

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE
CAMPUS AVANÇADO DE NATAL- CAN
BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

TANARA CAROLINE NUNES NICÁCIO

**AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE ALGODÃO
EMPREGANDO ROTA METÉLICA E ETÍLICA**

**NATAL/RN
2018**

TANARA CAROLINE NUNES NICÁCIO

**AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE ALGODÃO
EMPREGANDO ROTA METÍLICA E ETÍLICA**

Relatório final do Projeto de Iniciação científica, apresentada ao Departamento de Ciência e Tecnologia.

Orientadora: Profa. Dra.Lilia Basilio de Caland

**NATAL/RN
2018**



Termo de Autorização para disponibilização de publicação eletrônica na Biblioteca Digital da UERN

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo ao SIB-UERN a disponibilizar através da Biblioteca Digital da UERN, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, conforme permissões assinaladas, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data 19/06/18

1. Identificação da Publicação Eletrônica:

Nome do Curso: Ciência e Tecnologia

Autor: Tamara Caroline Nunes Nicácio

Matrícula: 01501586-6 e-mail: ctamara@uema.com

Orientador: Lilia Basilio de Caland

Co-orientador: _____

Membro da banca: Andréia Jume da Silva

Membro da banca: Arque Cavalcante Fernandes

Data de Apresentação: _____ Titulação: _____

Título da Publicação Eletrônica: Avaliação da reação de transcrição do
óleo de algodão empregando sonda metilica e etilica

Palavras-chave: Biodiesel, óleo de algodão, reação de
transcrição, caracterização do biodiesel

Instituição de Defesa: Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

Agência de fomento: CAPES () CNPQ () ANP () Outra _____

2. Informação de acesso ao documento: Liberação para publicação: Total () Parcial

Em caso de publicação parcial, especifique a(s) parte(s) do(s) arquivo(s) restrito(s). Especifique:

Tamara Caroline Nunes Nicácio

Assinatura do autor

19/06/18

Data

Lilia Basilio de Caland

Assinatura do Orientador

19/06/18

Data

Aos meus pais João Maria e Tereza Cristina e a minha irmã Jábine Talitta pelo
carinho, apoio e incentivo

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e por estar comigo em todos os momentos.

À professora e orientadora Doutora Lília Basílio de Caland, pela oportunidade de fazer parte do projeto da iniciação científica. Obrigada pela exemplar orientação, dedicação e contribuições durante todo esse processo. Seus ensinamentos, incentivo e apoio foram essenciais ao longo desse projeto.

À professora Doutora Andréa Jane pelos ensinamentos, paciência e contribuição que enriqueceram essa pesquisa.

À Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, pela oportunidade de estudos que está contribuindo para minha formação profissional e pessoal.

Ao laboratório, onde foi realizado os experimentos dessa pesquisa, o laboratório de Química Farmacêutica da UFRN sob responsabilidades do professor Dr Euzébio Guimarães Barbosa e ao técnico e colaborador de laboratório Ms Argeu Cavalcante Fernandes, pela sua imensa orientação e apoio para a realização da pesquisa.

Aos amigos que fizeram parte desse projeto, Thalita e Irlan pela ajuda e incentivo no laboratório. Vocês fizeram parte para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, João Maria e Tereza Cristina, que me ofereceram de melhor em termos de educação e formação de caráter.

À minha irmã, Jábine Talitta, pela motivação e ensinamentos nesta etapa da minha vida.

À minha família, em especial minha Vó Lourdes Nicácio, pelas orações que me fortaleceram.

Aos meus amigos, em especial minha prima Gennifer Rayane, muito obrigada pelas conversas, companheirismo e por sempre estarem presentes.

E a todos aqueles que, de maneira direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível composto de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos que podem ser preparados a partir de triglicerídeos em óleos vegetais por transesterificação com um álcool de cadeia curta. A produção do biodiesel torna-se viável devido utilizar matérias-primas que são predominantes no nosso país, além disso o combustível diesel que é bastante utilizado pelos transportes liberam gases que são nocivos ao meio ambiente. Na busca por novas tecnologias para solução desse problema, nesse trabalho, avaliou-se a reação de transesterificação do óleo de algodão empregando a rota metílica e etílica, a qual otimizou-se a reação fazendo um planejamento fatorial variando a temperatura, porcentagem do catalisador e o tempo reacional. Foram determinados alguns parâmetros dos biodieseis como: índice de acidez e índice de iodo que estão especificadas pela ANP, além das caracterizações através de Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise por espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e rendimento (%). Os melhores rendimentos alcançados via rota metílica com óleo de algodão foram com 0,7% do catalisador com tempo reacional de 2 ou 4 h, com a temperatura de 60 °C. Já para a rota etílica os melhores rendimentos alcançados foram com a utilização de 0,7% do catalisador e com o tempo reacional de 2 h a 60 °C. As melhores amostras em relação ao rendimento foram caracterizadas por índice de acidez e iodo. Os parâmetros analisados apresentaram-se concordantes com aqueles obtidos com os métodos normatizados para o biodiesel. Os resultados mostrados no infravermelho confirmaram a conversão dos triglicerídeos presentes no óleo de algodão em ésteres metílicos e etílicos após a reação de transesterificação de deslocamentos se comparados com o óleo. Os resultados obtidos por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio confirmou a conversão em ésteres metílicos acima de 88 % para as três amostras analisadas, com destaque para o *experimento 5* que foi com a temperatura de 60°C e o tempo reacional de 2h com a conversão de 98,04% de ésteres metílicos. Este trabalho obteve resultados esperados a formação de biodiesel metílico e etílico a partir do óleo de algodão, com uma condição reacional otimizada com

obtenção de ótimos rendimentos e se enquadrando em normas nacionais e internacionais estabelecidos para combustíveis.

Palavras-chaves: Biodiesel; Óleo de algodão; Metanol; Etanol; reação de transesterificação; caracterização do biodiesel.

ABSTRACT

The biodiesel is a biofuel composed of methyl or ethyl esters of fatty acids which can be prepared from triglycerides in vegetable oils by transesterification with a short chain alcohol. The production of biodiesel becomes feasible due to the use of raw materials that are predominant in our country, in addition to it the diesel fuel that is widely used by the transports releases gases that are harmful to the environment. In the search for new technologies to solve this problem, in this work, the reaction of transesterification of the cotton oil using the methyl and ethylic route was evaluated, which optimized the reaction by doing a factorial planning varying the temperature, percentage of the catalyst and the reaction time. Some parameters of the biodiesel were determined, such as: acidity index and iodine index, which are specified by the ANP, in addition to the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), spectrometry analysis by the Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and yield. The best yields achieved via methyl methane route with cotton oil were 0.7% of the catalyst with a reaction time of 2 or 4h, with the temperature of 60°C. For the ethylic route, the best yields were obtained using 0.7% of the catalyst and with the reaction time of 2h at 60°C. The best samples in relation to the yield were characterized by acidity index and iodine. The analyzed parameters were in agreement with those obtained with the standardized methods for biodiesel. The results showed in the infrared confirmed the conversion of the triglycerides present in the cotton oil in the methyl and ethyl esters after the transesterification reaction of displacements compared to the oil: carbonyl (C = O) at 1743 cm^{-1} and at 1160 cm^{-1} of the stretches of the ester CO bond. The obtained results by Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen confirmed the conversion to methyl esters above 88% for the three samples analyzed, with emphasis on the experiment 5 with the conversion of 98.04% of methyl esters. This work had the expected results of the formation of methyl and ethyl biodiesel from cotton oil, with an optimized reaction condition with excellent yields and in compliance with the established national and international standards for fuels.

Keywords: Biodiesel; Cotton oil; Methanol; Ethanol; transesterification reaction; characterization of biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Participação das fontes primárias nas emissões de CO ₂	18
Figura 2- Emissão de CO ₂ pela queima de combustíveis no Brasil e no mundo.....	18
Figura 3- Obtenção do óleo diesel por destilação fracionada.....	19
Figura 4- Biodiesel.....	21
Figura 5- Gráfico da evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país.....	22
Figura 6- Óleo de algodão.....	24
Figura 7- Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais.....	27
Figura 8- Montagem do reator de vidro empregado nas reações de transesterificação.....	34
Figura 9-(A) Formação da glicerina após a reação no funil de decantação; (B): Forma de estocagem das amostras de biodiesel.....	36
Figura 10- Fluxograma simplificado da síntese do Biodiesel.....	37
Figura 11- Experimento via rota metílica.....	43
Figura 12- Etapas de transesterificação e purificação do biodiesel do óleo de algodão.....	44
Figura 13- Experimento via rota etílica a 60°C apresentando dificuldade na decantação entre as fases.....	45
Figura 14- Experimento via rota etílica a 60°C apresentando emulsificação.....	46
Figura 15- Gráfico dos valores do índice de acidez do biodiesel de algodão produzido empregando as rotas metílicas e etílicas.....	48
Figura 16-: Gráfico dos valores do índice de iodo do biodiesel de algodão produzido empregando as rotas metílicas e etílicas.....	49
Figura 17- Espectros FT-IR do óleo de algodão, experimentos 5 e 6 da rota metílica.....	51
Figura 18- Espectros FT-IR do óleo de algodão, experimentos 7 e 8 da rota etílica.	52
Figura 19- Espectros de RMN ¹ H das amostras de biodiesel do Experimento 1,5 e 6. Com seus respectivos valores de percentual de conversão dos ésteres metílicos..	54

Figura 20- Espectros de RMN¹H das amostras de biodiesel do Experimento 7 e 8.
Com seus respectivos valores de percentual de conversão dos ésteres etílicos.....56

LISTA DE ABREVIACES

ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

EN- Norma Europeia

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

SEEG- Sistema de Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estuda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. SÍNTESE DO BIODIESEL A PARTIR DA TÉCNICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO EMPREGANDO O ÓLEO DE ALGODÃO	17
2.1 COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS NO CENÁRIO MUNDIAL E BRASILEIRO	17
2.1.1 Óleo Diesel	19
2.2 BIODIESEL	20
2.3 OLEAGINOSAS PREDOMINANTES NO BRASIL	22
2.3.1 Algodão (Gossypium)	23
2.3.2 Os ácidos graxos presentes nas oleaginosas	24
2.4 SÍNTESE DO BIODIESEL.....	26
2.5 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL.....	27
2.5.1 Métodos analíticos referentes à estrutura e armazenamento do biodiesel.....	28
2.5.1.1 Índice de acidez.....	29
2.5.1.2 Índice de iodo	29
3. ANÁLISE DA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	30
3.1. MATERIAIS	30
3.2 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	30
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL PRODUZIDO.....	38
3.3.1 Determinação do rendimento em biodiesel	38
3.3.2 Determinação do Índice de acidez	38
3.3.3 Determinação do Índice de iodo	39
3.3.4 Análise por espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	40
3.3.5 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL:	47
4.1.1 Índice de acidez	47
4.1.2 Índice de iodo.....	49
4.1.3 Espectroscopias no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	50
4.1.4 Análise por espectrometria de ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	53
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
6. REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são formados por processos naturais, pela decomposição de seres vivos. Eles vêm afetando significativamente o meio ambiente, pois geram grandes quantidades de gases poluentes que está provocando o efeito estufa, além disso, são fontes não renováveis. Desta forma, vem aumentando a preocupação por essas fontes, uma vez que a matriz energética brasileira é muito dependente.

Se tratando ainda dos combustíveis fósseis, tem-se o petróleo como a principal fonte de energia no cenário brasileiro e dela deriva-se o diesel, o qual é muito utilizado pelos transportes e que geram gases contaminantes. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo- ANP (2017), o óleo Diesel é um combustível líquido derivado do petróleo e utilizado em veículos, rodoviárias, ferroviárias, marítimos e em geradores de energia elétrica. Vale ressaltar que o petróleo é uma fonte de energia não renovável, sendo notório que é uma matéria-prima que pode acabar e além disso não é um meio que contribui para a o ambiente.

O Brasil teve uma alta de 8,9% nas emissões de gases de efeito estufa em 2016 em comparação com ano anterior. É o nível mais alto desde 2008 e a maior elevação desde 2004. O relatório foi lançado nesta quinta-feira (26) pela ONG Observatório do Clima, em uma nova edição do Sistema de Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estufa (SEEG). (G1, 2017).

Pensando nas consequências do efeito desses combustíveis fósseis, há uma preocupação mundial com o meio ambiente, juntamente com o objetivo de baratear os custos para a produção de energias, sendo assim surge o avanço do uso de fontes renováveis que visem melhorar e ampliar a matriz energética do nosso país contribuindo desta forma para um meio ambiente mais sustentável.

A partir dessas consequências em relação à poluição e dependência do nosso país por causa dessas fontes, vem crescendo a busca pela necessidade de fontes alternativas como os biocombustíveis, uma vez que essas fontes como o diesel geram grandes impactos ambientais. Surge dessa forma o biodiesel que é um combustível renovável obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2017), o processo de reação de transesterificação ocorre havendo uma reação entre os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal com um

álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, o qual geram dois produtos: o éster metílico ou etílico e a glicerina. O primeiro somente pode ser comercializado como biodiesel, pois passa por processos de purificação para atender as características necessárias de biocombustíveis aplicados em motores de ignição por compressão.

Em relação à dependência da produção do biodiesel, ela deriva de oleaginosas que precisam ser cultivadas e o nosso país tem uma disponibilidade territorial e condições climáticas favoráveis, que propiciam o cultivo dessas matérias-primas necessárias à produção dos biocombustíveis, o que tem incentivado investimentos em políticas públicas no âmbito social para o aproveitamento das potencialidades regionais, com geração de renda e empregos e um desenvolvimento sustentável. Corroborando com o exposto acima, Ramirez (2002) relata que:

O biodiesel obtido a partir de culturas energéticas produz efeitos no ambiente, como uma diminuição na chuva ácida e no efeito estufa causada por combustão. Devido a estes fatores e à sua biodegradabilidade, a produção de biodiesel é considerada uma vantagem em relação aos combustíveis fósseis. Além disso, ele também mostra uma diminuição na emissão de CO₂, SOx e hidrocarbonetos não queimados durante o processo de combustão. (ANTOLÍN et al, 2002, p.111).

Dessa forma, vem aumentando a busca por essas fontes energéticas e pesquisas com oleaginosas para a produção desse biocombustível (biodiesel), uma vez que são matérias-primas ricas em óleos, e muito utilizadas para a sua produção.

Deste modo, os estudos desenvolvidos nesse processo do biodiesel trarão significativa contribuição ao cenário de biocombustíveis, tanto no que diz respeito à produção de biodiesel que será dada ênfase ao óleo de algodão, assim como também na avaliação das propriedades físico-químicas do biodiesel.

Os estudos deste trabalho trarão ainda vários benefícios tanto para o meio científico como para o avanço tecnológico, econômico e ambiental do estado do Rio Grande do Norte, visto que há uma diversidade de matérias-primas na região a ser exploradas e com grande potencial para a produção de energia limpa.

Pensando nisso, o objetivo geral do trabalho é obter e caracterizar o biodiesel por meio da reação de transesterificação via rota metílica e etílica empregando o óleo do algodão comercializado. A partir disso, iremos avaliar a reação de transesterificação analisando os seguintes aspectos: rendimento, porcentagem do catalisador e tempo reacional, além disso, iremos caracterizar o biodiesel produzido de acordo com os parâmetros: índice de acidez e índice de iodo que são

especificados pela ANP, bem como também caracterizar o biodiesel por Espectroscopias no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise por espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Tendo em vista o aumento pela busca do conhecimento humano para novas técnicas a serem aplicadas, este trabalho será abordado com base no segmento quantitativo dos fatos, por meio da pesquisa experimental. A escolha pela pesquisa experimental se deu em função de obter resultados satisfatórios, porque, segundo Gil (2002), serão realizadas manipulações dos elementos, como também serão estudados o controle e distribuição aleatória. Além disso, temos o intuito de obter o biodiesel fazendo reações de transesterificações e saber realmente se poderá ser um combustível que atende as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e outras normas. Essa reação para obter esse biocombustível leva em conta a temperatura, quantidade do catalisador e quantidade do óleo da matéria-prima que será utilizada.

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem. Pensando nisso, serão feitas análises titulométricas como o índice de acidez e o índice de lodo, bem como o cálculo do rendimento e outros parâmetros.

Este trabalho está organizado em quatro partes: Introdução, Referencial Teórico, Análises e Resultados e Considerações finais. Na introdução, foi abordada a ideia da pesquisa, contextualizando o tema partindo do assunto mais geral- Biodiesel ao mais específico- produção de biodiesel a partir da Reação de Transesterificação. Após essa contextualização, foram apresentadas a justificativa desse trabalho, os objetivos e a metodologia adotada para essa pesquisa.

No Referencial Teórico, discutimos todas as referências que embasam essa pesquisa. Esse foi dividido em tópicos para facilitar a leitura e compreensão do texto.

Em Análises e resultados, descrevemos a metodologia do trabalho, explicando o passo a passo da pesquisa; discutimos os dados e todos os resultados obtidos. Além disso, realizamos cálculos para obter gráficos a fim de ampliar as expectativas do trabalho.

Nas considerações finais, encerramos a pesquisa com a avaliação dos resultados obtidos com esta pesquisa.

2. SÍNTESE DO BIODIESEL A PARTIR DA TÉCNICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO EMPREGANDO O ÓLEO DE ALGODÃO

Nesta seção, iremos analisar a produção e caracterização do biodiesel obtido a partir do algodão, cuja finalidade deste trabalho é obter o combustível alternativo a partir da técnica de transesterificação, através da semente do algodão.

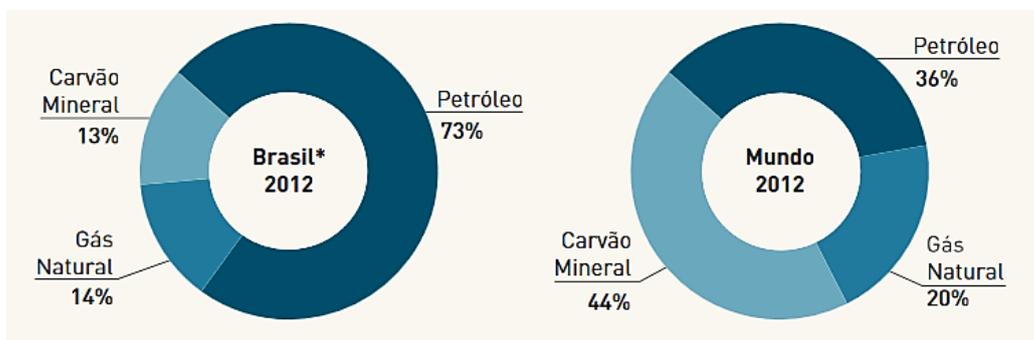
2.1 COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS NO CENÁRIO MUNDIAL E BRASILEIRO

Segundo a ANP (2016), os combustíveis fósseis são materiais oleosos e inflamáveis menos densos do que a água e com alto valor energético. Um exemplo deles é o petróleo, cuja exploração demanda anos de preparação e grandes investimentos. Além disso, gera grandes índices de gases efluentes que vêm prejudicando há anos o meio ambiente. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU),

O uso de combustíveis fósseis é a principal causa do aumento da concentração de gases do efeito estufa na atmosfera. Um estudo publicado pela ONU revelou que a temperatura média da Terra aumentará entre 1,8 e 4 °C até o ano de 2100 e isto deverá acelerar o derretimento das geleiras, elevar o nível do mar e provocar intensos furacões (RAMOS, L. P. et al., 2011, p.386).

A Figura 1 mostra a participação das fontes primárias nas emissões de dióxido de carbono no cenário brasileiro e mundial.

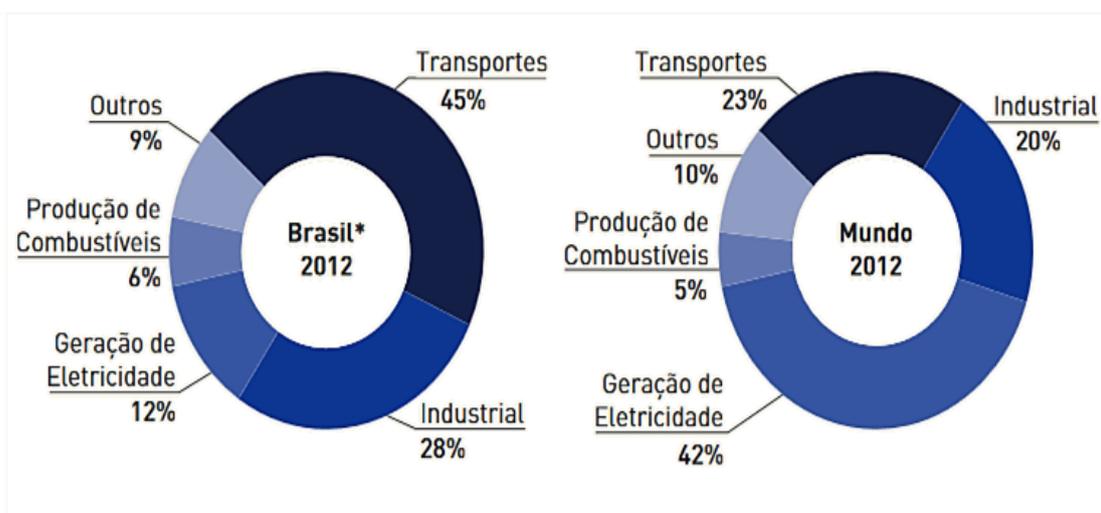
Figura 1: Participação das fontes primárias nas emissões de CO₂.



Fonte: SEEG (2015).

É perceptível uma grande porcentagem de fontes primárias no âmbito brasileiro e mundial, tendo destaque para o uso de grande quantidade do petróleo que vem afetando o meio ambiente com 73% em relação ao dióxido de carbono. Nesse sentido, a emissão de dióxido de carbono em relação aos transportes vem aumentando nos últimos anos, sendo destaque no Brasil com 45% de eliminação desses gases poluentes.

Figura 2: Emissão de CO₂ pela queima de combustíveis no Brasil e no mundo.



Fonte: SEEG (2015).

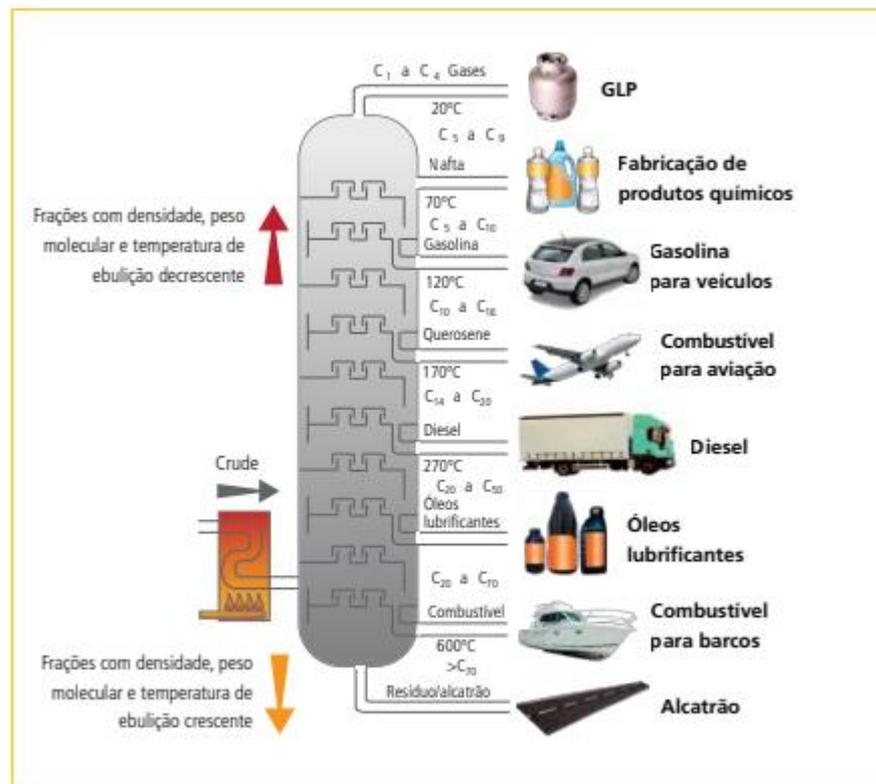
É importante ressaltar que o transporte é um dos grandes responsáveis pela emissão de gases efluentes influenciando no efeito estufa. Na Figura 2, mostra que

no Brasil é o mais responsável para emissão de dióxido de carbono, refletindo assim numa preocupação maior pelo meio ambiente, fazendo com que atualmente haja uma busca maior por novas fontes alternativas para amenizar esses gases.

2.1.1 Óleo Diesel

Nessa perspectiva, tem-se um destaque com o óleo diesel, pois segundo Maéry (2007) é combustível derivado do petróleo, sendo uma fonte secundária formada por hidrocarbonetos, enxofre e nitrogênio com fórmula molecular $C_{16}H_{34}$. Nesse sentido, é um produto tóxico e inflamável com odor forte e característico. A (Figura 3) demonstra o processo de separação do óleo diesel por destilação fracionada.

Figura 3: Obtenção do óleo diesel por destilação fracionada.



Fonte: CNT (2012).

Durante o refino do petróleo, por meio do processo de destilação fracionada, são obtidas frações chamadas de óleo diesel leve e pesado, essenciais para a produção do óleo diesel. A uma temperatura entre 250°C e 350°C podem ser associadas outras frações, como a nafta, o querosene e o gasóleo leve.

Segundo Guarieiro et al (2011), os principais poluentes lançados na atmosfera pelos veículos são provenientes do processo de combustão incompleta, pois nessa reação de combustão, como ocorre com o diesel não possui oxigênio suficiente para consumir todo o seu composto, gerando dessa forma monóxido de carbono que em grandes quantidades é prejudicial a saúde humana, podendo causar graves problemas. Além disso, esse combustível libera altas concentrações de enxofre, pois durante a combustão, o trióxido de enxofre, ao se juntar à água, forma o ácido sulfúrico, que corrói partes metálicas do motor, como mancais, guias de válvulas, etc. Se a concentração desse elemento for elevada, as emissões de material particulado também serão elevadas, assim como as emissões de poluentes primários como SO_2 e SO_3 , acarretando grandes prejuízos à saúde humana.

O dióxido de enxofre em contato com a umidade atmosférica forma o ácido sulfúrico que contribui para a chuva ácida. A chuva ácida pode acidificar o solo e a água, fazendo com que larvas, pequenas algas, insetos não se desenvolvam. Além disso, pode provocar um arraste de metais pesados do solo para lagos e rios, intoxicando toda a vida aquática e contaminando os que dependem dela para sobreviver.

2.2 BIODIESEL

Visto que ainda existe uma grande dependência de combustíveis fósseis no Brasil e que vem contribuindo de forma negativa para o aumento do efeito estufa, surgem os biocombustíveis sendo um deles o biodiesel. O termo biodiesel pode ser aplicado a qualquer combustível de origem renovável adequado ao uso em motores do ciclo-diesel. Entretanto, apenas a mistura de monoésteres graxos, que pode ser obtida a partir da modificação química de óleos vegetais ou gorduras animais, é regulamentada pela Resolução nº 45 da ANP. É composto de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos que podem ser preparados a partir de triglicerídeos em óleos vegetais por transesterificação com um álcool de cadeia curta podendo ser o etanol ou metanol.

Figura 4: Biodiesel



Fonte: Educação

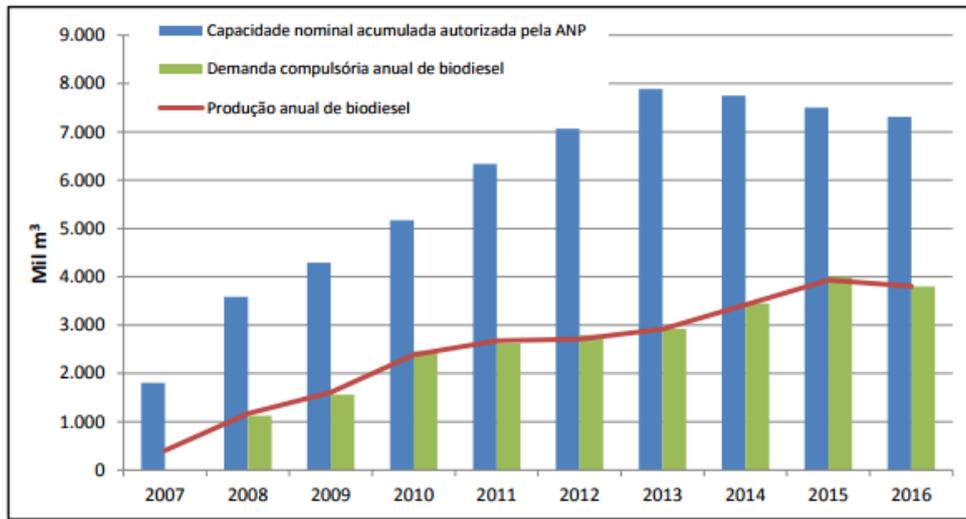
O óleo vegetal das matérias-primas como o algodão que será usado para essa pesquisa contém ácidos graxos livres, fosfolípidos, esteróis, água, odores e outras impurezas que dificultam para formar o combustível, sendo assim, é necessário fazer a reação de transesterificação, que é o método mais utilizado para a formação desse combustível alternativo.

No cenário energético brasileiro, o país apresenta uma posição formidável com relação às diversas fontes energéticas, em especial a energias consideradas limpas, e se configurando entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo (KONISH et al., 2015, sp).

Assim também relata Konish, et al. (2015) a importância do biodiesel relacionada a diminuição do efeito estufa, minimizando os impactos das mudanças climáticas, e por outro lado, a dependência dos combustíveis fósseis. É notório que esse combustível alternativo tem significativas importâncias para o meio ambiente juntamente com aspectos sociais e econômicas. Uma vez que, a sua produção depende do cultivo de plantas oleaginosas aumentando assim o número de empregos e favorecendo o homem no campo, evitando o êxodo rural.

As propriedades do biodiesel variam de acordo com a composição dos ácidos graxos da matéria-prima. No entanto, o produto deve apresentar propriedades similares às do diesel de petróleo, podendo assim ser utilizado em motores do ciclo diesel sem que haja a necessidade de grandes ajustes no motor. Assim, não é possível imaginar que o motor que deva ser adequado ao (bio) combustível, mas sim que a tecnologia de produção do (bio) combustível deva ser adequada às exigências estabelecidas pelas especificações do motor.

Figura 5: Gráfico da evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país.



Fonte: ANP (2017).

Vale ressaltar em relação a produção do biodiesel, segundo a ANP, houve uma evolução desde 2007 até 2016, com um avanço maior em 2015. Entretanto não caiu significativamente, sendo lógico um avanço na sua produção desse biocombustível. O gráfico acima mostra a evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país.

2.3 OLEAGINOSAS PREDOMINANTES NO BRASIL

O Brasil, por ser detentor de uma grande extensão territorial, apresenta uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel, como a soja, o girassol, a mamona, o milho, o pinhão-manso, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, a macaúba e o amendoim, além das de origem animal como o sebo bovino e as gorduras de frango e de suínos. Neste trabalho será utilizada a matéria-prima regional que é o óleo do algodão. Segundo Cesar (2016), os óleos vegetais, são extraídos de plantas oleaginosas por meio de processos adequados sendo o principal método a reação de transesterificação.

É importante analisar que mais de 350 espécies de plantas com potencial para utilização na produção de biodiesel já foram identificadas globalmente. Em geral, pode-se afirmar que ésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de matéria-prima oleaginosa, mas nem toda matéria-prima pode ser utilizada para a obtenção de um produto que atenda às especificações

internacionais do biodiesel. Isso ocorre porque algumas delas apresentam propriedades não ideais que são transferidas para o biocombustível e que o torna inadequado para uso direto (B100) em motores do ciclo Diesel.

Uma propriedade indesejada é a baixa estabilidade à oxidação, que torna o armazenamento do biodiesel mais complexo e compromete o seu uso direto em motores. Sendo assim, como o foco desse trabalho será a utilização do óleo do algodão, ela passará por caracterizações para saber se realmente atende as especificações da ANP.

Em relação à composição dessas oleaginosas, segundo RAMOS et al (2017), os óleos são substâncias insolúveis em água constituídos por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos graxos e seus derivados triacilglicerídicos e fosfatídicos.

Os óleos vegetais não possuem enxofre, o biodiesel é então isento desse elemento, sendo um combustível limpo diferenciando do biodiesel mineral, que possuem enxofre na sua composição, causando danos ao meio ambiente (OLIVEIRA; BELTRÃO, 2008, p.23).

2.3.1 Algodão (*Gossypium*)

Pensando em contribuir para o avanço tecnológico, ambiental e social do Rio Grande do Norte, será utilizada nessa pesquisa a oleaginosa predominante nessa região que é o algodão. Segundo Putti, et al., (2012), a espécie de algodoeiro mais plantada no mundo é *Gossypium*, sendo responsável por 90% da produção mundial de algodão em caroço ou algodão em rama. Além disso, é uma planta fibrosa e oleaginosa constituída de ácidos graxos livres e algumas impurezas que precisam ser retiradas para o seu processo de purificação.

Figura 6: Óleo de algodão



Fonte: Educação

A indústria do algodão no Brasil movimentava bilhões anualmente e em 2015 faturou R\$ 13 bilhões. Em 2016, a perspectiva é que a renda total da lavoura tenha uma queda de 13% em relação ao ano anterior, mas com melhor já no primeiro semestre de 2017. (G1, 2017).

Em relação ao cultivo do algodão no Brasil, de acordo com dados do IBGE (2017), teve um aumento de 8,2 % frente ao ano anterior (2016). No Nordeste, houve um aumento de 4,8% em relação ao ano anterior (2016). Esses dados refletem um aumento do número de empregos juntamente com a utilização dessa matéria-prima para a produção do biodiesel, sendo favorável esse processo para obter o biocombustível, pois aumentou a produção no Nordeste e assim diminui o custo, tornando-se uma produção em larga escala e de baixo custo.

Além da sua importância na indústria alimentícia, o óleo de algodão também é matéria-prima para a produção de biocombustíveis, ocupando, no Brasil, o terceiro lugar na produção de biodiesel, atrás apenas da soja e do sebo (CREMONEZ et al., 2015; BIODIESELBR, 2006; MOTTA, 2014 apud TOMAZ et al., 2016, p.02).

Nessa perspectiva, será dada ênfase a essa oleaginosa, pois é predominante no Rio Grande do Norte e dessa forma pode contribuir para o avanço tecnológico, social e ambiental do Estado.

2.3.2 Os ácidos graxos presentes nas oleaginosas

Para iniciarmos o processo da reação de transesterificação é necessário analisar as propriedades físicas e químicas do biodiesel que dependem da distribuição dos ácidos graxos do triglicerídeo usado na produção. Segundo Rinaldi et al. (2007), os óleos vegetais são constituídos predominantemente de substâncias

conhecidas como triglicerídeos, que são ésteres formados a partir de ácidos graxos e glicerol. Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais apresentam em sua composição quantidades de ácidos graxos livres que são originados dos processos de extração dos óleos vegetais, fosfolípidios, esteróis e tocoferóis. Vale ressaltar que os óleos vegetais apresentam diferentes composições de triglicerídeos, bem como o ponto de fusão. Os óleos que a temperatura ambiente são líquidos apresentam elevados conteúdos de ácidos graxos insaturados. O Quadro 1 traz a distribuição dos nomes e fórmulas moleculares dos ácidos graxos mais comuns.

Quadro 1: Nomes e fórmulas moleculares dos ácidos graxos mais comuns.

Ácido	Nome usual	Fórmula molecular	Temperatura de fusão (°C)
Tetradecanóico	Mirístico (14:0)	$C_{14}H_{28}O_2$	54,4
Hexadecanóico	Palmítico (16: 0)	$C_{16}H_{32}O_2$	62,9
Octadecanóico	Esteárico (18: 0)	$C_{18}H_{36}O_2$	69,6
9-Octadecenóico-cis	Oléico (18: 1)	$C_{18}H_{34}O_2$	16 - 17
9,12-Octadecadienóico	Linoléico (18: 2)	$C_{18}H_{32}O_2$	5,0
9,12,15-Octadecatrienóico	Linolénico (18: 3)	$C_{18}H_{30}O_2$	11,0
Eicoisanóico	Araquídico (20: 0)	$C_{20}H_{40}O_2$	75,4
Docosanóico	Behênico (22: 0)	$C_{22}H_{44}O_2$	80,0
13(Z)-Docosenóico	Erúcico (22: 1)	$C_{22}H_{42}O_2$	33,8

Fonte: Moretto e Fett (1998)

O Quadro 1 mostra os ácidos graxos, seus nomes usuais e diferentes números de carbono, por isso cada ácido graxo tem uma fórmula molecular diferente, bem como o ponto de fusão que depende da quantidade de insaturações do óleo ou gordura. As distribuições dos ácidos graxos de algumas matérias-primas usadas na produção de biodiesel são mostradas no Quadro 2.

Quadro 2: Distribuição dos ácidos graxos nas oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel.

Matéria – prima	Ácidos graxos (% m/m)							Nível de saturação (%)
	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	
girassol	0,07	6,08	0,08	3,26	16,93	73,73	-	9,34
algodão	0,08	8,36	0,05	5,03	27,65	56,30	2,06	
canola	0,06	3,49	0,20	0,85	64,40	22,30	8,23	4,34
soja	0,08	10,58	0,09	4,76	22,52	52,34	8,19	15,34
milho	0,12	12,12	0,12	2,18	33,04	49,94	0,96	15,20
Pinhão- manso	-	19,6	2,4	9,6	25,7	40,0	-	
Óleo de fritura	-	12	-	-	53	33	1,00	~12
sebo	3-6	24-32	-	20- 25	37-43	2-3	-	47-63
banha	1-2	28-30	-	12- 18	4-50	7-13	-	41-50

Fonte: Tabela Brasileira de composição de Alimentos – TACO

O Quadro 2 mostra os tipos de ácidos graxos que compõem cada matéria-prima que pode ser utilizada para a produção de biodiesel, bem como as determinadas características que influenciam na sua produção.

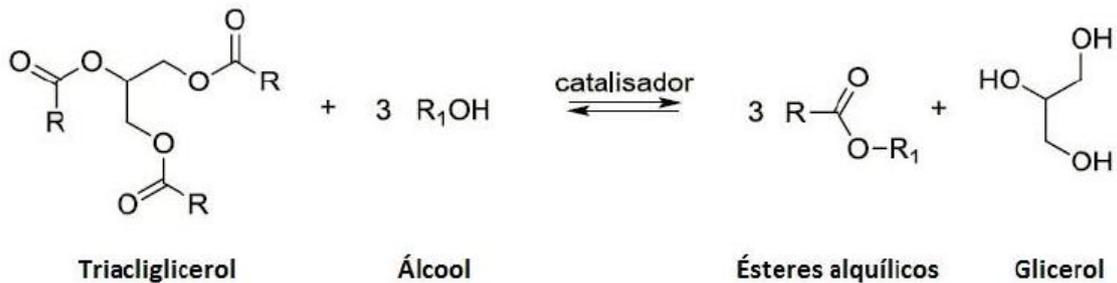
2.4 SÍNTESE DO BIODIESEL

Para compreendermos melhor a produção de biodiesel, é necessário detalharmos a reação de transesterificação. Segundo Ramos, et al (2011), o principal método para a produção de biodiesel é a transesterificação, no qual um mol de triaglicerol, composto presente nos óleos vegetais ou gorduras animais reage com três mols de álcool sendo metanol ou etanol com a presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo. O processo para a produção do biodiesel será realizado com base em revisões bibliográficas.

Nesse sentido, alguns autores da literatura determinam uma quantidade maior de óleo e álcool para haver uma conversão total em ésteres metílicos ou

etílicos. Sendo assim a razão molar para o metanol é de 6:1 (álcool/óleo) enquanto para o etílico é 9:1 (álcool/óleo).

Figura 7: Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais



Fonte: RAMOS,L.P. et al. (2011, p.392)

Essa reação de transesterificação ocorrerá com o óleo de algodão que irá reagir com álcool de cadeia curta que é o metanol e etanol na presença de um catalisador homogêneo que será o metóxido de sódio 30% m/v, formando os ésteres metílicos e etílicos (biodiesel) e o glicerol.

No segmento da reação de transesterificação, segundo Antolín, et al., (2002), a transesterificação controla o rendimento do processo, enquanto a purificação é fundamental para cumprir as características dos ésteres alquílicos como combustível nos motores a diesel. A purificação consiste na lavagem do biodiesel com água destilada para retirar o excesso de álcool e catalisador que podem influenciar tanto no rendimento, como nas propriedades físico-químicas que atendem a ANP.

2.5 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

Devido à grande diversidade de matérias-primas juntamente com a variedade de técnicas referentes ao processo da produção, foi necessário estabelecer padrões de qualidades para o biodiesel. No Brasil, o órgão responsável por estabelecer padrões de comercialização, distribuição, qualidade e fiscalização dos combustíveis é a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis através da resolução nº 07/2008 da ANP. Enquanto na Europa as especificações

físico-químicas de qualidade para o biodiesel estão fixadas na norma EN14214, nos Estados Unidos são regulamentadas pela norma ASTM 6751 D. As características monitoradas e os limites estabelecidos pela ANP são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Especificações do biodiesel de acordo com a ANP.

Parâmetros	Limite	Método		
		ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	Límp. isento de impurezas	-	-	-
Massa específica a 20 °C (kg m ⁻³)	850 – 900	7148, 14065	1298, 4052	3675, 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	3,0 – 6,0	10441	445	3104
Teor de água (mg.kg ⁻¹), máx.	500	-	6304	12937
Contaminação Total (mg.kg ⁻¹), máx.	24	-	-	12662
Ponto de fulgor (°C), mín.	100,0	14598	93	3679
Teor de éster (% massa), mín.	96,5	15342	-	14103
Resíduo de carbono (% massa), máx.	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas (% massa), máx.	0,020	6294	874	3987
Enxofre total (mg.kg ⁻¹), máx.	50	-	5453	20846, 20884
Sódio + Potássio (mg.kg ⁻¹), máx.	5	15554, 15555, 15553, 15556	-	14108, 14109, 14538
Cálcio + Magnésio (mg.kg ⁻¹), máx.	5	15553, 15556	-	14538
Fósforo (mg.kg ⁻¹), máx.	10	15553	4951	14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	1	14359	130	2160
Número de Cetano	Anotar	-	613, 6890	5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx (°C)	19	14747	6371	116
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹), máx.	0,50	14448	664	14104
Glicerina livre (% massa), máx.	0,02	15341	6584	14105, 14106
Glicerina total (% massa), máx.	0,25	15344	6584	14105
Mono, di e triglicerídeos (% massa)	Anotar	15342, 15344	6584	14105
Metanol ou etanol (% massa), máx.	0,20	15343	-	14110
Índice de iodo (g/100 g)	Anotar	-	-	14111
Estabilidade à oxidação a 110°, mín. (h)	6	-	-	14112

Fonte: B, M.D., 2010.

2.5.1 Métodos analíticos referentes à estrutura e armazenamento do biodiesel

Para estabelecer a qualidade do biodiesel foram adotados métodos com o objetivo de garantir o uso de um biocombustível aceito pelas normas. Dentre esses métodos, será dada ênfase ao Índice de acidez e índice de iodo.

2.5.1.1 Índice de acidez

O índice de acidez é a quantidade de base, expressa como miligramas de NaOH por grama da amostra. Ele está relacionado com a quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo ou gordura. Nesse sentido, o índice deve ser baixo para que não ocorra o consumo do catalisador na fase alcalina da reação de transesterificação a fim de não resultar em formação de sabão. (MULLER, et al , 2013). As normas estabelecem um valor máximo para o índice de acidez de 0,5 mg de KOH/g.

2.5.1.2 Índice de iodo

O índice de iodo é método que determina a quantidade de insaturações de um óleo ou gordura. Essas insaturações tem relação com o número de insaturações presentes nessa molécula que está sendo analisada. A norma europeia EN14214 determina um valor máximo de 120 g de I₂ por 100 da amostra. A ANP solicita o registo do resultado da análise.

A partir dessas referências sobre o biodiesel, é possível estabelecer na prática análises para a sua produção com a aplicação de fórmulas e experimentos que possibilitarão em resultados para serem discutidos.

3. ANÁLISE DA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

3.1. MATERIAIS

O óleo de algodão refinado foi adquirido no comércio local de Natal e empregado diretamente na síntese. As reações de transesterificação desse óleo foram, realizadas empregando rota metílica, utilizando o álcool metílico anidro (99,89% (marca Neon); e para a rota etílica, utilizando o álcool etílico anidro 99,89% (marca Neon) e, como catalisador o metóxido de sódio 30% mm em metanol (marca Vetec). Outros reagentes utilizados nas análises de caracterização do biodiesel foram: iodeto de Potássio (Synth), Iodato de Potássio, Amido Solúvel, Iodo ressublimado (Isofar), Hidróxido de Sódio (Vetec), Sulfato de Sódio, sendo que todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Em todos os ensaios empregou-se água destilada coletada no destilador de água com altíssima pureza, (QUIMIS, Modelo- PILSON).

3.2 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A partir das informações da composição dos ácidos graxos (Quadro 3), calculou-se uma estimativa da massa molar do óleo de algodão por meio da equação 1:

Quadro 3: Distribuição dos ácidos graxos no óleo de algodão.

Ácidos graxos	Nome usual	Fórmula molecular	(%m/m)	Massa molar (g/mol)	%ác.graxos *MM ác. graxo
14:0	Mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	0,08%	228	18,24
16:0	Palmitico	$C_{16}H_{32}O_2$	8,36%	256	2140,16
16:1	Palmitoléico	$C_{18}H_{30}O_2$	0,05%	254	12,7
18:0	Estereárico	$C_{18}H_{36}O_2$	5,03%	284	1428,52
18:1	Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	27,65%	282	7797,3
18:2	Linoléico	$C_{18}H_{32}O_2$	56,36%	280	15780,8
18:3	Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	2,06%	278	572,68
\sum % ác.graxos * MM ác.graxos					27750,4

Fonte: Autor.

$$\text{MM \acute{o}leo} = \left[\frac{3 * (\sum \% \acute{\text{a}}\text{c. graxos} * \text{MM } \acute{\text{a}}\text{c. graxos})}{\sum \% \acute{\text{a}}\text{c. graxos}} \right] + 38,04$$

(Equao 1)

Onde:

MM \acute{o}leo = massa molar do \acute{o}leo (g/mol)

% \sum \acute{a}cidos graxos: Percentual molar do \acute{a}cido graxo.

MM \acute{a}cidos graxos = Massa molar de cada \acute{a}cido graxo existente na mol\acute{e}cula (g/mol)

38,04 = \acute{E} a diferena entre a massa molecular da glicerina e as 3 mol\acute{e}culas de H₂O que substituem a glicerina.

Aplicando a **Equao 1** e com os dados mostrados no Quadro 3, encontrou-se uma massa molar m\acute{e}dia do \acute{o}leo de algod\aa de 873,98 g/mol. Todos os c\acute{a}lculos e valores envolvidos nesta determinao, est\aa mostrados abaixo.

$$= \left[\frac{3 * (\sum \% \acute{\text{a}}\text{c. graxos} * \text{MM } \acute{\text{a}}\text{c. graxos})}{\sum \% \acute{\text{a}}\text{c. graxos}} \right] + 38,04$$

$$\text{MM \acute{o}leo} = \left[\frac{3 * (27750,4)\% \cdot \text{g/mol}}{99,59\%} \right] + 38,04$$

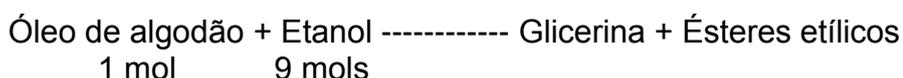
$$\text{MM \acute{o}leo} = \left[\frac{83251,2 \% \cdot \text{g/mol}}{99,59\%} \right] + 38,04$$

$$\text{MM \acute{o}leo} = 835,94 \text{ g/mol} + 38,04$$

$$\text{MM \acute{o}leo} = \mathbf{873,98 \text{ g/mol}}$$

Como mencionado na seo *Referencial te\acute{o}rico*, a raz\aa estequiom\etrica da transesterificao demanda 3 mols de \xe1lcool para um 1 mol de triglicer\edeo do \acute{o}leo. Entretanto, devido \xe0 reversibilidade da reao, recomenda-se empregar uma maior quantidade de \xe1lcool, com o objetivo de deslocar o equil\ebrio da reao no sentido da formao dos \xe9steres alqu\ilicos (biodiesel). Dessa forma, ap\os j\aa determinada a massa molar do \acute{o}leo de algod\aa, estabeleceu-se uma massa de \acute{o}leo de 100 g, raz\aa de 6:1 (metanol:\acute{o}leo) e uma raz\aa 9:1 (etanol:\acute{o}leo) para ser empregado na reao de transesterificao.

Todo o procedimento realizado para calcular a massa do etanol a ser pesado est\aa mostrado abaixo.



Como:

$$\text{número de mols (n)} = \frac{\text{massa(m)}}{\text{Massa molar(MM)}}$$

$$\frac{100 \text{ gramas (g) de óleo}}{873,98 \text{ gramas por mol (g/mol)}} = 0,11 \text{ mols}$$

1 mol de óleo de algodão ----- 9 mols de etanol

0,11 mols de óleo de algodão ----- n de etanol

$$n = 0,99 \text{ mols de etanol}$$

Sabendo que a MM do álcool etílico (C₂H₆O) = 46,06 g/mol,
Então, a massa(m) do álcool etílico a ser pesado:

$$m = 0,99 \text{ mols} \times 46,06 \text{ g/mol}$$

m = 45,6 g (massa do álcool etílico utilizada na reação de transesterificação)

Para a produção das amostras de biodiesel, rota metílica e rota etílica, foi adotada uma quantidade percentual do catalisador equivalente a 0,7 e 1,4% em relação à massa molar do óleo de algodão, tempo reacional de 2 e 4 horas e temperatura 40 e 60 °C. Vale ressaltar que essas condições reacionais pré-estabelecidas, foram escolhidas baseadas numa análise sistemática dos resultados encontrados na BOOG et. al (2011).

Aplicou-se um planejamento fatorial com as condições pré-estabelecidas visando determinar as melhores condições experimentais, assim como seus efeitos simultâneos, que influenciam o rendimento da reação de transesterificação. Esse planejamento foi realizado em dois níveis Tabela 2, fatorial em 2^N, com N o número de variáveis N=3, fatorial 2³, totalizando 8 experimentos.

Tabela 2: Planejamento com oito experimentos da rota metílica e rota etílica.

ROTA METÍLICA E ROTA ETÍLICA			
Experimento	% Catalisador	Tempo (t) reacional (h)	Temperatura T (°C)
1	0,7	2	40
2	1,4	2	40
3	0,7	4	40
4	1,4	4	40
5	0,7	2	60
6	1,4	2	60
7	0,7	4	60
8	1,4	4	60

Fonte: Autor.

Para as reações de transesterificação, via rota metílica e etílica, foi utilizado um sistema reacional mostrado na Figura 8, o qual é constituído por um balão de vidro de 500 ml, uma central, na qual foi acoplado um condensador para promover refluxo, evitando perdas de álcool, com saídas laterais, utilizada para o controle da temperatura com um termômetro. O aquecimento e agitação foram promovidos por um agitador magnético (DIAGTECH- Modelo DT3110H). No balão de fundo redondo foi adicionado o óleo de algodão a ser transformado em biodiesel e em seguida, a mistura do catalisador e álcool. O balão foi aquecido sob agitação até atingir a temperatura desejada.

Figura 8: Montagem do reator de vidro empregado nas reações de transesterificação.



Fonte: Autor.

As rotas metílicas e etílicas foram realizadas em duas etapas. Na primeira etapa, 80% do álcool e do catalisador, e na segunda etapa, 20% do álcool e do catalisador. Os cálculos realizados da porcentagem para as duas etapas, estão mostrados abaixo Tabela 2.

0,7% do catalisador - Rota metílica

Na primeira fase da reação foi realizado	Na segunda fase da reação foi realizado
100 g do óleo (base do cálculo)--- 100%	100 g do óleo (base do cálculo)--- 100%
0,7%----- 100%	0,7%----- 100%
X gramas (g) ----- 80%	X gramas (g) ----- 20%
x= 0,56 gramas (g) do catalisador	x= 0,14 gramas (g) do catalisador

1,4% do catalisador - Rota metílica

Na primeira fase da reação foi realizado	Na segunda fase da reação foi realizado
100 g do óleo (base do cálculo)--- 100%	100 g do óleo (base do cálculo)--- 100%
1,4%----- 100%	1,4%----- 100%
X gramas (g) ----- 80%	X gramas (g) ----- 20%

x= 1,12 gramas (g) do catalisador

x= 0,28 gramas (g) do catalisador

% do metanol – Rota metílica

Na primeira fase da reação foi realizado	Na segunda fase da reação foi realizado
100 g do óleo (base do cálculo)--- 100%	100 g do óleo (base do cálculo)--- 100%
16%----- 100%	16%----- 100%
X gramas (g) ----- 80%	X gramas (g) ----- 20%
x= 16 gramas (g) de metanol	x= 4 gramas (g) de metanol

0,7% do catalisador - Rota etílica

Na primeira fase da reação foi realizado	Na segunda fase da reação foi realizado
100 g do óleo (base do cálculo)--- 100%	100 g do óleo (base do cálculo)--- 100%
0,7%----- 100%	0,7%----- 100%
X gramas (g) ----- 80%	X gramas (g) ----- 20%
x= 0,56 gramas (g) do catalisador	x= 0,14 gramas (g) do catalisador

1,4% do catalisador - Rota metílica

Na primeira fase da reação foi realizado	Na segunda fase da reação foi realizado
100 g do óleo (base do cálculo)--- 100%	100 g do óleo (base do cálculo)--- 100%
1,4%----- 100%	1,4%----- 100%
X gramas (g) ----- 80%	X gramas (g) ----- 20%
x= 1,12 gramas (g) do catalisador	x= 0,28 gramas (g) do catalisador

% do etanol - Rota etílica

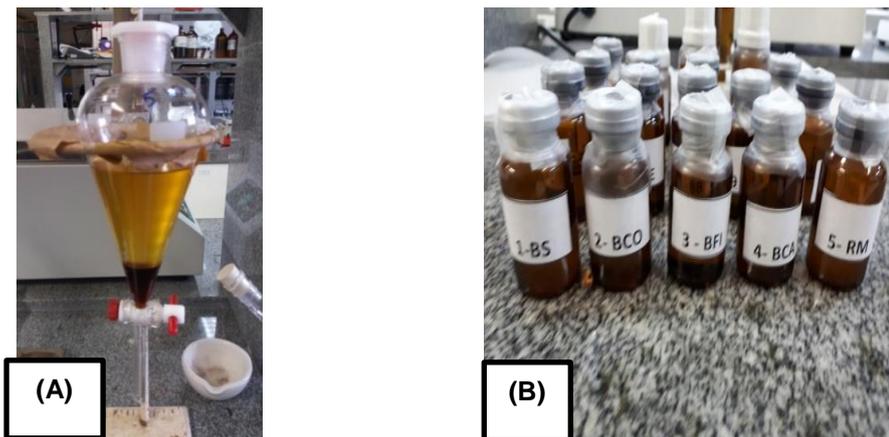
Na primeira fase da reação foi realizado	Na segunda fase da reação foi realizado
100 g do óleo (base do cálculo)--- 100%	100 g do óleo (base do cálculo)--- 100%
45,6 gramas (g) ----- 100%	45,6 gramas (g) ----- 100%
x ----- 80%	x ----- 20%
x= 40 gramas (g) de etanol	x= 10 gramas (g) de etanol.

Na primeira etapa da reação foram adicionados 80% (m/m) de álcool e 80 % (m/m) de catalisador (metóxido de sódio 30 % m/m). Essas porcentagens foram calculadas em relação à massa do óleo vegetal (Quadro 3) e de acordo o **nº do Experimento** mostrado na Tabela 2. O sistema foi aquecido à temperatura desejada

(40 ou 60 °C \pm 5 °C) durante o tempo de 1 ou 2 h, dependendo do **n° do Experimento**.

Após a primeira fase, os produtos obtidos foram colocados num funil de separação para separar os ésteres metílicos ou etílicos (fase menos densa) do glicerol. Dando segmento à transesterificação, na segunda fase, os ésteres foram novamente submetidos à reação com adição, de 4,0 % m/m de álcool e 0,14 % do catalisador (metóxido de sódio 30 % m/m). Em seguida, foram novamente colocados no funil e retirados o subproduto, a glicerina. A Figura 9 mostra a decantação e formação da glicerina após a segunda etapa da reação da rota metílica (**Experimento 5**).

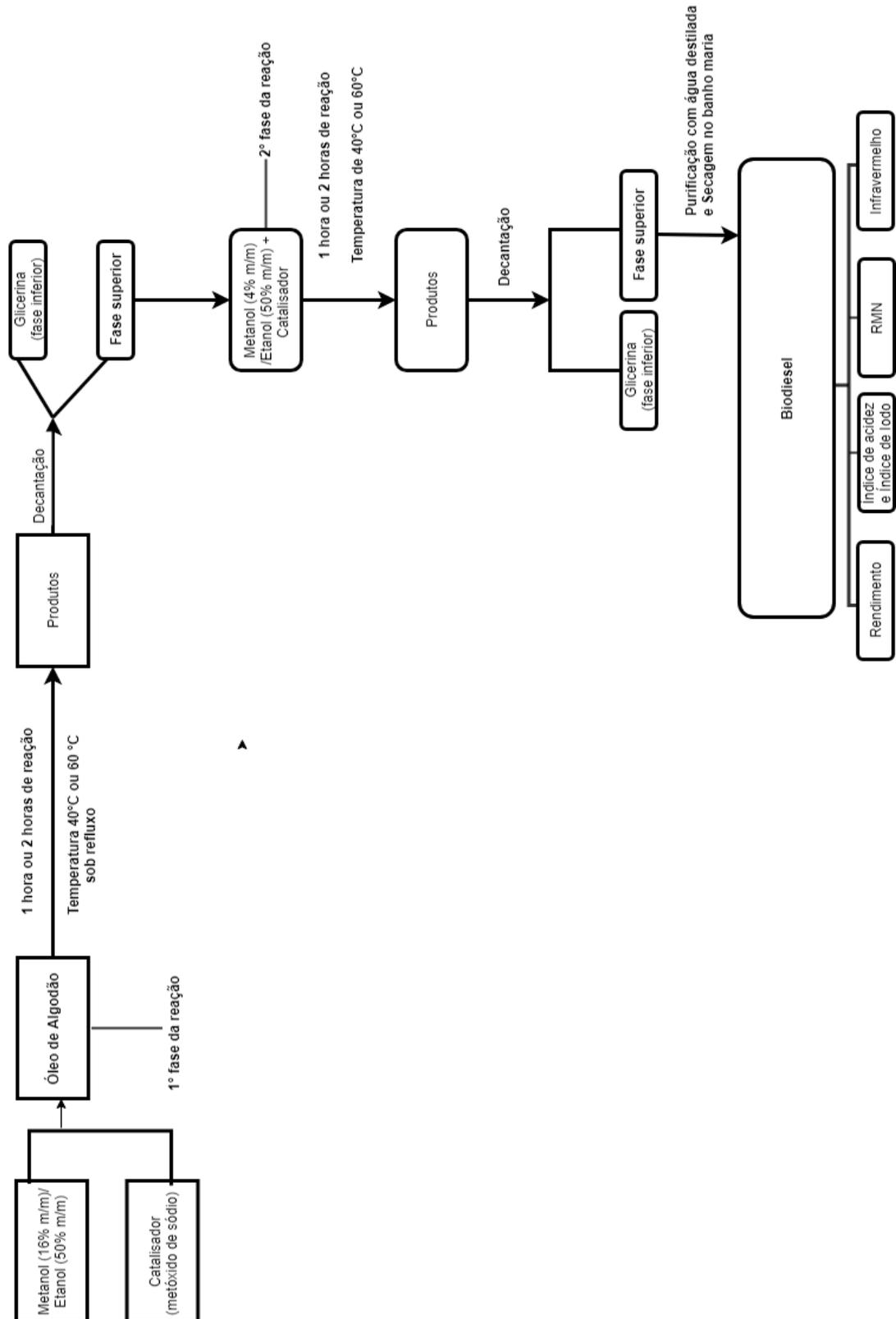
Figura 9: (A) Formação da glicerina após a reação no funil de decantação; (B): Forma de estocagem das amostras de biodiesel.



Fonte: Autor.

A fase superior (o biodiesel) foi lavada com cinco porções de 20 mL de água destilada para remoção das impurezas (álcool residual, catalisador residual e glicerina residual). Em seguida, o biodiesel produzido foi submetido a um aquecimento em banho maria (QUIMIS-Modelo Q334M-28), por temperatura de 60 °C por 30 minutos, para completar o processo de secagem e a eliminação do álcool residual. As amostras de biodiesel produzidas foram armazenadas em recipientes de vidro âmbar Figura 9 à temperatura ambiente. O fluxograma abaixo esquematiza todas as etapas empregadas na obtenção do biodiesel.

Figura 10: Fluxograma simplificado da síntese do Biodiesel.



Fonte: Autor

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL PRODUZIDO

3.3.1 Determinação do rendimento em biodiesel

O rendimento do biodiesel foi determinado pela razão do peso do biodiesel produzido, após a reação, e o peso do óleo inicial, empregada na reação de transesterificação multiplicado pela porcentagem total (%).

% Produto=

$$\frac{\textit{peso do biodiesel produzido}}{\textit{peso do óleo}} \times 100\% \quad \text{(Equação 2)}$$

3.3.2 Determinação do Índice de acidez

O índice de acidez é um parâmetro utilizado no controle de qualidade de óleos e gorduras e de biodiesel e é dado por mg de KOH por grama de amostra, obtidos quando uma amostra é submetida a uma titulação com solução padronizada de hidróxido de potássio.

Antes das determinações do índice de acidez, as amostras de biodiesel foram submetidas à secagem. Pesou-se 20g das amostras e misturou-se magneticamente com 2g (10% de massa da amostra) de sulfato de sódio anidro e, em seguida, essa mistura foi aquecida a 50 °C em chama de aquecimento com agitação. Em seguida, a amostra foi filtrada a quente em papel filtro qualitativo (NAIGON-3 micras) e armazenada em béquer vedado com plástico até o início das análises.

Para a determinação do índice de acidez utilizou-se o método titulométrico com indicador visual, que consiste nos princípios do método da AOCS Cd 3d-63 adaptado de acordo com a literatura Tubino e Aricetti (2011) que utiliza solventes menos tóxicos do que o método oficial.

Preparou-se o solvente de titulação com a mistura de 50 mL de água destilada com 50 mL de álcool etílico p.a. Pesou-se cerca de 20,0 g de amostra em um frasco

de titulação. Em seguida, adicionaram-se 75 mL de etanol 50% e cinco gotas de fenolftaleína. Titulou-se com a solução padronizada aquosa de NaOH 0,02 mol L⁻¹ até apresentarem a coloração rosa. Este mesmo procedimento foi realizado para o branco a fim de descontar a sua acidez daquelas obtidas para as amostras. O índice de acidez para as amostras foi calculado de acordo com a **Equação 3**.

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(A - B) \times C \times 56,1}{M} \text{ mg NaOH/g}$$

(**Equação 3**).

Onde:

A é o volume, em mililitros, de solução titulante usado para titular uma amostra;

B é o volume de titulante para a titulação do branco , em mililitros;

C é a concentração de solução titulante, em mol por litro;

M é a massa da amostra, em gramas.

3.3.3 Determinação do Índice de iodo

As determinações do índice de iodo das amostras de biodiesel foram realizadas utilizando o método modificado de Friedmann Aricetti, (2009). Pesou-se aproximadamente 0,1 g de amostra de biodiesel e dissolveu-se em 15 ml de álcool etílico sob agitada magnética durante 2 minutos. Após a solubilização da amostra, adicionou-se 20 mL da solução etanólica de iodo 0,1 mol L⁻¹, sob agitação. Em seguida, adicionou-se 200 mL de água destilada e gelada. A solução teve agitação reduzida para lenta, onde permaneceu durante mais 5 minutos.

Em seguida, a solução foi titulada com solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ até adquirir cor levemente amarela, posteriormente adicionou-se 3 mL de solução de amido até aparecer a cor azul característica. Dando continuidade a titulação, até o desaparecimento da cor azul. O ponto final da titulação contendo a amostra foi uma coloração branca com aparência leitosa. Todas as titulações de amostra foram acompanhadas por uma prova de branco. O índice de iodo foi calculado pela **Equação 4**.

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(B - A) \times C \times 12,69}{M} \left(\frac{g}{100g} \text{ da amostra} \right)$$

(Equação 4)

Onde:**A** é o volume, em mililitros, de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação da amostra;**B** é o volume, em mililitros, de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação da prova em branco;**C** é a concentração, em mol L^{-1} , da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.**M** é a massa, em gramas, da amostra.

12,69 = Fator proveniente dos valores de k (2 elétrons transferidos) e massa molar do iodo molecular (253,81g/mol).

3.3.4 Análise por espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A determinação do teor de ésteres metílicos e etílicos em biodiesel foi avaliada por ressonância nuclear magnética protônica (próton nuclear magnetic resonance – $^1\text{H-NMR}$). De acordo com Gelbard et al (1995), o cálculo da taxa de conversão em ésteres metílicos e etílicos se baseia na razão entre a área do singlete dos prótons da metila, diretamente ligada à carboxila do metil éster (CH_3OCO^-), e a área dos sinais dos seus prótons metilênicos α -carbonílicos ($-\text{OCOCH}_2-$). O resultado é então, multiplicado pelo fator 2/3, que corresponde a quantidade de átomos de hidrogênio presentes na molécula dos ésteres metílicos envolvidos no cálculo, ou seja, há dois hidrogênios carbonílicos e três hidrogênios metoxílicos. Desta forma, iguala-se a área dos sinais dos prótons envolvidos.

Os métodos empregando RMN ^1H são muitos empregados no monitoramento das reações de transesterificação, uma vez que a ANP regulamenta os métodos cromatográficos.

Para a obtenção dos espectros de RMN ^1H , 200 μL de cada amostra, foram dissolvidos em 600 μL de clorofórmio deuterado (CDCl_3), contendo tetrametilsilano (TMS), e os espectros foram obtidos, em triplicata, no espectrômetro de RMN Bruker Avance III 500 MHz. Foram utilizadas as seguintes condições experimentais: sequência de pulso zg30, janela espectral de -4,00 a 16,00 ppm, espectro com 32768 pontos, pulso de 90° calibrado de 11,75 μs , intervalo entre os pulsos de 5 s e 16 varreduras.

3.3.5 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Segundo Oliveira et al. (2006), a espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR – *Fourier Transform Infrared*) é uma das técnicas usadas na análise do biodiesel, que permite determinar os modos vibracionais da composição química básica do biocombustível. Esta metodologia é rápida, eficiente e não destrutível, além de apresentar boa reprodutividade na caracterização espectroscópica.

Esta técnica pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. De acordo com Guillén et al. (1999), baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de *níveis vibracionais*). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico.

Os espectros de FTIR do óleo de algodão e das amostras de biodiesel foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) modelo IR-Prestige-21 (Shimadzu, Tóquio, Japão) através da técnica de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 700 a 5000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e baseados em 20 varreduras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Quadro 4, são apresentados os resultados das amostras de biodiesel de algodão metílico, obtidos com o objetivo de representar de forma quantitativa o processo reacional, ou seja, exibindo os valores de rendimento, dos triglicerídeos em monoésteres metílicos, bem como também características importantes durante o processo da reação de transesterificação.

Quadro 4: Rendimento percentual e observações da reação do biodiesel produzido do óleo de algodão via rota metílica.

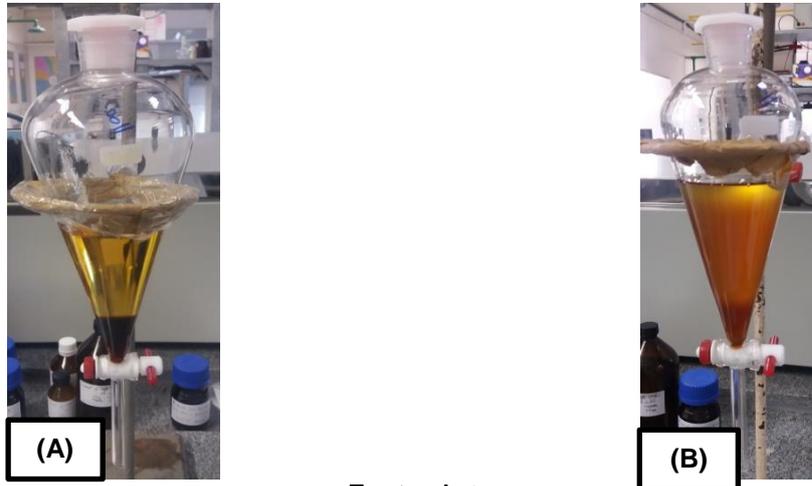
ROTA METÍLICA				
% Catalisador	Tempo (t) reacional (h)	Temperatura T (°C)	Rendimento	Observações
0,7	2	40	91,35%	Difícil separação das fases e emulsificação
1,4	2	40	96,49%	Difícil separação das fases e emulsificação
0,7	4	40	94,16%	Difícil separação das fases e emulsificação
1,4	4	40	92,98%	Difícil separação das fases e emulsificação
0,7	2	60	97,80%	Fácil separação das fases e não emulsificou
1,4	2	60	97,76%	Fácil separação das fases e não emulsificou
0,7	4	60	96,20%	Fácil separação das fases e não emulsificou
1,4	4	60	97,12%	Fácil separação das fases e não emulsificou

Fonte: Autor.

Como pode ser observado no Quadro 4, o rendimento foi superior a 96% nos quatro experimentos realizados na temperatura próxima de 60 °C na rota metílica, isso pode ser justificado pela maior reatividade do metanol a esta temperatura. Na temperatura de 60 °C, é destacável também a facilidade de separação das fases entre os ésteres metílicos (biodiesel) e a glicerina, obtendo-se uma coloração mais límpida e não emulsificado no processo de purificação do biodiesel Figura 11A.

Em relação aos experimentos realizados, a temperatura de 40 °C observou-se que devido à dificuldade de separação entre as fases do biodiesel e a glicerina, o que também acarretou em etapas de purificação cada vez mais demoradas e que em geral, os rendimentos obtidos foram um pouco menores em relação aos realizados a temperatura de 60 °C. Entretanto, esses valores de rendimentos não podem representar com precisão o rendimento da reação nessa temperatura, pois associado ao aumento da fase dos ésteres metílicos, pode estar presente também os produtos da saponificação Figura 11B.

Figura 11: Experimento via rota metílica: (A) reação realizada a 60 °C e (B) reação realizada a 40 °C, ambas com tempo reacional de 4 horas e com a mesma concentração de catalisador de 0,7%.

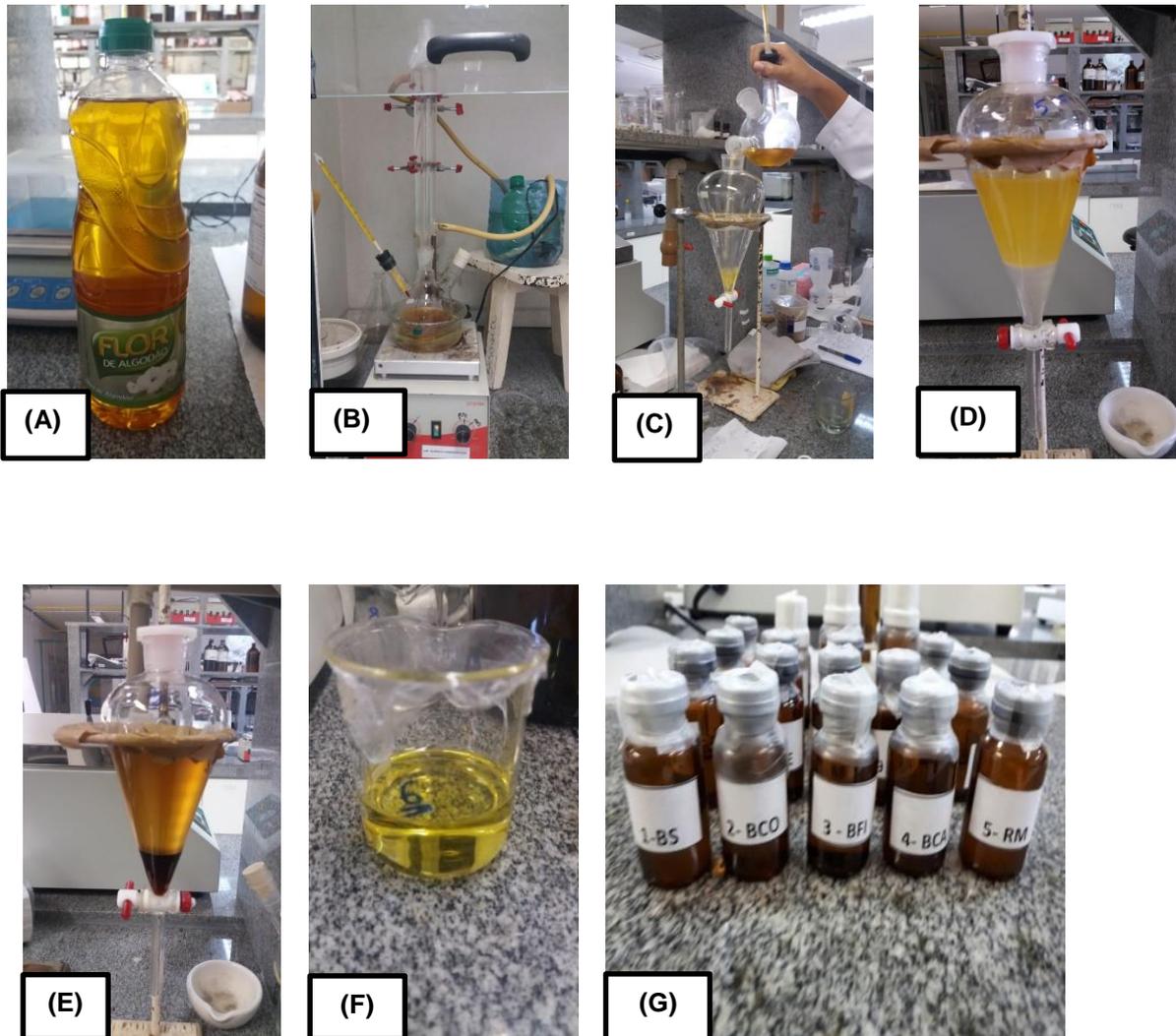


Fonte: Autor.

Para uma melhor visualização da reação executada, a Figura 12 representa fotos ilustrativas das etapas de transesterificação e purificação do biodiesel do óleo de algodão, onde se observa a decantação e separação das fases biodiesel/glicerol e a separação das fases biodiesel/água. É nítida a conversão em ésteres metílicos devido à diferente coloração e diminuição da viscosidade com relação ao óleo de algodão.

Figura 12: Etapas de transesterificação e purificação do biodiesel do óleo de algodão:

(A) Óleo de algodão refinado (B) Início da reação de transesterificação com 100 g de óleo e quantidade de catalisador e álcool de acordo com o n° do experimento. (C) Término da reação e transferência do biodiesel para o funil de decantação. (D) Purificação do biodiesel do óleo de algodão. (E) Separação da fase inferior e fase superior (F) Biodiesel após a purificação. (G) Biodiesel armazenado.



Fonte: Autor.

Na Figura 11, observa-se que, partindo de uma mesma massa de óleo de algodão e do mesmo tempo reacional e concentração do catalisador, obtivemos uma fase cada vez mais rica em ésteres metílicos à uma maior temperatura. O óleo de algodão tem em sua composição mais de 80% dos ácidos oleico e linoleico Quadro 3, que promovem as interações intermoleculares como forças de Van der waals bem acentuadas devido esses ácidos possuírem uma grande massa molecular e

insaturações. A temperatura de 60 °C é mais efetivo no enfraquecimento dessas forças de interação o que pode ter ocasionado uma maior interação do triglicerídeo do óleo com metanol e o catalisador, tornando a reação de transesterificação mais fácil de ser conduzida nesta temperatura.

Diante das dificuldades encontradas em todas as etapas da reação e dos menores rendimentos calculados, observou-se que possivelmente o parâmetro que mais influenciou a rota metílica foi à temperatura, e que o tempo de reação e a porcentagem de catalisador não foram significativamente determinantes neste processo.

Dessa forma, conduzimos os experimentos da rota etílica apenas na temperatura de 60 °C, uma vez que esta temperatura também é menor do que o ponto de ebulição do etanol (78,3 °C), o que impede que os mesmos sejam volatilizados quando aquecidos nas temperaturas estudadas. Para tanto, se estabeleceu quatro experimentos variando somente o tempo da reação de transesterificação e porcentagem de catalisador Quadro 5.

Quadro 5: Rendimento percentual e observações da reação do biodiesel produzido do óleo de algodão via rota etílica.

ROTA ETÍLICA				
% Catalisador	Tempo (t) reacional (h)	Temperatura T (°C)	Rendimento	Observações
0,7	2	60	102,70%	Difícil separação das fases e dificuldade para a formação de glicerina
1,4	2	60	102,67%	Difícil separação das fases e formação de glicerina apenas na primeira fase
0,7	4	60	86,58%	Difícil separação das fases e formação de glicerina apenas na segunda fase
1,4	4	60	90,91%	Difícil separação das fases e formação de glicerina apenas na primeira fase

Fonte: Autor.

Os resultados mostrados indicam a formação de biodiesel para a rota etílica, com rendimentos acima de 86 %. Entretanto, os quatros experimentos realizados apresentaram dificuldades operacionais, como: problemas de emulsão, dificuldade de separação da glicerina e purificação do biodiesel, durante a execução. Todas essas etapas foram demoradas levando um maior tempo total no processo para obtenção do biodiesel por etanólise do que por metanólise.

A separação da glicerina do biodiesel só foi observada após o término da segunda etapa de transesterificação e mediante adição de várias porções de água destilada. Devido essa maior dificuldade de separação e a dificuldade de remoção dos subprodutos, sugere-se que esses rendimentos acima de 100% contenham ainda glicerina, álcool, água e catalisadores residuais dispersos no produto final.

Figura 13: Experimento via rota etílica a 60°C apresentando dificuldade na decantação entre as fases.



Fonte: Autor.

Nesse experimento é visível a dificuldade de decantação da glicerina, a mesma está acima do funil e embaixo devido a essa dificuldade via rota etílica a 60°C com razão de 9:1 de álcool/óleo.

Figura 14: Experimento via rota etílica a 60°C apresentando emulsificação.



Fonte: Autor.

Nessa imagem é possível identificar a formação de glicerina durante as lavagens com água destilada, bem como também a formação de sabão, concluindo que não houve a conversão totalmente de ésteres etílicos e glicerina durante a

reação de transesterificação a 60 °C com razão de 9:1 de etanol/óleo. Se o processo de lavagem não tiver sido eficiente para retirar a glicerina, esse biocombustível obtido com glicerina livre pode provocar o entupimento de filtros, deposição de glicerol no tanque e conseqüentemente problemas na combustão do motor.

Com base nos nossos resultados obtidos, tanto na rota metílica como na rota etílica para produção do biodiesel de algodão (rendimento), observamos que as conversões finais não foram significativamente afetadas pela variação do tempo de reação e porcentagem de catalisador, embora que do ponto de vista econômico, é importante otimizar esses parâmetros para que possa alcançar valores de rendimento satisfatórios com o menor custo possível, o que sugerimos o emprego de 0,7 % de catalisador e com o tempo reacional de 2 horas.

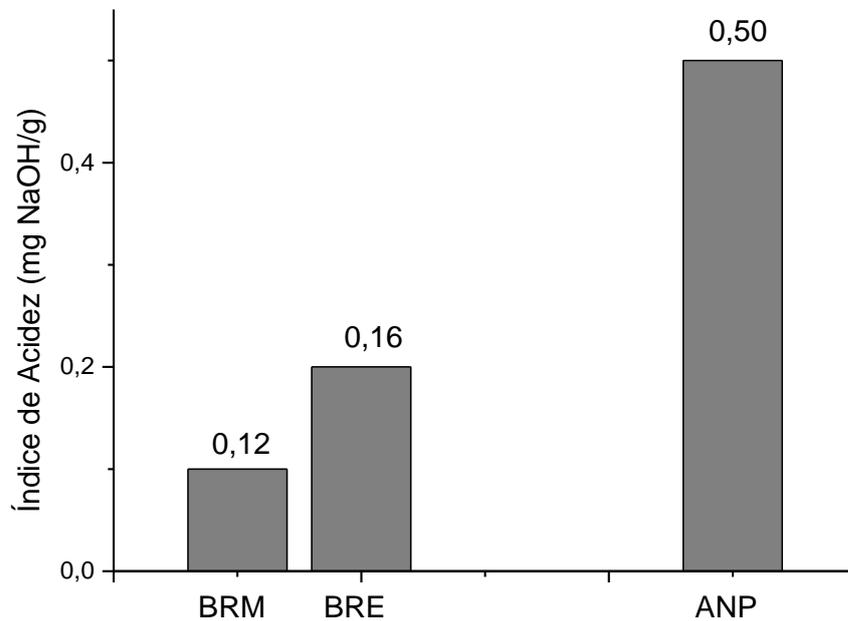
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

4.1.1 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez é um teste importante para avaliar a qualidade de um biodiesel. O índice de acidez é a quantidade de NaOH ou KOH, expressa como miligramas de NaOH, necessária para neutralizar um grama da amostra. Portanto, a acidez está relacionada com a quantidade de ácidos graxos livres presentes nas amostras de óleo e biodiesel.

O índice de acidez do material de partida (óleo) pode desempenhar um papel importante na porcentagem de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos do produto final. Nesse sentido, segundo Muller, et al. (2013), o índice deve ser baixo para que não ocorra o consumo do catalisador na fase alcalina da reação de transesterificação, a fim de não resultar em formação de sabão, e como resultado, um baixo rendimento de biodiesel. O nível máximo de índice de acidez para biodiesel puro, conforme especificado na agencia nacional do petróleo (ANP), é de 0,5 mg KOH g⁻¹ (ASTM D 974). Os valores de índice de acidez obtidos para o biodiesel da rota metílica (BRM) e biodiesel da rota etílica (BRE), ambas com as condições do **experimento 8**, estão mostrados na Figura 15.

Figura 15: Gráfico dos valores do índice de acidez do biodiesel de algodão produzido empregando as rotas metílicas e etílicas.



Fonte: Autor.

Como observado no gráfico da Figura 15, as amostras de biodiesel produzidas a partir do óleo de algodão, por duas rotas diferentes, apresentaram níveis baixos de acidez, variando de 0,12 a 0,16 mg de NaOH g⁻¹ de biodiesel. Esses valores foram significativamente mais baixos do que o valor estabelecido pela ANP e outras normas europeias, EN 14214.

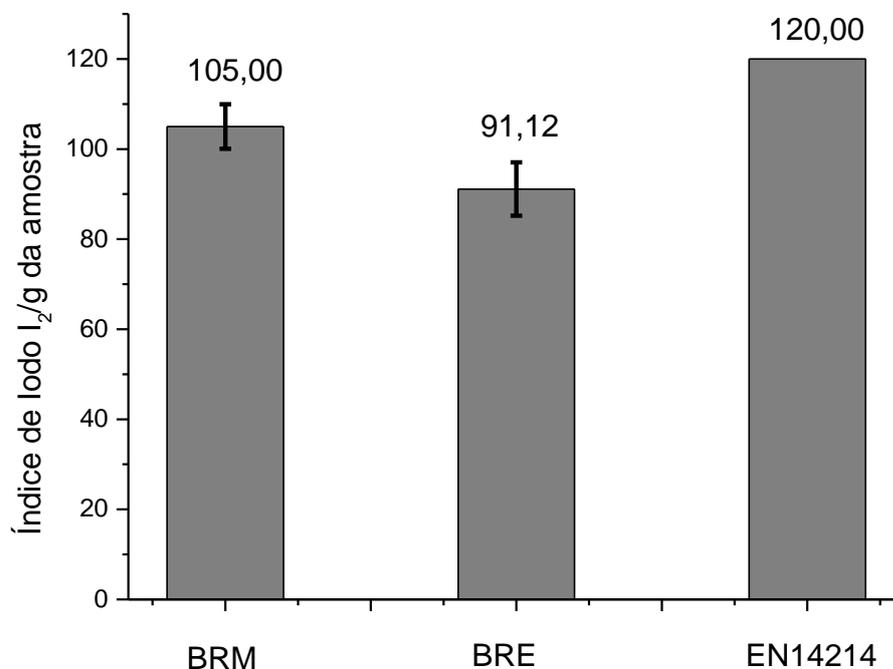
A maior redução da quantidade de ácidos graxos livres foi observada na amostra da rota metílica e deste modo à probabilidade para a formação de sabão foi menor, como foi observado experimentalmente. Em relação à rota etílica o resultado foi maior para o índice de acidez, e, portanto foi observado uma maior formação de sabão e com uma maior dificuldade de separação dos produtos.

Em comparação com algumas literaturas, de acordo com Rashid et al (2009) o valor do índice de acidez do biodiesel com o óleo de algodão utilizando o metanol e usando o método ASTM D 974 foi de 0,16 mg KOH g. Em relação ao biodiesel de algodão utilizando o etanol, segundo Gabriel (2010) o índice de acidez do biodiesel foi de 0,40 mg KOH/g. Nesse sentido, os resultados deste trabalho em relação a essas literaturas para a rota metílica estão mais próximos e dentro das normas que estabelecem valores fixos que é no máximo até 0,5 mg KOH/g.

4.1.2 Índice de iodo

O índice de iodo é a medida do grau de insaturação do óleo, esse valor é constante para um determinado óleo ou gordura. O índice de iodo é um parâmetro útil no estudo da rancidez oxidativa e nas propriedades de estabilidade química de diferentes combustíveis. Uma maior quantidade de ligações duplas na amostra tem maior potencial para polimerizar e, portanto, menor estabilidade. Existem normas que estabelecem valores fixos para a qualidade do biodiesel em relação ao índice de iodo. Como por exemplo, a Norma Europeia (EN 14214), no qual estabelece o valor máximo de 120 g I₂/g da amostra. Os índices de iodo obtidos para o biodiesel da rota metílica (BRM) e biodiesel da rota etílica (BRE), ambas com as condições experimentais do **experimento 8**, estão mostrados na Figura 16. As medidas foram realizadas em duplicata.

Figura 16: Gráfico dos valores do índice de iodo do biodiesel de algodão produzido empregando as rotas metílicas e etílicas.



Fonte: Autor.

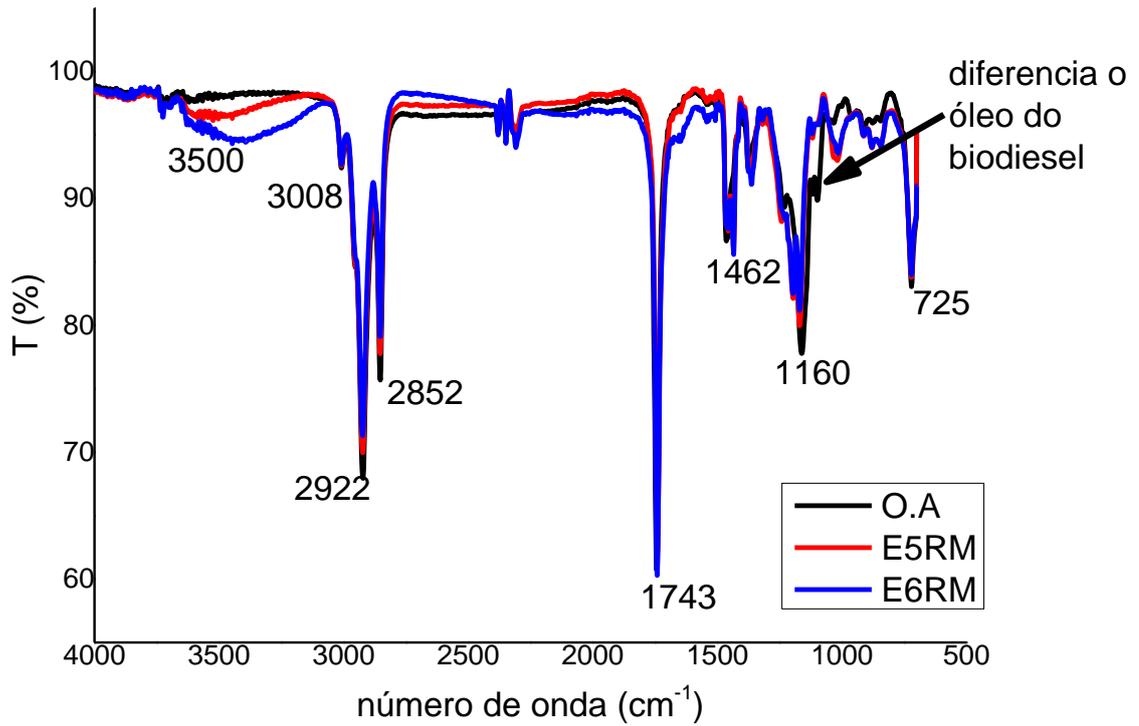
Os resultados indicam que as amostras de biodiesel produzidas pelas rotas metílicas e etílicas apresentaram índices de iodo de 105 g I₂/ g e 91,12 g I₂/ g, respectivamente. Esses valores são inferiores ao valor máximo de 120 I₂/100 g) aprovado pela EN 14214 e ASTM D6751 para combustível padrão. Segundo Caye (2008), os índices de iodo são úteis para determinando o grau geral de saturação, que é importante para a viscosidade e ponto da névoa do biodiesel. Quanto menor o índice de iodo, melhor será o combustível como biodiesel.

Em comparação com algumas literaturas, de acordo com Duarte (2009), o valor do índice de iodo biodiesel com o óleo de algodão utilizando o metanol e usando o método EN 14111 é de 117,7 g I₂/ g. Em relação ao biodiesel de algodão utilizando o etanol, segundo Gabriel (2010), o índice de iodo do biodiesel foi de 111,27 g I₂/ g. Nesse sentido, os resultados que foram encontrados deste trabalho em relação às literaturas para a rota metílica estão mais próximos e dentro das normas que estabelecem valores fixos que é no máximo até 120 I₂/100 g. Em relação à rota etílica houve uma diferença nos resultados devido a utilização de métodos diferentes, porém isso não compromete a qualidade desses biodieseis, pois estão dentro do valor máximo aceito pela norma EN 14214.

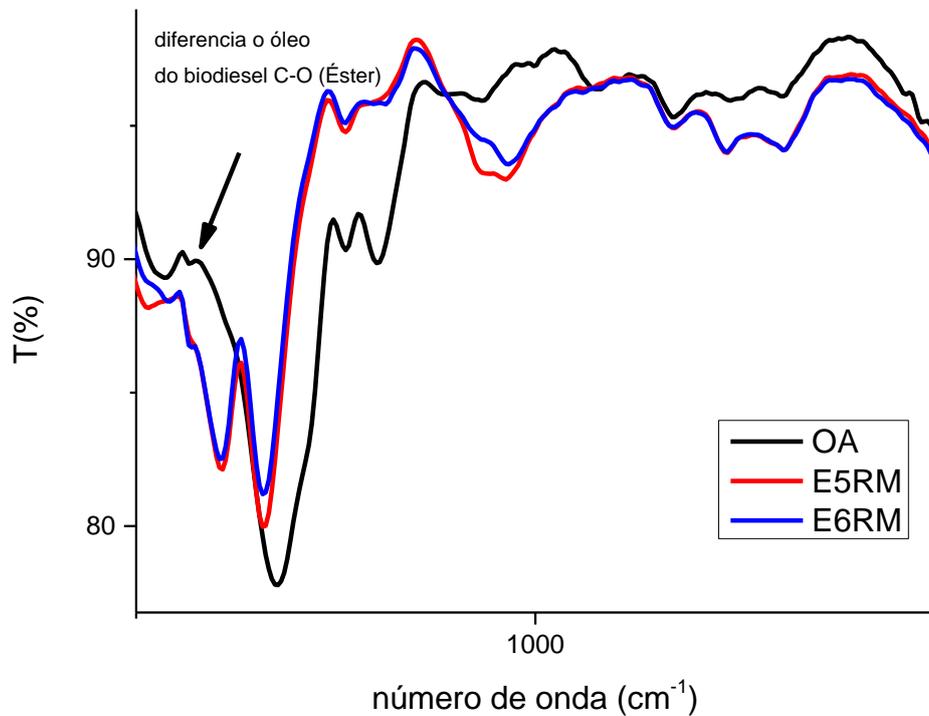
4.1.3 Espectroscopias no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Segundo Duarte (2009), a análise do infravermelho mede a transição entre os estados vibracionais que ocorre quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho, e por isso constitui uma possibilidade de recurso de controle e acompanhamento da reação de transesterificação. As Figuras 17 e 18 mostram o espectro na região do infravermelho médio do óleo de algodão e de duas amostras de biodiesel sintetizados via rota metílica.

Figura 17: Espectros FT-IR do óleo de algodão, *experimentos 5 e 6* da rota metilica.

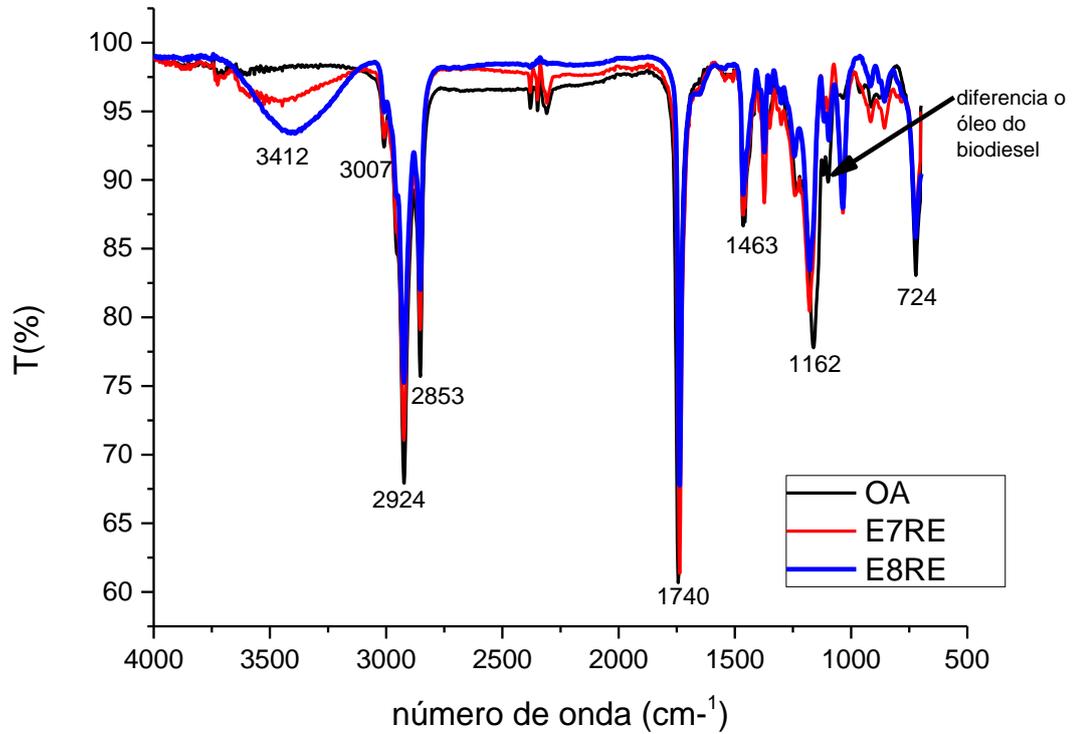


Fonte: Autor.

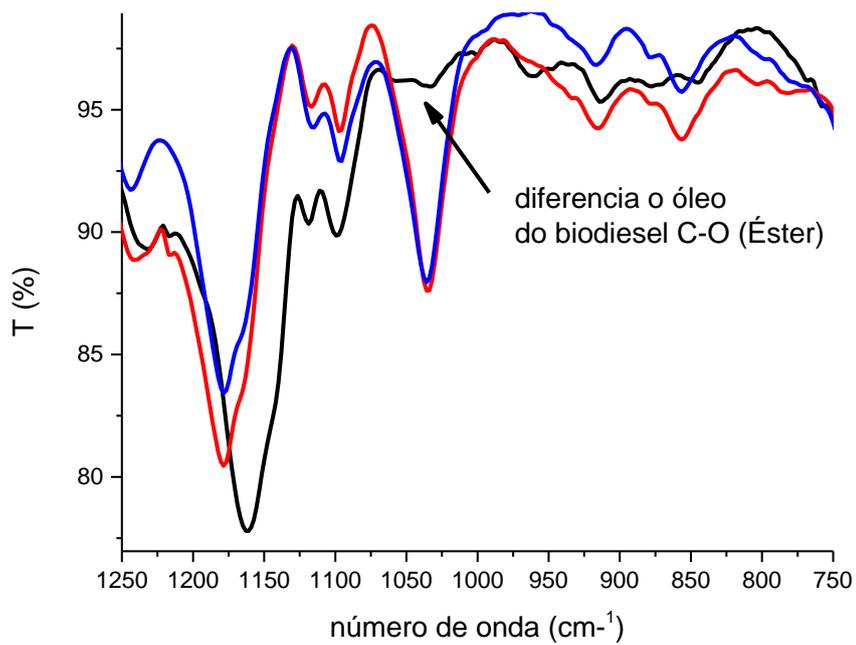


Fonte: Autor.

Figura 18: Espectros FT-IR do óleo de algodão, *experimentos 7 e 8* da rota etílica.



Fonte: Autor.



Fonte: Autor

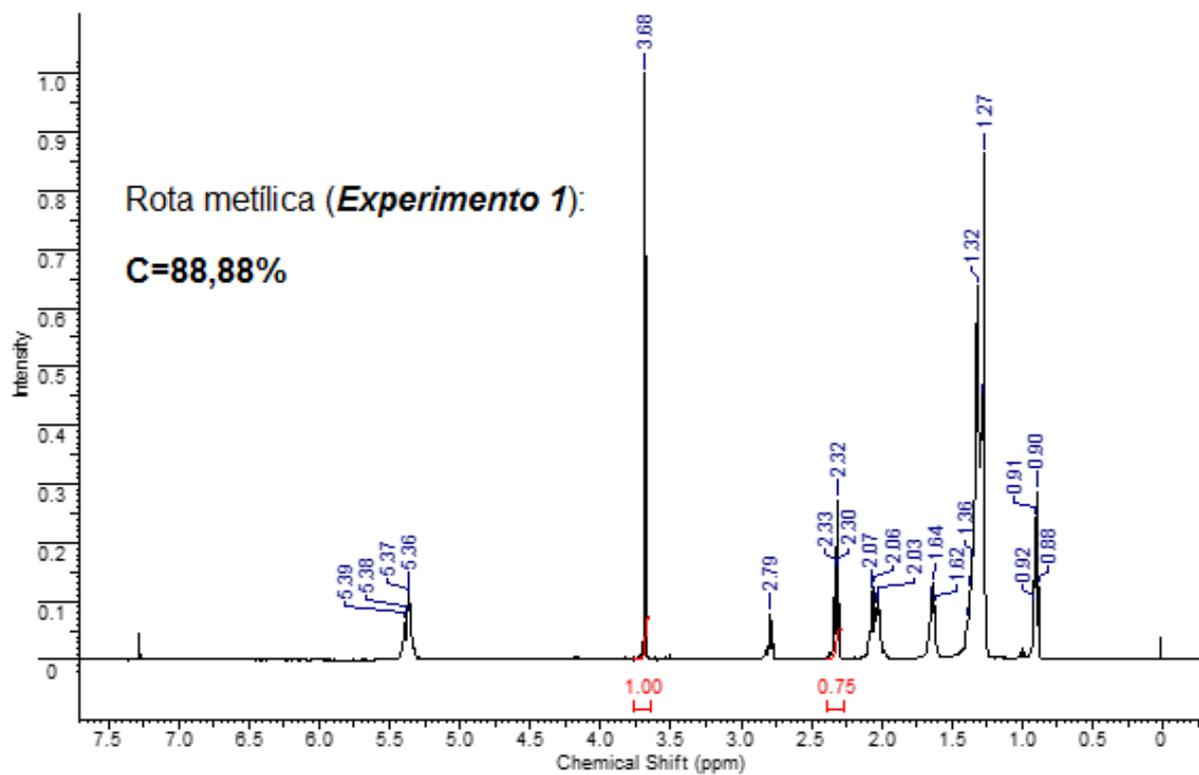
Os espectros dos biodieseis metílicos são semelhantes ao óleo de algodão, devido à similaridade estrutural existente entre os triacilglicerídeos e os ésteres metílicos (biodiesel). As principais bandas de absorção foram mostrados na Figura 17: estiramento CH de alceno em 3008 cm^{-1} ; estiramento CH_2 de alceno em 2922 e 2852 cm^{-1} ; estiramento de carbonila $\text{C}=\text{O}$ em 1743 cm^{-1} ; deformação angular de CH de alceno em 1462 cm^{-1} ; estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$ de éster em 1160 cm^{-1} e deformação angular assimétrica de CH em 725 cm^{-1} , característico de cadeias longas de hidrocarbonetos $(\text{CH}_2)_n$. A presença de uma banda larga de absorção em $2500 - 3300\text{ cm}^{-1}$ nos espectros das amostras de biodiesel indica umidade residual. Pôde-se observar também a ocorrência de pequenos deslocamentos nas bandas se comparado óleo e amostras de biodiesel na região próxima de 1160 cm^{-1} , referentes aos estiramentos da ligação $\text{C}-\text{O}$ de éster.

Na Figura 18, os biodieseis etílicos apresentam absorções semelhantes dos metílicos como está ilustrado no gráfico, devido apresentarem estruturas iguais entre os triglicerídeos e os ésteres metílicos e etílicos.

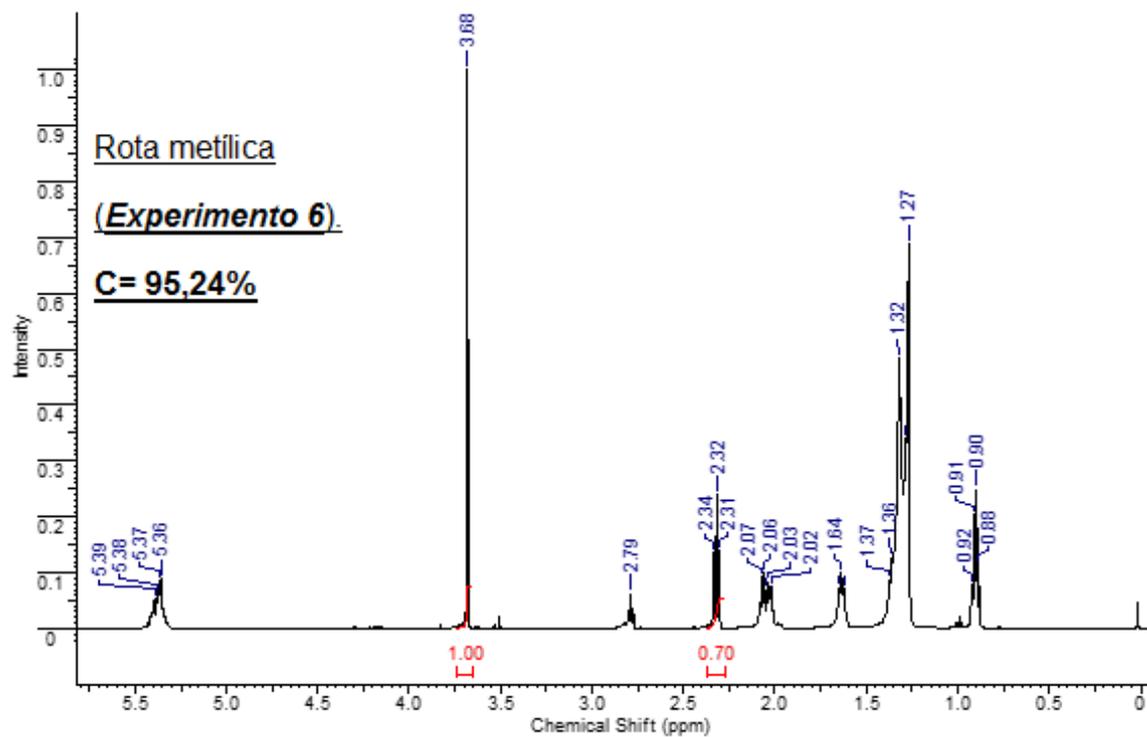
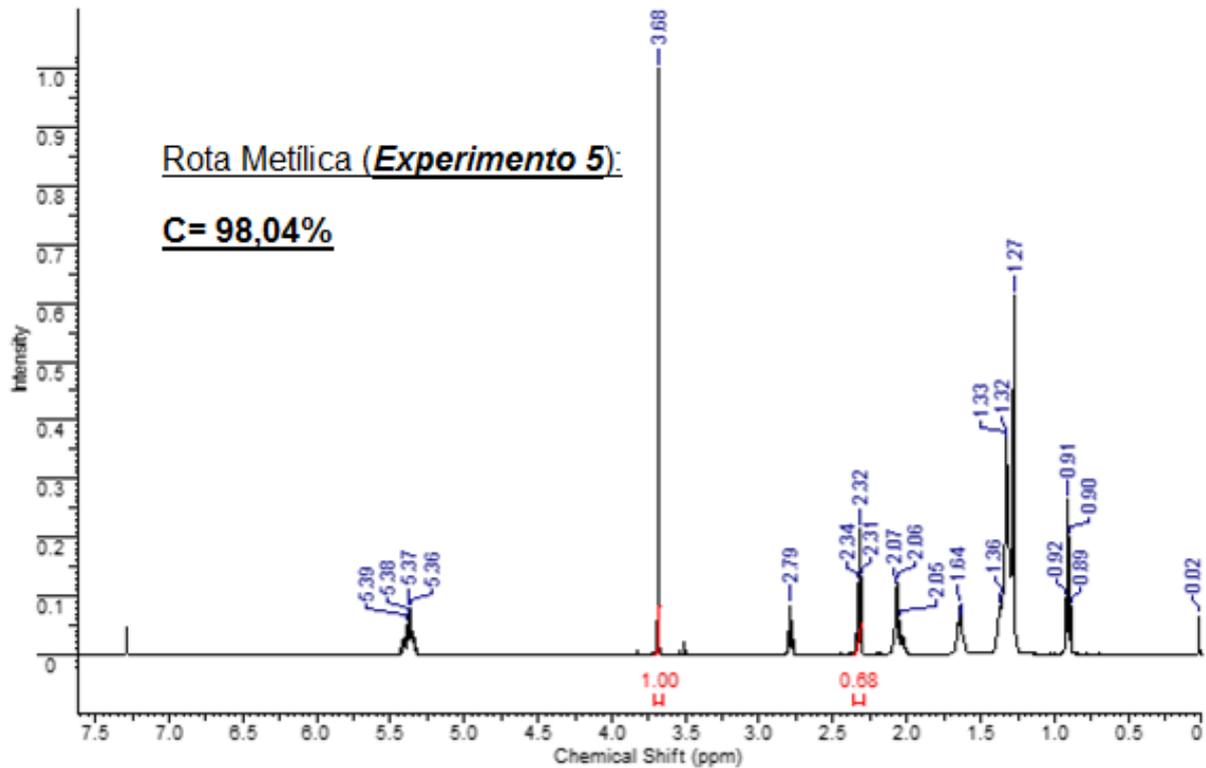
4.1.4. Análise de RMN¹H das amostras de biodiesel

Com o objetivo de confirmar e quantificar a conversão dos triglicerídeos dos óleos em ésteres metílicos e etílicos (biodiesel) foram obtidos os espectros de RMN de ¹H das amostras de biodiesel obtidas Figura 19. Nos espectros de RMN de ¹H dos ésteres metílicos, verificam-se deslocamentos químicos característicos que os diferenciam dos glicerídeos (óleo vegetal).

Figura 19: Espectros de RMN¹H das amostras de biodiesel do Experimento 1,5 e 6. Com seus respectivos valores de percentual de conversão dos ésteres metílicos.



Fonte: Autor



Fonte: Autor

A conversão de triglicerídeos para monoalquil ésteres é mais facilmente notada nos espectros de RMN ^1H , quando comparados aos espectros de infravermelho. Isso porque, segundo Silva et al. (2015), nos espectros de RMN ^1H

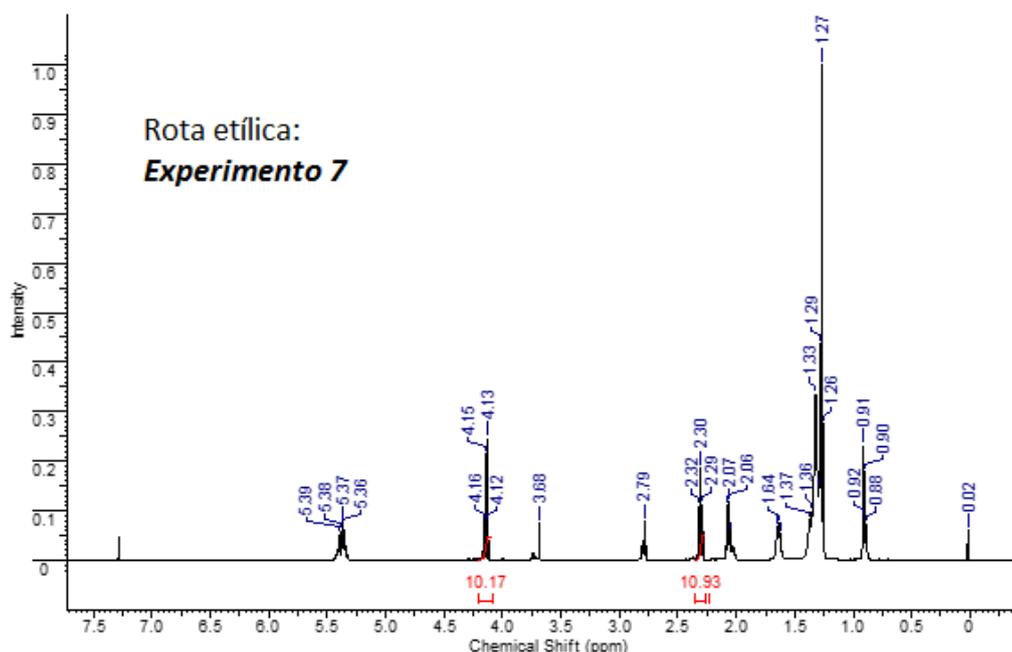
ocorre o desaparecimento dos hidrogênios relacionados à estrutura do glicerol dos triglicerídeos: os duplos dupletos referentes aos hidrogênios dos grupos CH₂ (4,30 e 4,15 ppm), assim como o sinal do hidrogênio do grupo CH (5,26 ppm). Além disso, há o surgimento do singlete em 3,68 ppm referente aos hidrogênios do CH₃ do grupo metóxi do biodiesel, oriundo do metanol.

A presença deste singlete referente aos hidrogênios metoxílicos, que são característicos da formação dos ésteres metílicos (biodiesel), foi observada nos espectros das amostras do **Experimento 1, 5 e 6** da via metílica. A conversão do óleo de algodão em biodiesel (C%) foi obtida diretamente da Equação 5, que relaciona a integral da área do sinal em 3,68 ppm (A_{Me}) e a integral da área do sinal em 2,30 ppm (A_{CH_2}).

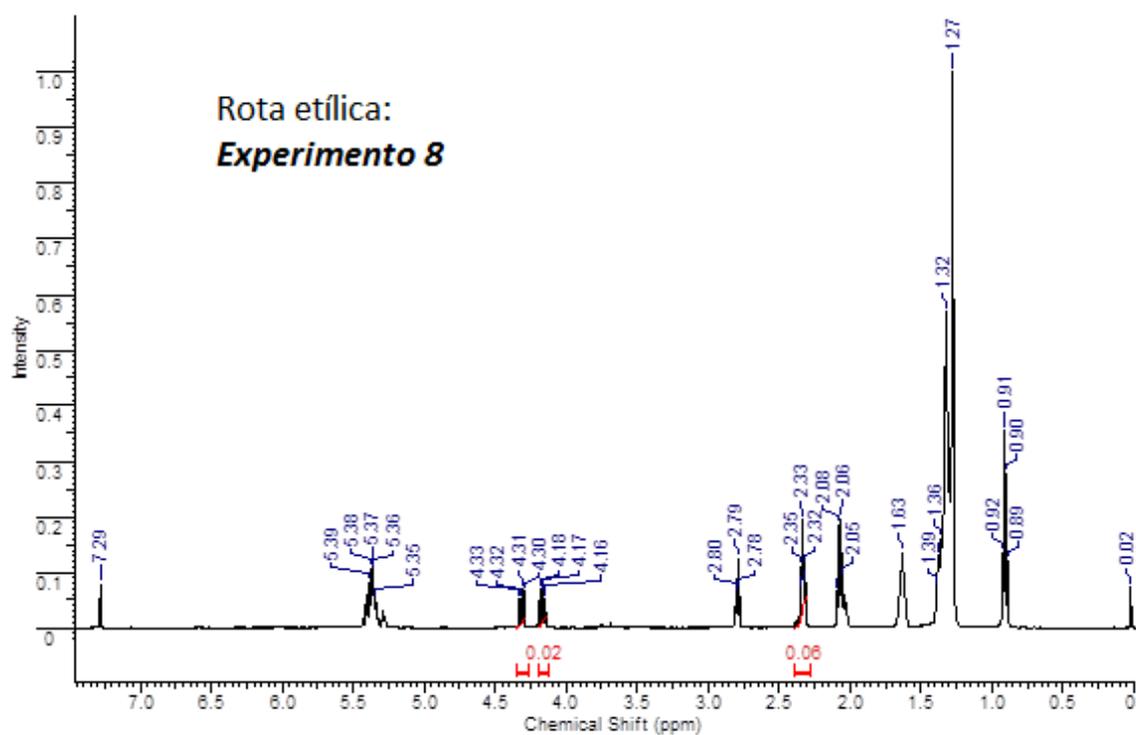
$$C = 100 \left(\frac{2A_{Me}}{3A_{CH_2}} \right) \quad \text{(Equação 5)}$$

A Figura 20, ilustra os espectros de RMN¹H para amostras de biodiesel da rota etílica. Para esses espectros, observa-se o surgimento de quartetos gerados pelos prótons do CH₂ etoxílico de 4,12 – 4,32 ppm, são esses sinais que identificam os ésteres etílicos e os diferenciam dos espectros da rota metílica.

Figura 20: Espectros de RMN¹H das amostras de biodiesel do Experimento 7 e 8. Com seus respectivos valores de percentual de conversão dos ésteres etílicos.



Fonte: Autor



Fonte: Autor

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta pesquisa experimental apresentou a avaliação da reação de transesterificação do óleo de algodão empregando a rota metílica e etílica, com a finalidade de amenizar os gases dos combustíveis fósseis que vêm afetando o meio ambiente e para contribuir significativamente ao cenário de biocombustíveis em relação à produção de biodiesel com a ênfase ao óleo de algodão que é uma oleaginosa predominante no Rio Grande do Norte.

Para tanto, a pesquisa teve como principal objetivo obter e caracterizar o biodiesel por meio da reação de transesterificação via rota metílica e etílica empregando o óleo do algodão comercializado. A partir disso, avaliou-se a reação de transesterificação e analisaram-se os seguintes aspectos: rendimento, porcentagem do catalisador e tempo reacional, além disso, caracterizamos o biodiesel produzido de acordo com os parâmetros: índice de acidez e índice de iodo que são especificados pela ANP, bem como também caracterizamos o biodiesel por Espectroscopias no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Os melhores rendimentos alcançados, com as etapas de reação mais simples para a rota metílica, foram aqueles que utilizaram o óleo de algodão com 0,7 % do catalisador, no tempo de reação de 2 ou 4 h, na temperatura de 60 °C. A temperatura foi o parâmetro determinante para os melhores resultados alcançados nesta via.

O emprego do planejamento fatorial 2^3 foi útil na sistematização dos parâmetros avaliados na reação de transesterificação do óleo de algodão empregado as duas rotas.

Já para a rota etílica, os melhores rendimentos alcançados e melhores condições experimentais foram com a utilização do óleo de algodão com 0,7% de catalisador, no tempo de 2h.

Comparando-se os álcoois pode-se dizer que utilizando o metanol, o processo apresenta-se mais viável com relação a produtividade, simplicidade e economia de processo.

Todas as amostras de biodiesel obtidas a partir do óleo de algodão (via metílica e etílica) analisadas nesse trabalho foram

caracterizadas por índice de acidez e índice de iodo. Os parâmetros analisados apresentaram-se concordantes com aqueles obtidos com os métodos normatizados para o biodiesel.

Os resultados mostrados nos espectros de infravermelho confirmaram a presença das bandas mais relevantes nos biodieseis com pequenos deslocamentos se comparados com o óleo: a de carbonila (C=O) a 1743 cm^{-1} e à 1160 cm^{-1} dos estiramentos da ligação C-O de éster.

Através dos resultados obtidos por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, foi possível confirmar a conversão do óleo de algodão em ésteres metílicos e etílicos e quantificar a conversão em ésteres metílicos acima de 88 % para as três amostras analisadas.

Este trabalho conseguiu com êxito a formação de biodiesel metílico e etílico a partir do óleo de algodão, com uma condição reacional otimizada e, se enquadrando em padrões nacionais e internacionais estabelecidos para combustíveis e com obtenção de ótimos rendimentos.

REFERÊNCIAS

- ANP. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>; Acesso em: 08 de agosto, 2017.
- ANTOLIN G. et al. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. In: **Bioresource Technology**, Espanha , 2002.
- ARICETTI, J.A, et al; A simple green method for biodiesel iodine number determination. **Journal of ASTM International** 7,1, 2009.
- BARBOSA, M.D. **Blendas do Biodiesel: Propriedades de fluxo, Estabilidade térmica e oxidativa e monitoramento durante armazenamento**. Tese Doutorado (Pós Graduação em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.
- BOOG J.H.F, et al; **Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point**. **Fuel** ;90:905–7, 2011.
- CALAND, L.B. **Desenvolvimento de métodos alternativos para a determinação dos íons metálicos sódio, potássio, cálcio e magnésio em amostras de biodiesel**. Tese de Doutorado, Campinas, 2011.
- CAYE et al. **Biofuels Engineering Process Technology**.2008
- CESAR ,Deny Moreira. Uso de óleos vegetais puros como combustíveis para motores diesel. **Revista interdisciplinar**. V. 2, n. 02, p.240-251, 2016.
- CNT. Os impactos da má qualidade do diesel brasileiro, Brasília, 2012.
- DUARTE, Amanda Gondim. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão e do efeito da adição de antioxidantes (α -tocoferol e BHT)**. Tese de Doutorado. Natal,2009.
- G1. Disponível em < <http://g1.globo.com/economia/agronegocios/agro-a-industria-riqueza-do-brasil/noticia/2016/10/plantio-de-algodao-para-safra-de-2017-deve-ter-aumento.html>>; Acesso em: 08 de agosto , 2017.
- G1. Disponível em < <https://g1.globo.com/natureza/noticia/brasil-tem-alta-de-89-nas-emissoes-de-gases-em-2016-diz-ong.ghtml>>; Acesso em: 08 de agosto, 2017.
- GABRIEL, M.R.F. **Cardenol e Eugenol modificados- Uso como antioxidante no controle do processo oxidativo do biodiesel de algodão**. Tese de Doutorado. João Pessoa, 2010.
- Gelbard, G.; Bres, O.; Vargas, R. M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U.; J. Am. Oil Chem. Soc. 1995.72, 1239.
- GIL, A. C. **Como Elaborar Projetos de Pesquisa**. 4ª Edição ed. São Paulo, 2002.

GUARIEIRO, L. L. N. et al. Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. **Revista virtual de Química**, p.434-445, 2011.

GUILLÉN, M.D; e CABO, N; Usefulness of the Frequency Data of the Fourier Transform Infrared Spectra to Evaluate the Degree of Oxidation of Edible Oils, **J. Agric. Food Chem.** 47(2), 709-719, 1999.

IBGE. Disponível em <ftp://ftp.ibge.gov.br/producao_agricola/fasciculo_indicadores_ibge/estprodagr_201702.pdf>; Acesso em: 08 de agosto , 2017.

KONISH et al. Biodiesel no mundo e no Brasil: situação atual e cenários futuros. **Agrener**. São Paulo, 2015.

LÔBO, I.P; LUIS, S.C.F. Biodiesel : Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, Ilhéus, Vol.32, nº6, p.1596-1608, 2009.

MAÉRY, R.L.M. **Avaliação do ciclo de vida do carbono na queima de biodiesel à base de soja**. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas). Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

MANEGHETTI, et al. A reação de transesterificação algumas aplicações e obtenção do biodiesel. **Rev. Virtual Quim**,p.63-17, 2013.

MORETTO, E.; FETT, R.; **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MULLER et al. Obtenção de biodiesel por transesterificação por dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Química Nova**, Canoas, Vol.36, nº5, p.734-737, 2013

OLIVEIRA, J. S, et al; Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta* 2006, 69, 5, pg 1278-1284.

PUTTI et al. Análise da viabilidade da produção de biodiesel a partir do uso so algodão. **Fórum ambiental**. Vol. 8, nº7 , 2012.

RAMOS,L.P. et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista virtual de Química**, 2017.

RAMOS,L.P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista virtual de Química**, 2011.

- RASHID, et al. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. **Fuel Processing Technology**. Paquistão, p.1157-1163, Maio. 2009.
- RINAILDI, R. Síntese De Biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de Química Geral. **Química Nova**,v.30, p.1374-1380, 2007.
- SEEG. Evolução das emissões de gases de efeito estufa no Brasil (1990-2013) setor de energia e processos industriais. **Instituto de Energia e Meio Ambiente**, 2015.
- SILVA, Luís Carlos Matos da. **Processo de produção de biodiesel e análise de parâmetros de qualidade**. Tese de Doutorado, 2014.
- SILVERSTEIN et al. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**. 2006
- TOMAZ,R.M.A.G et al. Teor de óleo e composição de ácidos graxos em sementes de diferentes genótipos de algodoeiro. In: **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.19, Setembro, 2016.
- TUBINO, M.; ARICETTI, J. A. A Green Method for Determination of acid number of biodiesel. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, Campinas , Vol.22, nº6, 1073-1081, 2011.