizando um catalisador ácido.

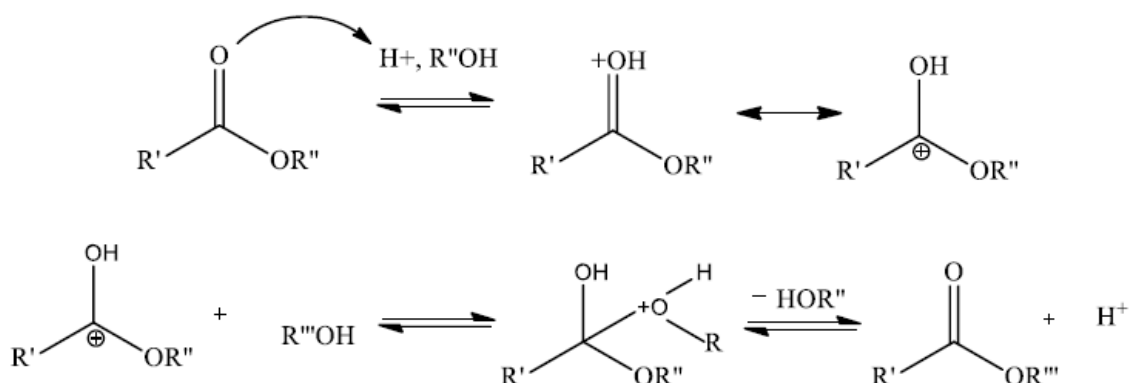


Figura 5. Transesterificação por catálise ácida.

Nesta reação, uma carbonila do triglicerídeo sofre ataque eletrofílico formando um carbocátion. Em seguida, há o ataque nucleofílico do álcool sobre o carbocátion, formando o intermediário tetraédrico que regenera o álcool do diglicerídeos e o torna apto para reagir com outra molécula de álcool. Como produtos finais, também há a formação de éster e glicerol.

1.3.2 Reações catalíticas homogêneas

As reações de transesterificação com presença de catalisadores alcalinos homogêneos são relativamente simples e eficientes. A catálise homogênea apresenta uma maior cinética de reação, ocorrendo à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Entretanto, a presença de água ou de ácidos graxos livres no meio reacional, pode levar à formação de sabão, diminuindo o rendimento e dificultando a purificação. Após a produção do biodiesel, é necessário, ainda, a retirada do catalisador do meio, agregando um maior número de etapas de purificação e, conseqüentemente, elevando os custos de produção. A utilização de catalisadores ácidos leva a uma cinética de reação mais lenta quando comparada ao uso de catalisadores básicos (PAIVA, 2010).

1.3.3 Reações catalíticas heterogêneas

A utilização de catalisadores heterogêneos simplifica consideravelmente a sua separação dos produtos ao final das reações. A transesterificação por catálise heterogênea utiliza-se de catalisadores como porfirinas e resinas de troca iônica. Ele tem a capacidade de reduzir etapas de purificação do biodiesel e reutilização do catalisador, permitindo uma grande economia do custo de produção. Outra vantagem é que esse tipo de catálise não leva à formação de sabão por neutralização dos ácidos graxos livres (PAIVA, 2010). Outra vantagem dos processos heterogêneos frente aos alcalinos homogêneos tradicionais é a tolerância destes catalisadores frente à presença de ácidos graxos livres e água, o que permitindo a transesterificação de óleos brutos (BIODIESEL, 2007). Como desvantagem, pode-se citar a formação de três fases no meio reacional, o óleo, o álcool e o catalisador, podendo diminuir a taxa global da reação.

2 JUSTIFICATIVA

O biodiesel tornou-se motivo para inúmeras iniciativas de incentivos (públicos e privados) nas áreas: científica, econômico - financeira, comercial, agrícola, social e outras. Tais incentivos são de relevância *sine qua non*, tanto para o Brasil, quanto para outros países do mundo, no que tange ao desenvolvimento: da pesquisa, da transferência de tecnologia, de processos industriais, inovação e da repercussão destes sobre a utilização e comercialização dos produtos e subprodutos derivados do biodiesel e de sua cadeia produtivas.

Por sua vez, os óleos vegetais residuais têm sido observados mais de perto, por serem considerados resíduos de grande impacto ambiental quando descartados inadequadamente, gerando graves problemas ambientais, e também problemas de higiene e mau cheiro; e sua presença gera o entupimento nas redes de esgoto, provocando danos ao funcionamento das estações de tratamento. Outra questão que tem sido levantada é o fato dos óleos e gorduras residuais serem matérias-primas baratas, o que chama a atenção dos fabricantes de biodiesel devido o seu baixo custo.

Dessa forma, o presente trabalho surgiu a partir do interesse em comparar dois catalisadores, a partir de seus rendimentos e resultados através das características físico-químicas dos mesmos.

3 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo otimizar a obtenção de ésteres metílicos proveniente de óleo residual de soja, porém com o intuito de comparar o rendimento de duas reações de transesterificação empregando dois catalisadores diferentes, comparando seus resultados.

Para atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos tiveram que ser realizados:

3.1 Objetivos específicos:

- ✓ Obter óleos residuais provenientes de processos de fritura.
- ✓ Analisar as características físico-químicas das amostras de óleos residuais provenientes de processos de fritura, tais como índice de acidez, índice de refração, densidade relativa, espectroscopia de infravermelho, estabilidade oxidativa para que seja examinado a possibilidade dos requisitos estabelecidas do óleo para a obtenção do biodiesel.
- ✓ Submeter as amostras de óleos residuais a reações de esterificação/transesterificação utilizando catalisadores homogêneos para obtenção de biodiesel.
- ✓ Determinar as características físico-químicas dos biodieseis metílicos tais como índice de acidez, índice de refração, densidade relativa e espectroscopia de infravermelho e viscosidade cinemática.
- ✓ Comparar o rendimento e as características físico-químicas dos dois biodieseis obtidos a fim de verificar aquele com rendimento e resultados mais satisfatórios.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Determinação das características físico-químicas

Dentre as características físico-químicas utilizadas para caracterizar o óleo de soja limpo, o óleo de soja residual e os biodieseis metílicos, o presente trabalho realizou, tanto para o óleo de soja limpo, óleo de soja residual quanto para os biodieseis produzidos. As seguintes caracterizações realizadas para o óleo de soja limpo foram: estabilidade oxidativa e espectroscopia de infravermelho. Para o óleo de soja residual foram: densidade relativa, densidade absoluta, índice de acidez, índice de refração, espectroscopia de infravermelho e estabilidade oxidativa. Já para os biodieseis foram: densidade relativa, índice de acidez, índice de refração, viscosidade cinemática e espectroscopia de infravermelho.

4.1.1 Determinação da densidade relativa

As determinações da densidade relativa do óleo residual de soja e dos biodieseis metílico foram realizados com base no método de análise 985.19 descrito pela *Association of Official Analytical Chemists*.

Procedimento experimental

Padronização do picnômetro

Para realizar a limpeza do picnômetro, completou-se seu volume (10 mL) com ácido crômico, deixando-se repousar por 2 horas. Em seguida, esvaziou-se o frasco e lavou-se com água destilada em excesso. Após o processo, o frasco foi lavado com álcool etílico e éter etílico, deixando-o secar. Com o picnômetro limpo e seco, mediu-se a sua massa. Em seguida, completou-se o seu volume com água destilada e mediu-se a massa, anotando a temperatura em que a água se encontrava. Após lavar novamente o picnômetro com álcool etílico e éter etílico, mediu-se a massa do picnômetro padronizado com o óleo a ser analisado, medindo sua massa novamente. O procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra de óleo.

As médias aritméticas dos resultados para cada amostra foram aplicadas na fórmula apresentada na Equação 1.

$$(1)$$

$$d_{\text{óleo/água}} = \frac{m' - m''}{m'' - m}$$

Sendo: **m** = massa do picnômetro vazio em gramas; **m'** = massa do picnômetro com óleo em gramas; **m''** = massa do picnômetro com água em gramas.

4.1.2 Determinação do índice de acidez

A determinação do índice de acidez para o óleo residual e para o biodiesel foram realizados com base nos métodos ASTM D445-03/ ASTM D446-95 e AOAC – 940-28 e dados de RODRIGUES (2010).

Procedimento experimental

Em um erlenmeyer de 125 mL dissolveram-se 2g de amostra de óleo com 25 mL de solução neutra de éter etílico-álcool etílico (2:1) em volume. Após adição de 2 gotas de solução 1% de fenolftaleína, titulou-se a amostra com solução padrão de hidróxido de potássio 0,1N até coloração rósea persistente como mostra a Figura 6.

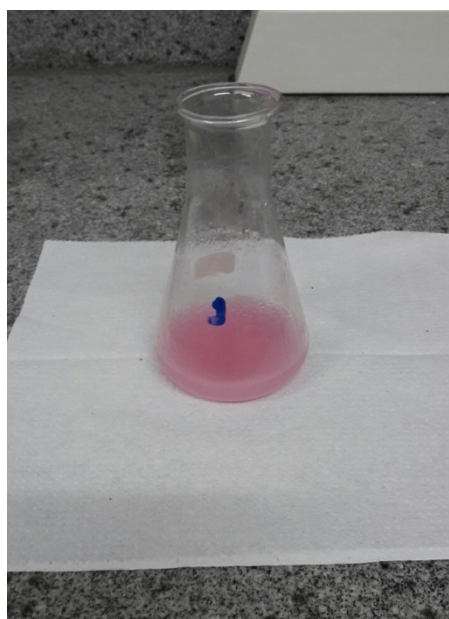


Figura 6. Sistema de titulação para índice de acidez.

A determinação do índice de acidez é calculada em função do volume de solução básica gasta na titulação. Os resultados numéricos obtidos foram determinados utilizando-se a fórmula descrita na Equação 2.

$$i = N.V.E.f/m \quad (2)$$

Sendo: **i** = índice de acidez em mg KOH / g óleo; **N** = volume de solução de base (KOH ou NaOH) gasto na titulação em ml; **V** = volume de base gasta na titulação em ml; **E** = equivalente-grama da base (NaOH ou KOH) em gramas; **f** = fator de correção da normalidade da solução da base; **m** = massa da amostra em gramas.

O fator de correção da solução alcalina utilizada na titulação pode ser determinada por titulação de solução de biftalato de potássio. Assim, para a determinação do fator de correção **f** mediu-se uma massa de 0,4g de biftalato de potássio (P.A.) previamente seco em estufa a 120° C por 2h. Em um erlenmeyer de 250 ml dissolveu-se este sal com 75 ml de água e adicionou-se 4 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1% titulando-se o sistema com solução de base 0,1N (NaOH ou KOH) até coloração levemente rosa.

Os valores resultantes da desta titulação foram utilizados para a determinação do fator de correção **f** conforme as Equações 3 e 4.

$$NR = m/V.E \quad (3)$$

$$f = NR/NE \quad (4)$$

Sendo: **NR** = Normalidade real em N; **m** = Massa de biftalato de potássio em gramas; **V** = Volume de base (NaOH ou KOH) em ml; **E** = Equivalente-grama do biftalato de potássio em

4.1.3 Determinação do índice de refração

Os índices de refração do óleo residual e dos biodieseis foram determinados utilizando um refratômetro de bancada tipo ABBE Figura 7 do Laboratório de físico-química/analítica do Curso de Química da FACIP-UFU.

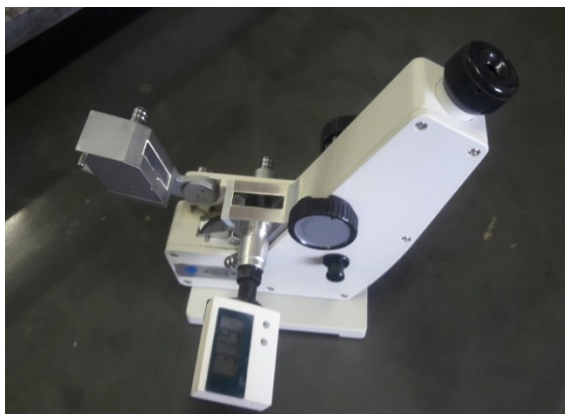


Figura 7. Refratômetro.

4.1.4 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática das amostras dos biodieseis foram determinadas utilizando-se um viscosímetro do tipo Ostwald de capilar 100 marca Schott, com intervalo de fluxo adequado para a viscosidade do biodiesel. A temperatura do sistema foi estabilizada em 40 °C segundo as recomendações do viscosímetro. No viscosímetro, foram introduzidos 15,0 mL para cada análise de biodiesel e, com auxílio de um pipetador de borracha tipo pêra, promoveu-se a subida do líquido até a metade do bulbo superior. Posteriormente, deixou-se o líquido escoar com a finalidade de determinar o tempo gasto para percorrer até a segunda marca do bulbo Figura 8.

As medidas da viscosidade cinemática das amostras foram determinadas através do produto entre a constante encontrada e o tempo em segundos gasto no escoamento do biodiesel pelo viscosímetro. O tempo de escoamento foi determinado por um cronômetro marca Cronóbio SW 2018.



Figura 8. Sistema utilizado para determinar a viscosidade cinemática dos biodieseis.

4.2 Espectroscopia de infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro da marca Jasco como apresenta a Figura 9 usando pastilhas de brometo de potássio (KBr), na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Foram realizados os espectros para o óleo de soja limpo, óleo de soja residual e para os biodieseis metílicos.



Figura 9. Espectrômetro de infravermelho.

4.3 Estabilidade Oxidativa

Para determinação dos valores da estabilidade oxidativa tanto para o óleo quanto para o biodiesel metílico de óleo residual, foi realizada em conformidade com o método da AOCS 40 (adaptado), sendo o método recomendado Cd 12b-92. As amostras de óleo e de biodiesel de Tingui foram analisadas sem adição de antioxidantes. Os ensaios foram realizados no laboratório LERMAC (Laboratório de Energias Renováveis Materiais e Catálise) localizado no CT-INFRA 1 na FACIP-UFU, utilizando o equipamento Rancimat, modelo 873 semelhante ao da Figura 10, em temperatura de 110°C e taxa de insuflação de ar de 10 L/h .



Figura 10. Equipamento Rancimat.

4.4 Coleta do óleo residual

As amostras de óleos residuais foram obtidas como resíduos domésticos após serem utilizados em fritura de alimentos. A matéria prima coletada foi encaminhada ao laboratório de pesquisa – LABSO (Laboratório de Síntese Orgânica e Oleoquímica) do curso de Química da FACIP/UFU, onde foi feita a peneiração do óleo para a eliminação de resíduos (impurezas sólidas) e acondicionados em garrafas de polietilenotereftalato (PET) para posteriormente serem utilizados nos ensaios analíticos.

4.5 Reação de transesterificação

Para realização das reações químicas para obtenção dos biodieseis metílicos, foi construído, artesanalmente, um agitador mecânico como mostra a Figura 11 na qual utilizou um motor de refrigerador (30 watts, 127V), chapa de compensado para fixar o motor, capacitor eletrolítico, fiação elétrica, regulador de velocidade, haste metálica e mufa modificada.



Figura 11. Agitador mecânico construído para realização das reações de transesterificação.

4.5.1 Procedimentos utilizados para obtenção dos biodieseis metílicos do óleo de soja residual.

Para os procedimentos reacionais com catalisadores foram utilizados o hidróxido de potássio (KOH, PA, Synth), metóxido de potássio (CH_3OK , PA, Across) e metanol (PA, Synth). Para a obtenção do biodiesel representado na Figura 12, inicialmente foram realizadas quatro reações no tempo de 15 minutos para cada uma delas, a temperatura ambiente $28\text{ }^\circ\text{C}$, na qual mediu-se o volume de metanol e rapidamente pesou o catalisador hidróxido de potássio (KOH) (por este ser uma base higroscópica), posteriormente ambos foram misturados e transferidos para um recipiente contendo o óleo residual. Para estas reações, diferentes quantidades de metanol e catalisador hidróxido de potássio (KOH) foram calculadas a fim de escolher aquela que daria um resultado mais significativo, para que a partir dela, a reação com o catalisador metóxido de potássio (CH_3OK) fosse realizada. A Tabela 2 apresenta os diferentes valores de quantidades de metanol e KOH usados.



Figura 12. Agitador mecânico na obtenção de biodiesel.

Após a agitação no agitador mecânico, a mistura foi retirada do sistema, esta foi transferida para uma proveta a fim de ocorrer à decantação (separação espontânea de fases) ilustrada na Figura 13. Após a decantação, a fase contendo biodiesel e a fase contendo glicerina foram acondicionadas em recipientes de vidro com tampa representado na Figura 14 e identificadas para análise por CCD (cromatografia por camada delgada), a fim de verificar aquela reação de maior eficiência.



Figura 13. Sistema de decantação contendo biodiesel na parte superior e glicerina na parte inferior.

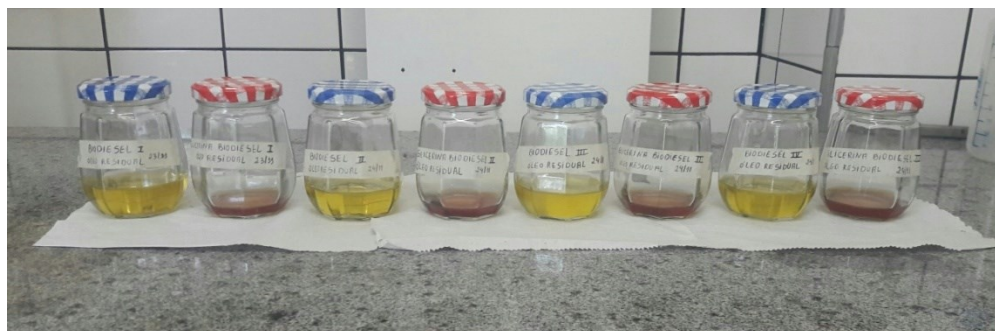


Figura 14. Acondicionamento das fases de biodiesel e glicerina.

Tabela 2. Reações com diferentes quantidades de metanol e KOH como catalisador.

Reação	Massa óleo residual (mL)	Volume de metanol (mL)	Massa KOH (g)
I	50	15	(1,0-2,0)%
II	50	15	(2,0,-3,0)%
III	50	20	(3,0-3,5)%
IV	50	20	(3,5-4,0)%

A partir da realização das quatro reações, foi possível verificar por avaliação qualitativa do processo reacional utilizando cromatografia camada delgada (CCD) Figura 15 a obtenção de biodiesel em todas visto que a reação I apresentou um resultado mais significativo comparado as outras reações, pois o volume de glicerina foi menor, como representa a Tabela 3.

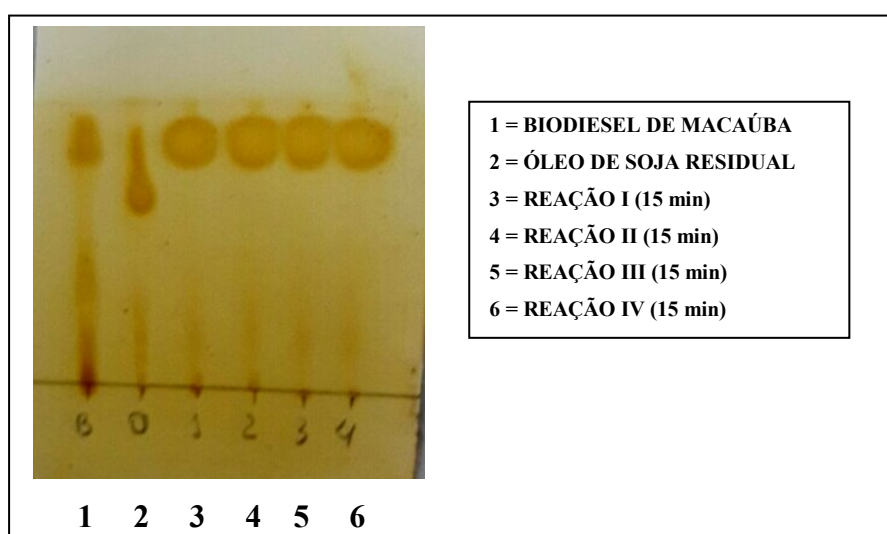


Figura 15. Monitoramento por cromatografia de camada delgada para a reação de obtenção de biodiesel metílico de óleo de soja residual.

Tabela 3. Volumes produzidos de glicerina e biodiesel.

Reação	Volume de glicerina (mL)	Volume de Biodiesel (mL)
I	11	51
II	12	47
III	12	49
IV	12	51

Visto que a reação I apresentou um resultado mais significativo, a partir desta, novos cálculos foram efetuados, visto que uma nova reação seria feita utilizando agora novas quantidades de óleo de soja residual, metanol e KOH verificadas na Tabela 4. A partir destes valores para KOH, os cálculos para a realização da reação de transesterificação utilizando metóxido de potássio (CH_3OK) Tabela 5 também foram calculados.

Posterior a realização dos cálculos, a reação de transesterificação utilizando a massa de hidróxido de potássio e metóxido de potássio foram realizadas num tempo de 30 minutos, na qual alíquotas de amostras da reação eram retiradas em tempo de 1 min, 3 min, 5 min, 10 min, 20 min e 30 min, a fim de verificar seu rendimento por CCD como mostra a Figura 16 para KOH e CH_3OK respectivamente.

Tabela 4. Valores para produção da reação de transesterificação usando como catalisador KOH.

ÓLEO DE SOJA RESIDUAL (mL)	KOH (g)	METANOL (mL)	FASE TOTAL ANTES E APÓS DECANTAÇÃO (mL)	FASE BIODIESEL APÓS DECANTAÇÃO (mL)	FASE GLICERINA (mL)	RENDIMENTO (% em volume)
100	(1,0-2,0)%	30	116-118 (v/v)	98-99 (v/v)	15-16 (v/v)	66,33

Tabela 5. Valores para produção da reação de transesterificação usando como catalisador CH_3OK .

ÓLEO DE SOJA RESIDUAL (mL)	CH_3KO (g)	METANOL (mL)	FASE TOTAL ANTES E APÓS DECANTAÇÃO (mL)	FASE BIODIESEL APÓS DECANTAÇÃO (mL)	FASE GLICERINA (mL)	RENDIMENTO (% em volume)
100	(1,0-2,0)%	30	116-118 (v/v)	98-99 (v/v)	15-16 (v/v)	68,67

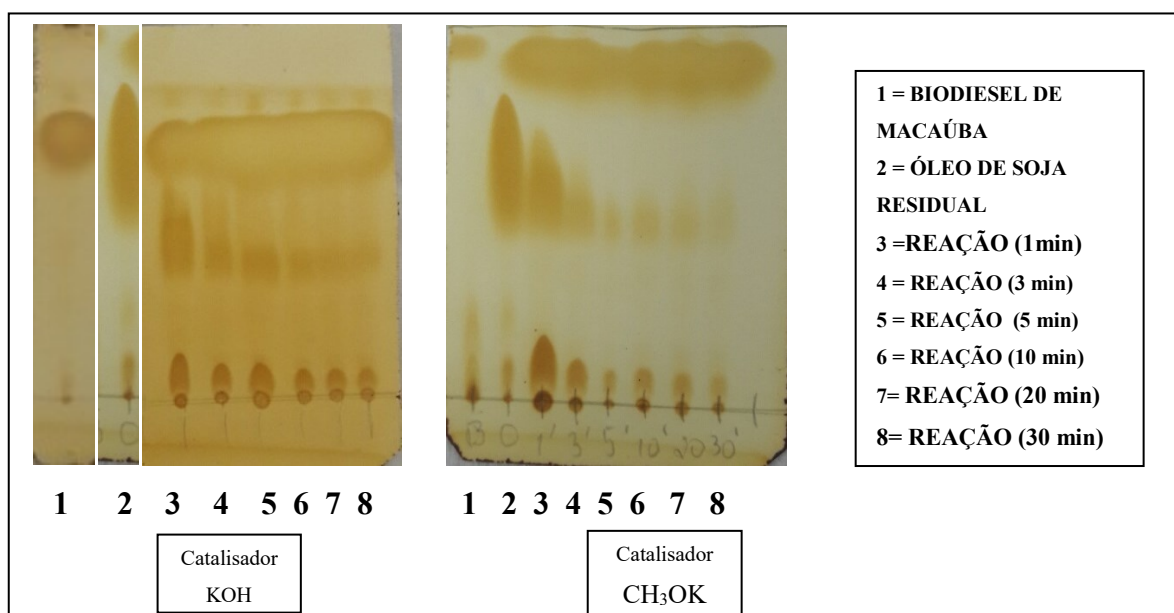


Figura 16. Monitoramento por cromatografia de camada delgada para as reações de obtenção dos biodieseis metílicos de óleo de soja residual.

Após a finalização da reação no tempo de 30 minutos, a mesma foi transferida para uma proveta como mostra a Figura 17, na qual permaneceu em período de decantação por 12h.

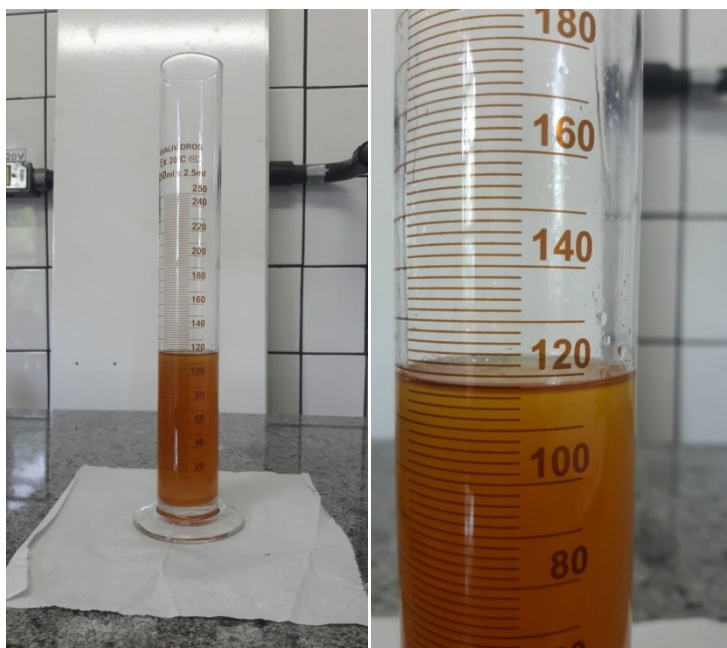


Figura 16. Biodiesel metílico de óleo residual + glicerina usando KOH como catalisador após transferência para proveta.

Após o período de decantação na Figura 18, foi possível observar a quantidade final de glicerina e biodiesel contidos na proveta. Posterior a decantação, ambos foram separados como representa a Figura 19 sendo que a fase contendo o biodiesel foi submetida ao refino e a fase contendo a glicerina foi submetida a um recipiente de descarte.

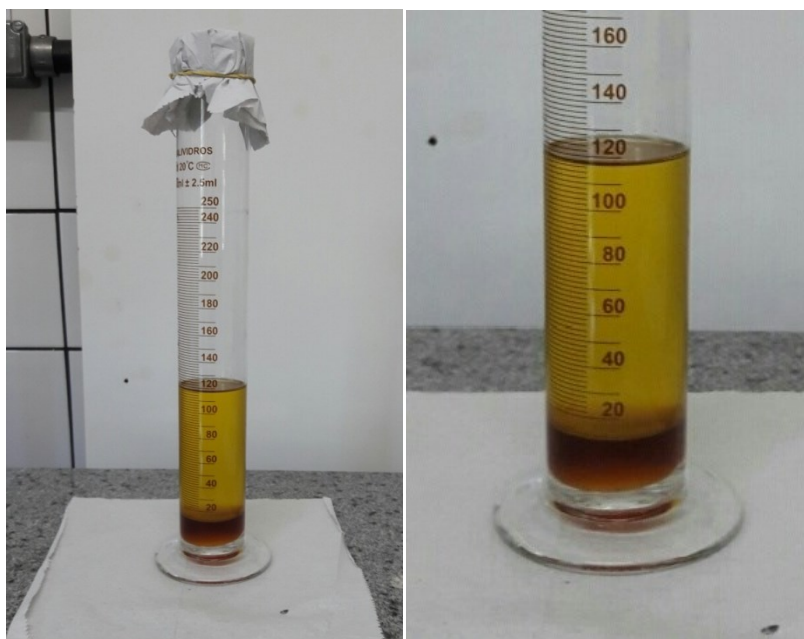


Figura 17. Decantação do Biodiesel metílico após período de 12h, contendo Biodiesel na parte superior e glicerina na parte inferior.

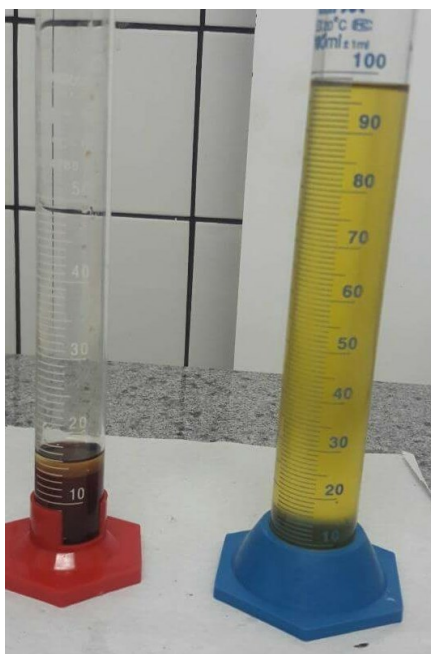


Figura 18. Biodiesel separado da glicerina.

Todos esses procedimentos acima também foram feitos para o catalisador CH_3OK .

4.6 Refino da fase biodiesel

A fases contendo os ésteres metílicos, foram destinados ao procedimento de refino como mostra a Figura 20, sendo neutralizados com solução metanólica de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, sendo que, para a visualização do ponto de equivalência foi utilizado papel indicador universal da marca Merck.



Figura 19. Fase contendo Biodiesel.

Após a neutralização, os dois biodieseis foram submetidos a sucessivas lavagens com água destilada até a verificação de interface nitidamente limpa apresentado na Figura 21.



Figura 20. Sistema após sucessivas lavagens contendo Biodiesel na parte superior e interface nitidamente limpa na parte inferior.

Após os biodieseis passarem por sucessivas lavagens, os mesmos foram filtrados e secados (com sílica secante Tixossil 333 marca Rhodia) como mostra o sistema na Figura 22.



Figura 21. Sistema de filtração a vácuo para a secagem do biodiesel.

Ambos biodieseis foram secados com sílica três vezes, sendo que as massas de sílica usadas no momento de secagem foram respectivamente: 1,456g (Figura 23), 0,633g (Figura

24), e 0,831g (Figura 25), para o catalisador KOH, na qual apresentam os volumes finais após passarem pela sílica.



Figura 22. Volume após passar pela primeira massa de sílica.

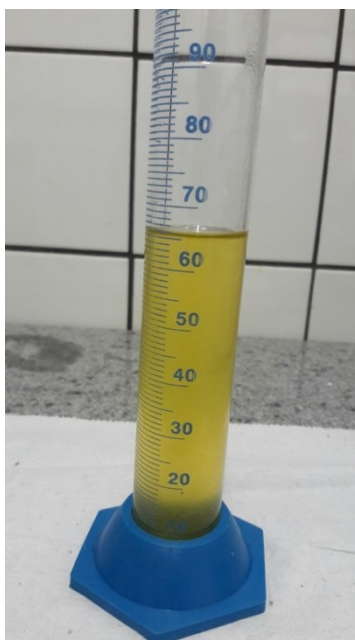


Figura 23. Volume após passar pela segunda massa de sílica.

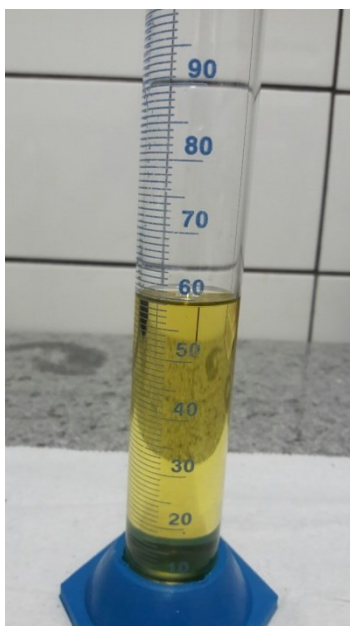


Figura 24. Volume após passar pela terceira massa de sílica.

Nota-se a perda de volume de biodiesel nas três imagens respectivamente, devido à absorção na utilização de sílica.

A massa de sílica usada para secagem do biodiesel na qual usou CH_3OK como catalisador também se deu na mesma proporção das massas: 1,456g (Figura 26), 0,633g (Figura 27), e 0,831g (Figura 28), na qual apresentam os volumes finais após passarem pela sílica.



Figura 25. Volume após passar pela primeira massa de sílica.

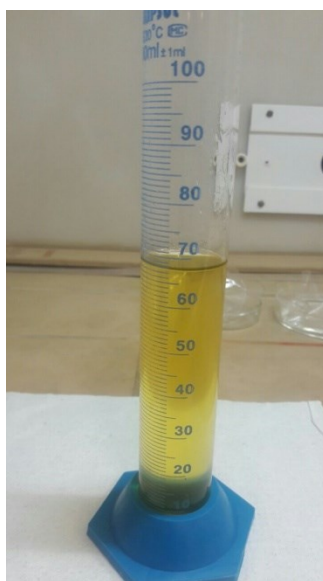


Figura 26. Volume após passar pela segunda massa de sílica.

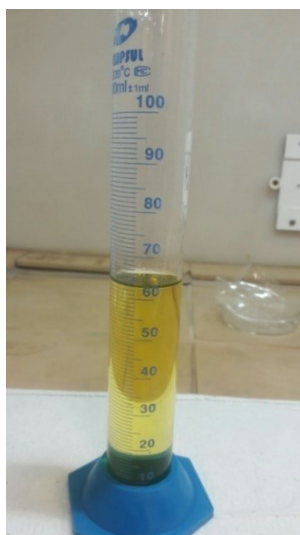


Figura 27. Volume após passar pela terceira massa de sílica.

Nota-se a perda de volume de biodiesel nas três imagens respectivamente. Após a filtração do biodiesel notou-se, através do seu aspecto límpido e isento de impureza apresentado na Figura 29 que o mesmo poderia ser submetido às análises físico-químicas.

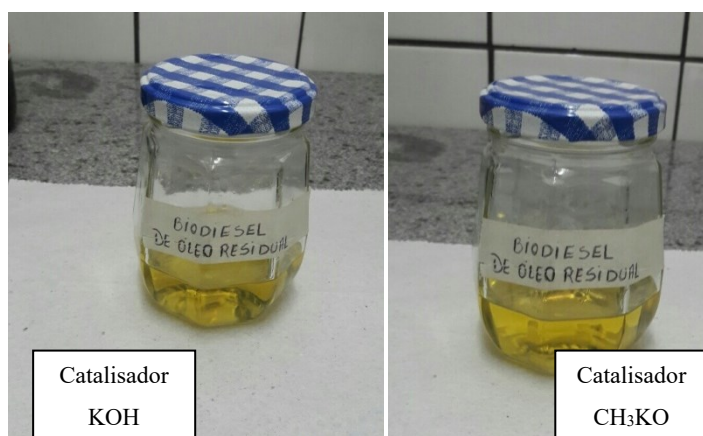


Figura 28. Resultado do processo de produção do biodiesel após secagem.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Determinação das características físico-químicas.

As seguintes caracterizações realizadas para o óleo de soja limpo foram: espectroscopia de infravermelho e estabilidade oxidativa. Para o óleo de soja residual foram: densidade relativa, índice de acidez, índice de refração, espectroscopia de infravermelho e estabilidade oxidativa. Já para os biodieseis foram: densidade relativa, índice de acidez, índice de refração, viscosidade cinemática e espectroscopia de infravermelho.

5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho.

As análises de espectrometria de absorção na região do infravermelho foram realizadas tanto para o óleo de soja refinado, óleo de soja residual e para os biodieseis metílicos, com o intuito de verificação de absorções e bandas características. A Figura 30 e a Figura 31 apresentam, respectivamente, os espectros de absorção na região do infravermelho para o óleo de soja refinado e para o óleo de soja residual.

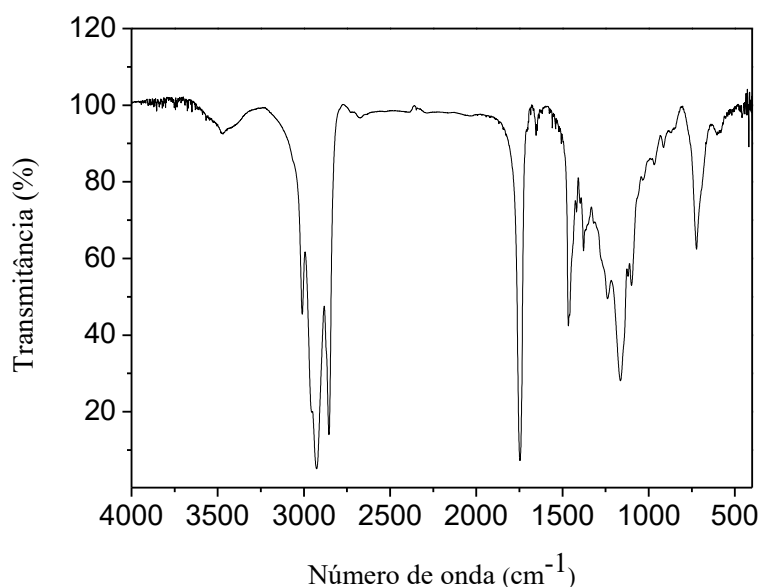


Figura 29. Espectro de infravermelho do óleo de soja refinado.

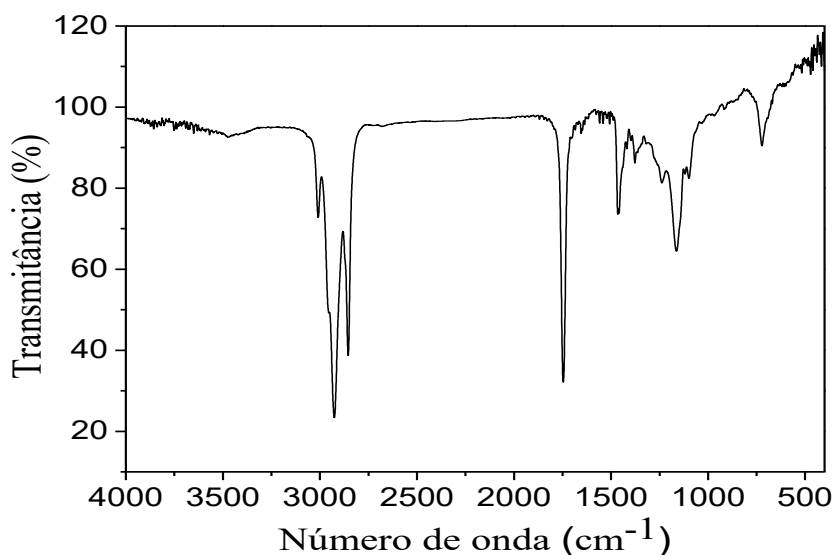


Figura 30. Espectro de infravermelho do óleo de soja residual.

Nesses espectros, na região próxima a 3000 cm^{-1} , pode-se notar a existência de três bandas relacionadas ao estiramento simétrico e assimétrico para a ligação C-H de grupos metílicos ($\nu_{\text{C-H}}$ e $\nu_{\text{asC-H}}$) ($2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$) e estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H em grupos olefínicos ($\nu_{\text{C-Holef}}$ e $\nu_{\text{asC-Holef}}$) ($3000\text{-}3015\text{ cm}^{-1}$). A banda intensa em 1750 cm^{-1} é tipicamente atribuída ao estiramento da ligação C=O em ésteres. As absorções próximas a 750 cm^{-1} estão relacionadas às deformações angulares fora do plano referente a grupamentos C=C-H. Essas frequências apresentam uma banda próxima a 720 cm^{-1} . Ainda pode ser observada a presença de banda de absorção axial de C-O entre 1170 e 1200 cm^{-1} .

5.1.2 Estabilidade oxidativa para o óleo de soja refinado e residual.

As determinações para a estabilidade oxidativa do óleo de soja refinado e residual foram realizadas sem a adição de antioxidantes, refletindo a capacidade dos mesmos para sofrerem degradações em ambientes de elevada concentração de oxigênio. Os ensaios experimentais realizados (em duplicatas) para a determinação da estabilidade oxidativa de ambos se deu pelo processo Rancimat na qual estão descritos na Tabela 6 e nas Figuras de 32 a 35.

Tabela 6. Valores obtidos da estabilidade oxidativa para o óleo de soja refinado e óleo de soja residual.

Amostra analisada	Temperatura (°C)	Tempo de indução (h)		Média (h)
Óleo de soja refinado	110 °C	8,22	8,50	8,36 ± 0,198
Óleo de soja residual		6,17	4,92	5,545 ± 0,8839

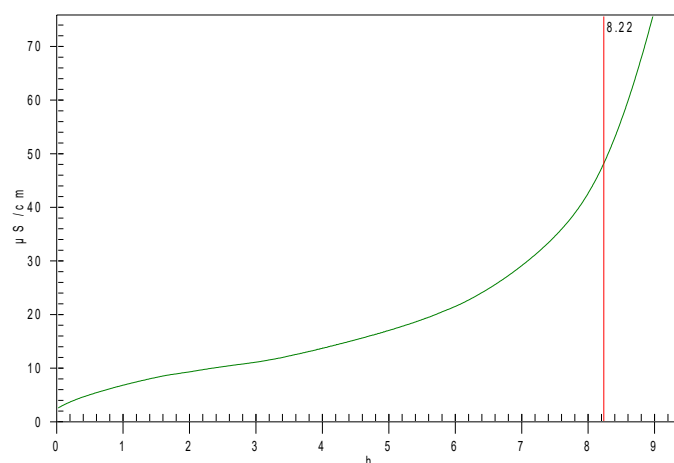


Figura 31. Ensaio 1: resultado obtido para determinação do tempo de indução oxidativa do óleo de soja refinado.

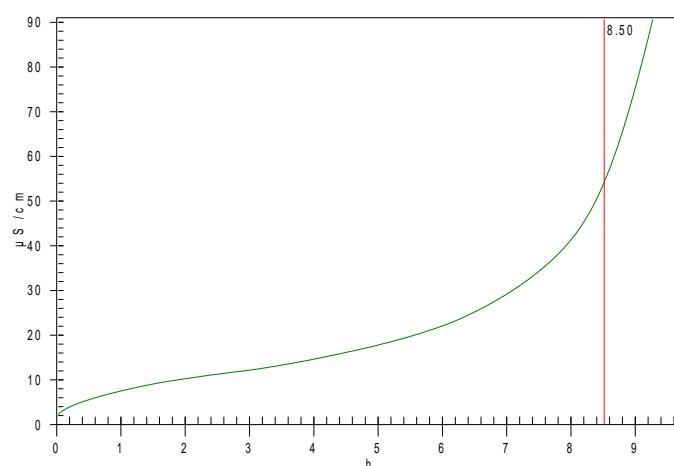


Figura 32. Ensaio 2: resultado obtido para determinação do tempo de indução oxidativa do óleo de soja refinado.

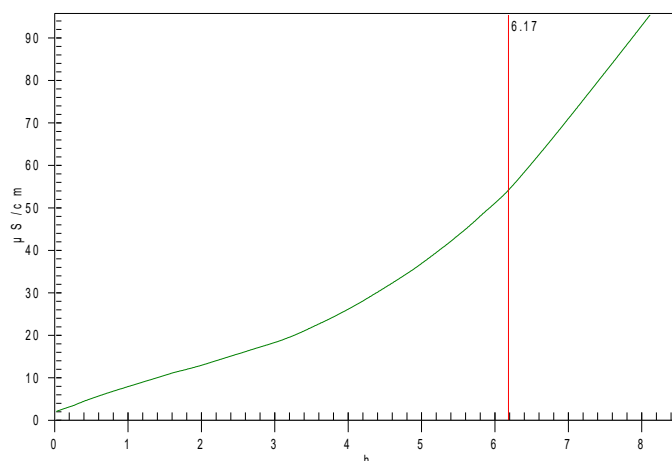


Figura 33. Ensaio 1: resultado obtido para determinação do tempo de indução oxidativa do óleo de soja residual.

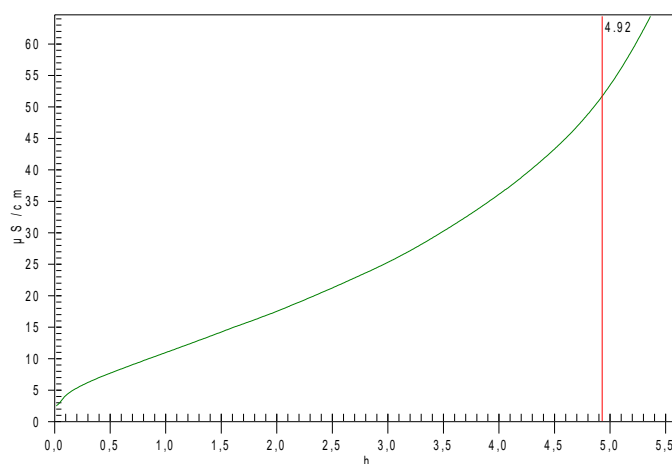


Figura 34. Ensaio 2: resultado obtido para determinação do tempo de indução oxidativa do óleo de soja residual.

Os valores representativos dos estados oxidativos para os biodieseis não foram realizadas, em virtude do equipamento Rancimat que executa os ensaios de verificação dos respectivos ensaios ter sofrido problemas técnicos.

5.2 Análise das características físico-químicas para o óleo de soja residual

O óleo de soja residual foi submetido à análise de suas características físico-químicas em termos de: densidade relativa, índice de acidez, viscosidade cinemática, índice de refração, absorção espectroscópica na região do infravermelho e estabilidade oxidativa. Os resultados (triplicatas) obtidos estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados dos valores das características determinadas para o óleo de soja residual.

ITEM	CARACTERÍSTICA	DETERMINAÇÕES CONFORME MEDIÇÕES REALIZADAS			MÉDIA	REFERÊNCIA
		1	2	3		
1	Densidade relativa (25°C)	0,9169	0,9145	0,9139	0,9151±0,0016	(0,916-0,922) ^A
2	Índice de acidez (mgKOH/g de óleo)	1,8859	1,9081	1,9620	1,9186±0,039	(1,96) ^B
3	Índice de refração	1,470	1,471	1,472	1,471±0,001	(1,466– 1,470) ^C

A) ANVISA (1999)

B) Para óleo de amêndoas de macaúba conforme Rodrigues (2007)

C) ANVISA (1999)

Conforme o resultado, observa-se que a densidade relativa (0,9151±0,0016) a 25 °C para o óleo de soja residual, se aproximou dos valores encontrados pra os óleos vegetais tais como óleo de soja densidade relativa (0,916 e 0,922) a 25 °C, conforme publicado pela ANVISA. O valor de índice de acidez (1,9186±0,039) ficaram dentro dos parâmetros estabelecidos (1,96), no qual o valor foi comparado com os resultados de índice de acidez (1,96mgKOH/g de óleo) de Rodrigues (2007) para o óleo de amêndoa de macaúba. O valor do índice de refração (1,471±0,001) determinado para o óleo de soja residual ficou muito próximo do valor de referência índice de refração (1,466-1,470) já publicado para o óleo de soja pela ANVISA.

5.3 Análise das características físico-químicas para os biodieseis metílicos de óleo residual de soja

As características físico-químicas que foram determinadas para os biodieseis metílicos foram: densidade relativa, índice de acidez, índice de refração e viscosidade cinemática. Os

resultados (triplicatas) obtidos estão representados na Tabela 8 para o catalisador KOH e Tabela 9 para o catalisador CH₃OK.

Tabela 8. Resultados dos valores das características determinadas para o biodiesel metílico catalisador (KOH).

ITEM	CARACTERÍSTICA	DETERMINAÇÕES CONFORME MEDIÇÕES REALIZADAS			MÉDIA	REFERÊNCIA
		1	2	3		
1	Densidade relativa (25°C)	0,8776	0,8790	0,8759	0,8775±0,0016	ANP-07/2008
2	Índice de acidez (mgKOH/g)	1,3713	1,3006	1,3498	1,3401±0,0362	ANP (≤0,5mg KOH de amostra)
3	Índice de refração	1,453	1,452	1,451	1,452±0,0009	Wazilewski (2012) 1,450
4	Viscosidade Cinemática (mm ² /s; 40°C)	4,296	4,281 4,278	4,282 4,278	4,283±0,0074	ASTM – D 445 03 (3,0-6,0)

Conforme os resultados obtidos para as determinações das características físico-químicas do biodiesel metílico, observou-se que, a densidade relativa (0,8775±0,0016 a 25°C) e a viscosidade (4,283±0,0074 a 40°C), aproximaram satisfatoriamente das especificações. O valor do índice de refração (1,452±0,009) ficou semelhante ao do óleo residual (1,471±0,001) e muito próximo ao valor 1,450 publicado por Wazilewski (2012) para biodiesel de soja. O valor de índice de acidez (1,3401±0,) ficou fora da especificação, justificando-se que o processo de refino deva ser aprimorado.

Tabela 9. Resultados dos valores das características determinadas para o biodiesel metílico catalisador (CH_3OK).

ITEM	CARACTERÍSTICA	DETERMINAÇÕES CONFORME MEDIÇÕES REALIZADAS			MÉDIA	REFERÊNCIA
		1	2	3		
1	Densidade relativa (25°C)	0,8783	0,8761	0,8762	0,8769±0,0012	ANP-07/2008
2	Índice de acidez (mgKOH/g)	1,7086	1,6626	1,7819	1,7177±0,0602	ANP (≤0,5mg KOH de amostra)
3	Índice de refração	1,451	1,451	1,452	1,451±0,0008	Wazilewski (2012) 1,450
4	Viscosidade Cinemática (mm²/s; 40°C)	4,243 4,145	4,176 4,151	4,154	4,174±0,0403	ASTM – D 445 03 (3,0-6,0)

Do mesmo modo, conforme os resultados obtidos para as determinações das características físico-químicas do biodiesel metílico usando como catalisador CH_3OK , observou-se que, a densidade relativa (0,8769±0,0012 a 25°C) e a viscosidade (4,174±0,0403 a 40°C), aproximaram satisfatoriamente das especificações, e comparando os resultados dos dois catalisadores verifica-se que esses valores também foram muito próximos, visto que o uso do catalisador CH_3OK apresentou uma menor medida nos valores de viscosidade (4,174±0,0403) comparado ao catalisador KOH (4,283±0,0074) na qual apresentou uma maior medida. Comparando o uso dos dois catalisadores, verifica-se que o CH_3OK apresenta um melhor desempenho comparado ao KOH, pois apresentou uma menor medida, sendo que quanto menor a viscosidade, menor será a tendência em causar danos em motores, visto que a viscosidade de biodiesel é inferior aquela de óleos vegetais de origem. O valor do índice de refração (1,451±0,0008) ficou semelhante ao do óleo residual (1,471±0,001) e muito próximo ao valor (1,452±0,0009) KOH como catalisador; o valor de índice de refração não é uma especificação ainda exigida para biodiesel, mas fica neste o dado para recomendação futura. O valor de índice de acidez (1,7177±0,0602) ficou fora da especificação, porém comparado ao catalisador KOH (1,3401±0,0362), este apresentou um maior valor, observando que o catalisador KOH apresentou um melhor resultado, porém não dentro das especificações, sendo necessário um processo de refino mais aprimorado.

5.4 Espectroscopia na região do infravermelho para os biodieseis metílicos.

As análises de espectrometria de absorção na região do infravermelho também foram realizadas com os biodieseis metílicos de óleo residual, para a verificação de suas respectivas absorções e bandas características. A Figura 36 e a Figura 37 apresentam, respectivamente, os espectros de absorção na região do infravermelho para o biodiesel metílico na qual usou e para o óleo refinado de soja.

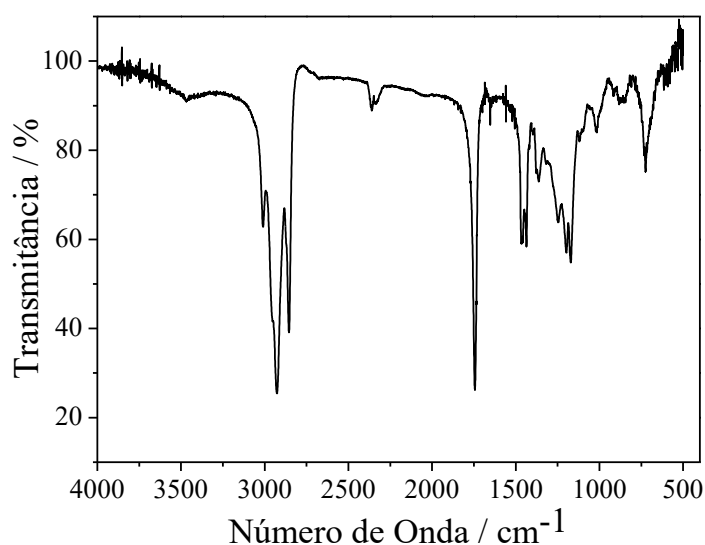


Figura 35. Espectro de infravermelho do biodiesel metílico (KOH).

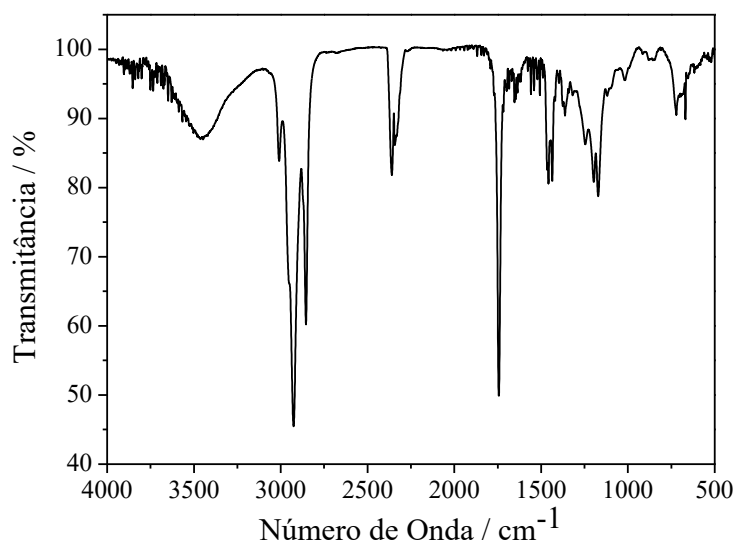


Figura 36. Espectro de infravermelho do biodiesel metílico (CH₃OK).

No espectro dos biodieseis metílicos de óleo residual observam-se além das mesmas absorções de seu respectivo óleo residual representado na Figura 31, também pode ser

verificada a presença de bandas de absorções médias axiais de C-O entre 1170 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} referentes aos ésteres alquílicos (metílicos); absorções próximas a 750 cm^{-1} referente aos grupos metilenos $(-\text{CH}_2-)_n$ e absorções em banda forte próxima a 1750 cm^{-1} referente aos grupos carbonila $(-\text{C}=\text{O})$ dos ésteres.

5.5 Proporções satisfatórias, rendimentos e análise qualitativa por CCD.

Para comprovação de ocorrência da reação e avaliação qualitativa do rendimento do processo reacional utilizou-se novamente a (CCD) comparando as amostras iniciais no monitoramento para os períodos (minutos) de: 1, 3, 5, 10, 15, 20 e 30 Figura 16 com a final Figura 36 na qual é possível verificar na CCD, a diminuição satisfatória do óleo e a formação concomitante e crescente do biodiesel no decorrer dos tempos monitorados.

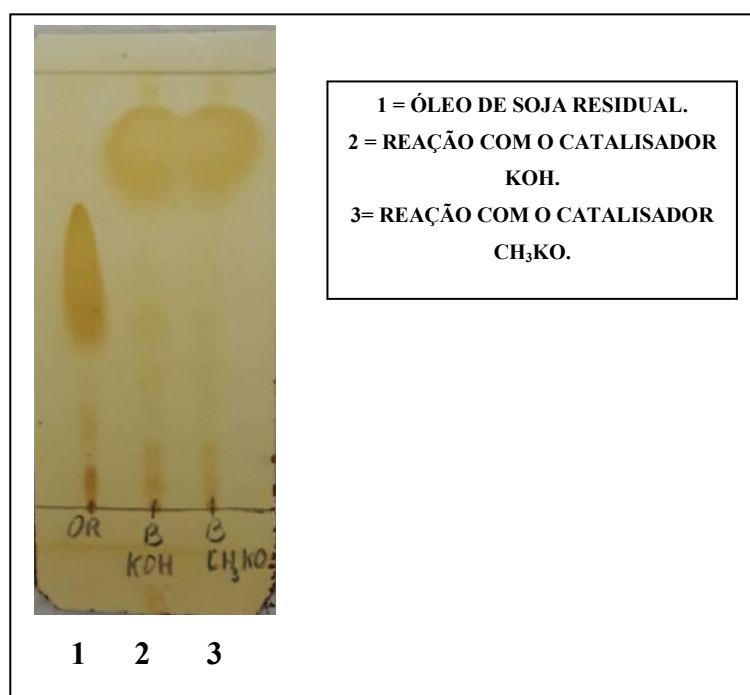


Figura 37. Resultados obtidos por cromatografia de camada delgada para a reação de obtenção dos biodieseis metílicos de óleo residual.

No intuito de adquirir valores em massa e calcular o rendimento dos biodieseis, a placa cromatográfica Figura 38 foi ampliada em papel A4, na qual foi recortada cuidadosamente a cada mancha medindo suas massas Tabela 10.

Tabela 10. Valores de massa adquiridos em balança e rendimento em massa.

	MASSAS MEDIDAS (g)			MÉDIA
	1	2	3	
Óleo de soja residual	0,0252	0,0249	0,0242	0,0248±0,0005
Biodiesel catalisador (KOH)	0,0350	0,0344	0,0352	0,0349±0,0004
Biodiesel catalisador (CH₃OK)	0,0293	0,0286	0,0295	0,0291±0,0005

6 CONCLUSÕES

Conforme os resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho e, levando em consideração os fatores econômicos e ambientais, conclui-se que o óleo de soja residual pode ser considerado uma alternativa viável como fonte de matéria para a obtenção de biodiesel, pois além de apresentar viabilidade econômica, o mesmo pode deixar de ser descartado em esgotos, transformando-se em fonte alternativa de combustível, e por apresentar resultados que se mostraram satisfatórios, estando bem próximos definidos de acordo com as normas brasileiras. Em relação à produção dos biodieseis produzidos via catálise básica, foram consideradas satisfatórias para os biodieseis metílicos de óleo residual, frente aos padrões de especificações exigidas para o biodiesel, sendo considerada a necessidade apenas de alguns ajustes no processo de controle de acidez, sendo necessário um processo de refino mais aprimorado. As análises realizadas para determinar a viscosidade cinemática, densidade relativa e índice de refração apresentaram resultados que atendem aos valores estabelecidos pela legislação vigente no Brasil. A estabilidade oxidativa foi realizada apenas para o óleo de soja refinado e para o óleo de soja residual, não sendo possível fazer comparações com os biodieseis produzidos devido o Rancimat que executa os ensaios de verificação dos respectivos ensaios ter sofrido problemas técnicos.

Comparando o uso dos catalisadores KOH e CH₃OK foi possível verificar que ambos apresentaram resultados de características físico-químicas bem próximos, assim o catalisador CH₃KO apresentou um rendimento mais satisfatório comparado ao KOH, porém o processo de refino deve ser melhorado, pois na utilização da sílica para secagem da fase biodiesel, observou-se

que este processo provocou a retenção de volumes significativos de ambos biodieseis que poderiam elevar a eficiência em rendimento do volume final obtido.

7 REFERÊNCIAS

- ANVISA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999, Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais, Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, p. 82 - 87, 1999.
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of Analysis of the. 14.ed. *Washington: edited by Williams Horwitz*. p. 1141, 1984.
- BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M, I, P. **Oleaginosas e seus óleos: vantagens e desvantagens para produção de biodiesel**. Embrapa Algodão-Documents, 2008.
- BIODIESEL. **História e Biodiesel**. Disponível em: www.biodieselbr.com. Acesso em: Novembro de 2017.
- BIODIESEL. **Reciclagem de óleo de cozinha**. Disponível em: www.biodieselbr.com. Acesso em: Novembro de 2017.
- CAVALCANTE, R. M. **Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas**. Dissertação de mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.
- CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. Dissertação de Mestrado do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, LACTEC, IEP, Curitiba, 2006.
- 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 motor-gerador**. Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual Paulista, UNESP, Ilha Solteira, 2010.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, O. A. **Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia**. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2004.
- LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- LUCENA, T. K. **O biodiesel na matriz energética brasileira**. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso de Graduação em Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo, Varela, 1998. 144 p.

- OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. **Biodiesel: possibilidades e desafios.** *Química Nova na Escola*, n. 28, p. 3-8, 2008.
- PAIVA, E. J. M. **Estudo da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Babaçu e Etanol utilizando a Transesterificação Alcalina Tradicional com Agitação Mecânica e Assistida por Ultrassons.** Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.
- PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado.** Ano 2003. Disponível em: <http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>. Acesso em: Outubro de 2017.
- NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.** *Química Nova*, v. 23, n. 2, p. 531-537, 2000.
- PEREIRA, N. R. **Estudos oleoquímicos e obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo extraído do *Diptryx alata* vog (baru).** Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2010.
- RABELO, R. A.; FERREIRA, O. M. **Coleta seletiva de óleo residual de fritura para aproveitamento industrial.** Departamento de Engenharia – Engenharia Ambiental Universidade Católica de Goiás, 2008.
- RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S. **Tecnologias de produção de biodiesel.** *Revista virtual de química*, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.
- RODRIGUES, H. S. Tese de Doutorado: **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba – *Acrocomia aculeata*.** Tese de Doutorado, FFCLRP-USP, 2007.
- SILVA, J. A. **Avaliação do programa nacional de produção e uso do biodiesel no Brasil – PNPB1.** *Revista de Política Agrícola*, n. 3, 2013.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S.M.P. **70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil.** *Química Nova*, v. 30, p. 2068-2071, 2007.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a Review.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.