

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**BRUNA CARNEIRO DA SILVA BAPTISTA**

**TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE GIRASSOL**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO  
2015**

BRUNA CARNEIRO DA SILVA BAPTISTA

## **TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE GIRASSOL**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Professor Orientador: Ms. Pedro Paulo Pereira.

Pato Branco, 2015

## **TÉRMO DE APROVAÇÃO**

O trabalho de diplomação intitulado **Transesterificação etílica do óleo de girassol** foi considerado **APROVADO** de acordo com a ata da banca examinadora N° 12.1.2015-B de 2015.

Fizeram parte da banca os professores.



Pedro Paulo Pereira



Leandro Zatta



Geórgia Alvim Coelho Zangaro

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, que mesmo longe me apoiou em todos os momentos, nos mais difíceis e nos mais alegres. Pai e mãe, vocês fizeram de tudo por mim sempre que puderam e serei eternamente grata, foram anos difíceis mas valeram a pena!

Aos meus irmãos, que sempre me ensinaram e aprenderam comigo, me apoiaram na mudança e em todos os momentos. Luiz Bernardo, obrigada por tudo, por revisar e me ensinar sempre. Samantha, obrigada por todos nossos momentos e por estar comigo nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos, tanto os que moram longe e aos que estão perto. Jéssica Eliane, você é com toda certeza a melhor pessoa que conheci nesses anos, se tornou parte minha família, me ensinou e me ajudou em tudo, obrigada por estar sempre comigo.

Ao meu orientador, Ms. Pedro Paulo Pereira, ao qual muito admiro, pela sua dedicação, paciência e conhecimentos direcionados ao meu aprendizado.

Agradeço também ao professor Dr. Vanderlei Aparecido de Lima pela ajuda na interpretação dos dados pelo programa Statistica 8.0 e Pirouette 4.5.

Aos funcionários do Laboratório de Química, da UTFPR Pato Branco, pela cessão das instalações para realização das práticas, em especial ao estagiário Paulo Sergio Dornelles.

Ao LAQUA e todos seus estagiários, pelas análises de reagentes e produtos constantes desse TCC. Especialmente a Roberta Roncatti.

A Central de Análise e seus estagiários, pelas análises no IV e toda a ajuda necessária. Especialmente ao Diego Henrique da Silva.

Enfim, a todos que acreditaram nesta vitória.

## RESUMO

BAPTISTA, Bruna C. da S. Transesterificação etílica do óleo de girassol. 2015. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

O óleo de girassol possui alta relação de ácidos graxos poli-insaturados/saturados, sendo que o teor de poli-insaturados é constituído, em sua quase totalidade, pelo ácido linoleico. Nesse caso, é possível a realização de transesterificação etílica a frio e produção dos ésteres etílicos, utilizando catalizadores como: NaOH e KOH. Essas reações foram realizadas através da mistura da solução catalítica básica com óleo, resultando, num produto que passou pelas etapas de lavagem e secagem para remoção da glicerina, álcool e água, restando apenas o éster etílico do óleo de girassol. Os produtos passaram por análises físico-química e espectroscopia na região do infravermelho, mostrando que as condições utilizadas foram efetivas para a transesterificação do óleo de girassol.

**Palavras-chave:** Girassol; Transesterificação; Éster etílico, Biodiesel

## ABSTRACT

BAPTISTA, Bruna C. da S. Transesterificação etílica do óleo de girassol. 2015. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

Sunflower oil has a high ratio of polyunsaturated fatty acid/saturated, wherein the polyunsaturated content is constituted almost entirely by linoleic acid. In this case, it is possible to perform cold transesterification ethyl and production of ethyl esters, using catalysts such as NaOH and KOH. These reactions were performed by mixing the oil with a basic catalytic solution, resulting in a product that has passed through the washing and drying steps to remove the glycerin, alcohol and water, leaving only the ethyl ester of sunflower oil. The products passed through physico-chemical and spectroscopic analysis in the infrared region, showing that the conditions used were effective in the transesterification of sunflower oil.

**Palavras-chave:** Sunflower; Transesterification; Ethyl esters, Biofuel.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição Típica do óleo de girassol em (%) .....	16
Tabela 2 - Estudo das variáveis do planejamento fatorial .....	25
Tabela 3 - Estudo dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	26
Tabela 4 - Características físico-químicas do óleo.....	29
Tabela 5 - Índice de acidez (IA) e Ácidos Graxos Livres (AGL) determinados para o éster etílico .....	31
Tabela 6 - Umidade e voláteis do éster etílico.....	32
Tabela 7 - Densidade do éster etílico.....	33
Tabela 8 - Tabela de conversão dos ésteres etílicos com NaOH como catalisador..	33
Tabela 9 - Tabela de conversão dos ésteres etílicos com KOH como catalisador....	36

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação. A, Equação geral para uma reação de transesterificação. B, Equação geral da transesterificação de um triglicerídeo .....	18
Figura 2 - Reação geral de transesterificação.....	19
Figura 3 - Esquema de um espectrômetro de FT-IR.....	22
Figura 4 - Mudança na coloração do óleo após reação de transesterificação .....	30
Figura 5 - Éster etílico antes e após separação com a glicerina em funil de separação.....	31
Figura 6 - Gráfico de Pareto.....	34
Figura 7 - Superfície de resposta da conversão da transesterificação etílica do óleo de girassol.....	35
Figura 8 - Gráfico de Pareto.....	36
Figura 9 - Espectro de infravermelho dos ésteres etílicos 1.1 (1) e 1.2 (2) .....	37
Figura 10 - Espectro de infravermelho dos ésteres etílicos 2.1 (1) e 2.2 (2) .....	37
Figura 11 - Espectro de infravermelho dos ésteres etílicos 5.1 (1) e 5.2 (2) .....	38
Figura 12 - Espectro de infravermelho dos ésteres etílicos 6.1 (1) e 6.2 (2) .....	38
Figura 13 - Espectro de infravermelho dos ésteres etílicos 7.1 (1) e 7.2 (2) .....	38
Figura 14 - Espectro de infravermelho dos ésteres etílicos 8.1 (1) e 8.2 (2) .....	39
Figura 15 - Gráfico de PCA .....	39



## LISTA DE ACRÔNIMOS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
AG	Ácidos Graxos
AGL	Ácidos Graxos Livres
IA	Índice de Acidez
KOH	Hidróxido de Potássio
NaOH	Hidróxido de Sódio
PCA	Análise de componentes principais
FT-IR	Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier
IR	Radiação Infravermelha

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
3.1 COMPOSIÇÃO DO ÓLEO E GORDURAS .....	14
3.2 MATÉRIAS-PRIMAS .....	14
3.2.1 Óleo de Girassol .....	14
3.2.2 Etanol Anidro .....	16
3.2.3 Catalisadores .....	17
3.3 BIODIESEL .....	17
3.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	19
3.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER .....	20
3.5.1 Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) .....	21
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL COMERCIAL .....	23
4.1.1 Índice de Acidez .....	23
4.1.2 Índice de Saponificação .....	24
4.1.3 Teor de Umidade e Voláteis .....	24
4.1.4 Densidade Relativa a 25 °C com o Auxílio de um Picnômetro .....	25
4.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	25
4.3 SEPARAÇÃO DO ÉSTER ETÍLICO .....	27
4.4 SECAGEM DO ÉSTER ETÍLICO .....	27
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÉSTER ETÍLICO .....	27
4.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER .....	27
<b>5 RESULTADOS</b> .....	<b>29</b>
5.1 CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DE GIRASSOL COMERCIAL .....	29
5.2 PRODUÇÃO DO ÉSTER ETÍLICO .....	29
5.3 ÁCIDOS GRAXOS LIVRES E ÍNDICE DE ACIDEZ .....	31
.....	<b>31</b>

5.4 TEOR DE UMIDADE E VOLÁTEIS .....	32
5.5 DENSIDADE .....	32
5.6 CONVERSÃO .....	33
5.6.1 NaOH .....	33
5.6.2. KOH.....	36
5.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....	36
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>41</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>42</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>46</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>47</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Grande parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, carvão e do gás natural. Entretanto, essas são fontes não renováveis e possuem previsão de esgotamento em um futuro próximo. Além disso, os combustíveis fósseis são poluidores afetando o meio ambiente de forma agressiva, o que faz a população mundial buscar soluções para tais problemas (LIMA et al., 2007).

No que se refere aos recursos renováveis, existem os já consolidados, como a energia hidráulica, e aqueles que merecem destaque na atualidade dada sua crescente utilização, os biocombustíveis, derivados de matéria-prima de origem biológica. Estes incluem etanol, biogás (metano) e o biodiesel (VICHI, F. M.; MANSOR, M. T, 2009 apud MORAIS et al., 2013).

O biodiesel é um biocombustível constituído de ésteres homogêneo ou heterogêneo (GAMA, GIL e LACHTER, 2010). Este é obtido de fontes renováveis, como óleos e gorduras de origem vegetal e animal. Para o biodiesel, pode-se citar, como matéria-prima de qualidade para a obtenção do produto, as oleaginosas, tais como a mamona, soja, dendê, babaçu, girassol, entre outras.

O girassol (*Helianthus annuus* L.) é uma oleaginosa com grande potencial de cultivo no território brasileiro, principalmente por ser pouco sensível ao fotoperiodismo, que é a adaptação do ser vivo a mudança das estações, e mais tolerante à seca e ao frio que culturas tradicionais, como o milho e trigo. Por essas características tem sido indicada, sobretudo como cultura "da seca", de preferência em rotação com a de soja, do que resulta uma segunda produção de grãos, na mesma área, propiciando o uso da indústria de extração de óleos vegetais durante o período da entressafra da soja (UNGARO, 1978 apud UNGARO, 1985).

Desta forma, este trabalho tem como objetivo estudar a conversão da reação de transesterificação, a partir de triglicerídeos de óleo de girassol comercial, para obtenção de monoésteres etílicos (biodiesel), com dois tipos de catalisadores, NaOH e KOH e sob a influência de diferentes tempos de reações.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo produzir os ésteres etílicos a partir do óleo comercial de girassol por transesterificação etílica utilizando catálise básica a temperatura ambiente.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Transesterificar o óleo de girassol a frio;
- Avaliar a qualidade do éster etílico de acordo com as normas da ANP;
- Interpretar a influência e significância das variáveis experimentais (% de catalisador e tempo de reação), sobre a conversão;
- Analisar os ésteres etílicos pela espectroscopia no infravermelho.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 COMPOSIÇÃO DO ÓLEO E GORDURAS

Os óleos e gorduras, puros ou modificados por reações químicas, são usados pela humanidade há milênios como insumos em diversas áreas, tais como iluminação, tintas, sabões, etc. Durante o Século XX, principalmente por razões econômicas, os materiais graxos foram preteridos por derivados de petróleo. No entanto, recentemente a oleoquímica vem se mostrando uma excelente alternativa para substituir os insumos fósseis em vários setores, como polímeros, combustíveis, tintas de impressão, lubrificantes, entre outros (RAMALHO e SUAREZ, 2013).

De acordo com Martins, Mello e Suarez (2013) o principal constituinte dos óleos e gorduras são moléculas conhecidas como acilgliceróis, que são ésteres do glicerol e ácidos graxos, iguais ou diferentes. Dependendo do número de ácidos graxos esterificados com o glicerol têm-se triacilglicerídeos, diacilglicerídeos ou monoacilglicerídeos. Além disso, os óleos e gorduras ainda possuem pequenas quantidades de ácidos graxos livres, geralmente decorrentes da hidrólise dos triglicerídeos, e de substâncias diversas como glicolipídios, esteróis, carotenoides e vitaminas.

Um aspecto importante a ser considerado na caracterização de óleos é o índice de saponificação, através dele é possível estimar o peso molecular da gordura, parâmetro que pode ser utilizado em cálculos de rendimento de reações (WUST, 2004).

#### 3.2 MATÉRIAS-PRIMAS

##### 3.2.1 Óleo de Girassol

O Girassol é uma planta originária das Américas, sendo utilizada como alimento, pelos índios americanos, em mistura com outros vegetais. A grande

importância da cultura do girassol no mundo deve-se à excelente qualidade do óleo comestível que se extrai de sua semente (BIODIESELBR, 2014).

O gênero ao qual pertence é considerado complexo, compreendendo 49 espécies e 19 subespécies, sendo 12 espécies anuais e 37 perenes. Poucas espécies ocorrem de maneira bastante rara, já outras são plantas comuns fazendo parte da vegetação natural e algumas são quase plantas daninhas, desenvolvendo-se em ambientes modificados pelo homem e muitas espécies foram domesticadas pelas civilizações ao longo do tempo (UNGARO, 2000 apud SILVA, 2012).

O girassol como oleaginosa tem se desenvolvido nas diversas regiões brasileiras, e devido às particularidades agrônômicas, ou seja, sua resistência a fatores abióticos, adaptação, ciclo reprodutivo, época de semeadura e a crescente demanda do setor industrial e comercial, a cultura do girassol tem se constituído em uma importante alternativa econômica em sucessão a outras culturas produtoras de grãos, uma vez que os atuais sistemas agrícolas, que utiliza rotação restrita de cultura, são caracterizados pelos altos custos de produção e problemas fitossanitários (SILVA, 2005).

De acordo com a EMBRAPA (2014), o óleo de girassol destaca-se por suas excelentes características nutricionais e funcionais à dieta humana. Possui alta relação de ácidos graxos poli-insaturados/saturados (65%/11% em média), sendo que o teor de poli-insaturados é constituído, em sua quase totalidade, pelo ácido linoleico. Como pode ser visto na tabela 1 abaixo (WUST, 2004):

**Tabela 1 – Composição Típica do óleo de girassol em (%)**

<b>Ácido graxo</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Girassol SO</b>
Ácido Láurico	C12	< 0,4
Ácido Mirístico	C14	< 0,5
Ácido Palmítico	C16	3 – 10
Ácido Palmitoleico	C16:1	-
Ácido Esteárico	C18	1 – 10
Ácido Oleico	C18:1c	24 – 42
Ácido Linoleico	C18:2c	34 – 62
Ácido Linolênico	C18:3c	< 2
Ácido Araquídico	C20	< 1
Ácido Gadoleico	C20:1	< 0,5
Ácido Behênico	C22	< 0,5
Ácido Erúcico	C22:1	-
Ácido Lignocérico	C24	< 0,5

Óleo de Girassol SO – óleo de girassol normal com elevado teor de ácido linoleico

### 3.2.2 Etanol Anidro

Os álcoois são compostos orgânicos que apresentam o grupo hidroxila (-OH) ligado a carbono saturado (CERQUEIRA, 2009 apud PEREIRA, 2010).

O etanol ou álcool etílico constitui-se em um líquido incolor, de cheiro característico, massa molecular 46,07u e pode ser obtido pela fermentação de carboidratos de uma grande variedade de fontes. A obtenção industrial de etanol se dá pela síntese a partir do etileno, como subproduto de determinados processos, ou por fermentação do açúcar, amido ou celulose (RODRIGUES, 2007).

O etanol apresenta como desvantagem possuir uma cadeia mais longa que o metanol, tornando os ésteres etílicos produzidos mais miscíveis na glicerina, prejudicando a separação de fases. Entretanto, por possuírem um carbono a mais na molécula, os ésteres etílicos elevariam o número de cetano otimizando a combustão nos motores a diesel. As grandes vantagens do etanol no Brasil são, além de ser menos tóxico que o metanol, o de ser um combustível renovável produzido a preços competitivos (SILVA, 2005).

Do ponto de vista econômico, o etanol se sobressai frente ao metanol. Por ser de origem renovável e obtido, principalmente da cana-de-açúcar, sua produção



pode gerar empregos no campo e ganhos no mercado de carbono (MARCINIUK, 2007).

### 3.2.3 Catalisadores

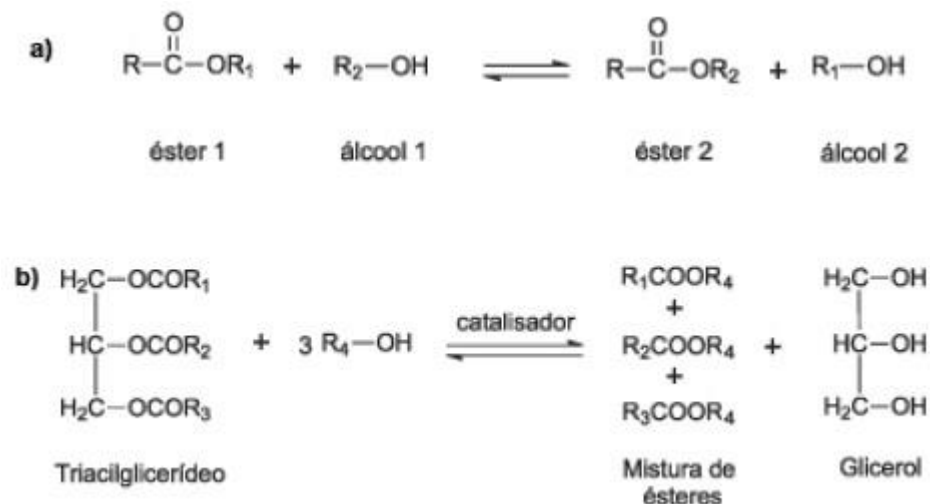
Os catalisadores utilizados podem ser em meios ácidos ou básicos. Atualmente, a catálise utilizando catalisador homogêneo é a rota tecnológica predominante para a produção do biodiesel. A catálise em meio alcalino é o processo mais comumente empregado, devido a sua maior rapidez, simplicidade e eficiência (DANTAS et al., 2007).

Os álcalis utilizados como catalisadores na transesterificação incluem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonatos, metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio. Os catalisadores hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido potássio (KOH) são os mais empregados por apresentarem vantagens econômicas. Catalisadores básicos apresentam problemas quando a umidade e o teor de ácidos graxos livres são acima de 1 e 0,5%, respectivamente. Alta umidade além de induzir água no meio reacional, provocando a reação de saponificação, que consome o catalisador, reduz sua eficiência, aumenta a viscosidade, favorece a formação de géis e dificulta a separação do glicerol. Quando o teor de ácidos graxos é superior a 0,5%, é necessário um aumento na quantidade de catalisador para compensar a formação de sabões (MA e HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001; ZAPPI et al., 2003 apud SILVA, 2005).

## 3.3 BIODIESEL

De acordo com a resolução da ANP N° 14, DE 11.5.2012 o biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012 da Resolução ANP N° 14, de 11/5/2012.

O biodiesel é obtido através de vários processos, um deles é a transesterificação onde a glicerina é separada da gordura ou do óleo vegetal. O processo gera dois produtos, ésteres (o nome químico do biodiesel) e glicerina (produto valorizado no mercado de sabões e na indústria farmacêutica) (BIODIESELBR, 2014). Como pode ser visto na Figura 2.



**Figura 1** - Reação de transesterificação. A, Equação geral para uma reação de transesterificação. B, Equação geral da transesterificação de um triglicerídeo

Fonte: TEIXEIRA, 2010.

Excessos de 100 a 300 % de álcool são normalmente utilizados para garantir uma conversão máxima do triglicerídeo. Além disso, a reação é lenta e requer o uso de catalisadores (ROCKEMBACH et al., 2014).

O biodiesel emite menos poluentes que o diesel por ser um biodegradável praticamente livre de enxofre, aromáticos e por não ser tóxico (BIODIESELBR, 2014).

A mistura entre o diesel e o biodiesel é representada pela letra B mais o número da quantidade de biodiesel em porcentagem na mistura. No Brasil, atualmente é obrigatório a adição de 5% de biodiesel ao diesel, ou seja, é usado o B5, o que significa um mercado de aproximadamente 2,4 milhões de litros por ano (BIODIESELBR, 2014).

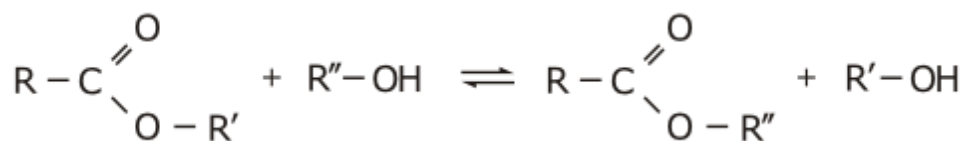
De acordo com Neto, Rossi, Zagonel e Ramos (2000), o biodiesel pode ser caracterizado por ausência de enxofre e aromáticos, número de cetano elevado, teor

de oxigênio próximo a 11%, elevada viscosidade e maior ponto de fulgor quando comparado ao diesel convencional, direcionado a mercado específico, especialmente voltado a atividades agrícolas, e no caso do biodiesel proveniente de óleos e gorduras já utilizadas, este combustível apresenta ainda vantagens ambientais.

### 3.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Como descrito por Knothe (c2006, p. 29), quatro métodos têm sido usados para reduzir a alta viscosidade de óleos vegetais para seu uso em motores diesel sem problemas operacionais, sendo estes: uso de misturas binárias com petrodiesel, pirólise, microemulsificação (ou mistura co-solvente) e transesterificação, sendo esta última o método mais comum.

A reação de transesterificação também pode ser chamada de alcoólise e é caracterizada por uma reação onde um triacilglicerídeo (matéria-prima) reage com um álcool (preferencialmente de cadeia curta), na presença de um catalisador ácido ou básico, produzindo ésteres alquílicos e glicerol. Estes produtos devem ser formados a partir da quebra de moléculas dos triacilglicerídeos (ALVES, 2012). Como pode ser visto na Figura 3 abaixo.



**Figura 2** - Reação geral de transesterificação  
**Fonte:** MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO; 2013.

O mecanismo da reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis, nas quais são formados os ésteres desejados (biodiesel), e diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários. Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do álcool para cada mol de triacilglicerídeo, a reversibilidade das reações envolvidas faz com que seja

necessário o emprego de um excesso de álcool no meio de reação para promover um aumento no rendimento a ésteres. (MENEGETTI, MENEGETTI e BRITO, 2013)

A concentração final dos vários tipos de glicerídeos e a concentração máxima de di- e monoacilgliceróis podem atingir durante o processo pode variar consideravelmente de reação para reação, dependendo das condições em que ela é realizada (KNOTHE et al., 2006, p. 31).

A transesterificação pode ser realizada por catálise ácida ou básica, no entanto catalisadores em meios homogêneos alcalinos proporcionam processos muito mais rápidos que os catalisadores homogêneos ácidos. Além do tipo de catalisador, outros parâmetros de reação que têm sido investigados na transesterificação alcalina incluem: a razão molar entre o álcool e o óleo vegetal, a temperatura, o tempo de reação, o grau de refino do óleo vegetal empregado e o efeito da presença de umidade e ácidos graxos livres (KNOTHE et al., 2006, p.32).

Apesar da reação de transesterificação ser reversível, na produção do biodiesel essa reação reversa não ocorre porque o glicerol formado não é miscível, ocorrendo no sistema uma separação em duas fases (KNOTHE et al., 2006, p. 34).

Após a reação de transesterificação ocorre a separação das fases por decantação ou centrifugação, onde a glicerina se comporta como a fase mais densa enquanto a mistura de ésteres é mais leve, o álcool em excesso pode ser recuperado nas duas fases, a glicerina obtida do processo pode ser comercializada e os ésteres passam para etapa de purificação, na qual envolve a lavagem e secagem dos mesmos, resultando no biodiesel (CHRISTOFF, 2006).

### 3.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A radiação na faixa entre aproximadamente  $10.000\text{ cm}^{-1}$  e  $100\text{ cm}^{-1}$  converte-se, quando absorvida por uma molécula orgânica, em energia de vibração molecular. O processo é quantizado, porque o espectro vibracional aparece como uma série de

bandas em vez de linhas, pois cada mudança de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As bandas mais utilizadas ocorrem entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007).

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é,  $A = \log_{10} (1/T)$  (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007).

Cada tipo de ligação tem sua própria frequência natural de vibração, o espectro infravermelho pode servir para moléculas da mesma forma que impressões digitais servem para seres humanos. Sendo assim, quando se comparam os espectros infravermelhos de duas substâncias que se acredita serem idênticas, pode-se descobrir se elas são idênticas. Se os espectros infravermelhos coincidirem pico a pico, na maioria das vezes as duas substâncias serão idênticas (PAVIA, 2010).

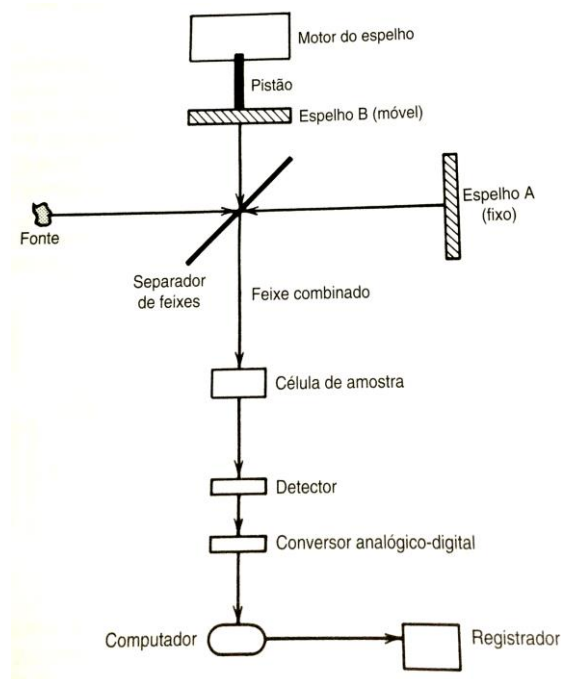
Dois tipos de espectrômetros de infravermelho são bastante usados: instrumentos dispersivos e de transformada de Fourier (FT). Apesar dos dois produzirem espectros praticamente idênticos, espectrômetros de infravermelho FT produzem o espectro muito mais rapidamente e têm maior sensibilidade (PAVIA, 2010).

### 3.5.1 Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectrômetros de FT-IR utilizam o interferômetro de Michelson. O sinal é um interferograma, que é a variação da amplitude da luz absorvida ou transmitida em função da varredura do espelho móvel (FORATO, 2010).

O interferômetro de Michelson (Figura 4) é um arranjo que permite dividir um feixe de radiação, em dois e, então, recombiná-los de forma que as variações de intensidade do feixe de saída podem ser medidas por um detector como função da diferença de trajeto entre os dois feixes. O modelo consiste de dois espelhos planos perpendiculares, sendo um fixo, e outro movido a velocidade constante. Entre os dois espelhos há um divisor de feixe, onde a radiação da fonte externa pode ser parcialmente refletida no espelho fixo e parcialmente transmitida ao espelho móvel.

Os feixes então retornam ao divisor de feixe, passam pela amostra e finalmente chegam ao detector. O interferograma resultante é digitalizado e transferido para um microcomputador. Com a transformada de Fourier desse sinal obtém-se o espectro de IR, em absorvância/transmitância por número de ondas, similar aos obtidos em aparelhos dispersivos (FORATO, 2010).



**Figura 3 - Esquema de um espectrômetro de FT-IR**  
Fonte: SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL COMERCIAL

Para o óleo de girassol utilizado, da marca Liza, antes das reações de transesterificação, foram realizadas algumas análises físico-químicas para sabermos em que condições o óleo se encontra e para calcular a quantidade de reagentes necessários. As análises feitas foram: índice de acidez, índice de saponificação, teor de umidade e voláteis, e densidade relativa a 25 °C com o auxílio de um picnômetro de 50 mL, todos de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz de análise de alimentos.

#### 4.1.1 Índice de Acidez

Pesou-se 2 g da amostra em frasco Erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra. Adicionaram-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> até o aparecimento da coloração rósea, a qual deverá persistir por 30 segundos.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{vxf \times 5,61}{P}$$

v = n° de mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> gasto na titulação

f = fator da solução de hidróxido de sódio

P = n° de g da amostra

De acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz é possível converter a porcentagem de índice de acidez para porcentagem de AGL presentes no óleo de girassol comercial, através da seguinte fórmula:

$$\text{Índice de acidez} = 1,99 \times \% \text{ AGL}$$

#### 4.1.2 Índice de Saponificação

Pesou-se 5 g da amostra e adicionou-se 50 mL da solução alcoólica de KOH. Preparou-se o branco e procedeu-se ao andamento analítico, simultaneamente com a amostra. Conectou-se o condensador e deixou-se ferver suavemente até a completa saponificação da amostra, aproximadamente uma hora. Após o resfriamento do frasco, lavou-se a parte interna do condensador com um pouco de água. Desconectou-se do condensador, adicionou-se 1 mL do indicador e titulou-se com a solução de ácido clorídrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> até o desaparecimento da cor rósea.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{28,05 \times f \times (B - A)}{P}$$

A = volume gasto na titulação da amostra

B = volume gasto na titulação do branco

f = fator da solução de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>

P = nº de g da amostra

#### 4.1.3 Teor de Umidade e Voláteis

Pesou-se a placa de petri tarada, adicionou-se aproximadamente 2g da amostra. Deixou-se a placa de petri com a amostra na estufa a 103 °C por 24 horas. Pesou-se a placa de petri após total resfriamento no dessecador.

$$\text{Teor de umidade e voláteis} = \frac{100 \times (B - A)}{P}$$

A = Placa de petri tarada (g)

B = Placa de petri após resfriamento (g)

P = Peso da amostra (g)



#### 4.1.4 Densidade Relativa a 25 °C com o Auxílio de um Picnômetro

Encheu-se o recipiente do picnômetro, adicionando a amostra cuidadosamente pelas paredes para prevenir a formação de bolhas de ar. Tampou-se e colocou-se em banho-maria na temperatura de 25 °C. Conservou-se o conjunto imerso na água e esperou-se atingir a temperatura desejada por 30 minutos. Removeu-se com cuidado o óleo escorrido pela lateral do recipiente. Retirou-se do banho e secou-se, evitando o manuseio excessivo. Pesou-se e calculou-se a densidade.

$$\text{Densidade relativa (25}^{\circ}\text{C)} = \frac{(A - B)}{C}$$

A = massa do recipiente contendo óleo

B = massa do recipiente vazio

C = massa da água à temperatura de 25 °C

#### 4.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A fim de verificar melhores condições na transesterificação e melhor conversão em sua produção, foi elaborado um planejamento fatorial  $2^3$  para estudar as seguintes variáveis: catalisadores (NaOH e KOH); tempo de reação (30 e 45 min) e porcentagem em massa de catalisador (m/m) (1% e 2%). Resultando em 8 experimentos que foram realizados em duplicatas, como mostra a Tabela 2 e 3.

**Tabela 2 - Estudo das variáveis do planejamento fatorial**

Variável	(-)	(+)
Quantidade de catalisador	1%	2%
Tempo de reação	30	45
Catalisador	NaOH	KOH

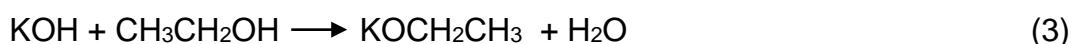
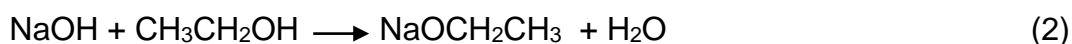
**Tabela 3 - Estudo dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>**

Ensaio	Concentração do		
	Catalisador	Tempo de Reação	Catalisador
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Para calcular a massa molar do óleo e o valor de etanol a ser utilizado, usou-se o índice de saponificação. Com a reação de saponificação sabe-se que 1 mol do triglicerídeo reage com 3 mols do hidróxido de sódio (168 g), com o índice de saponificação de 186,13 mgKOH/g então o óleo de girassol tem 902,595 g de peso molar.

O cálculo do volume de etanol a ser utilizado é parecido com o da massa molar. Pois 1 mol de triglicerídeo (902,595 g) reage com 3 mols de álcool (138 g), sendo a densidade do álcool igual a 0,8, esta massa é equivalente a 172,4 mL, como foi utilizado 100 g do óleo, então a razão será de 902,595 g do óleo para 172,5 g de álcool é equivalente a 100 g do óleo para 19,11 mL de etanol. Como a reação de transesterificação acontece de forma mais rápida com excesso do álcool, então a razão molar álcool:óleo utilizada foi de 9:1.

Após determinada a quantidade de reagentes a utilizar, iniciou-se a reação de transesterificação. Nesta, adicionou-se em um erlenmeyer o catalisador (1% ou 2%) em 60 mL etanol para total dissolução do mesmo, sendo esta mistura catalítica os seguintes etóxidos, que são formados conforme as reações abaixo:



No qual adicionou-se o 100 g do óleo de girassol em agitação constante, e aguardou-se o tempo de reação determinado no planejamento, neste caso 30 ou 45 minutos. A temperatura de todo processo foi a ambiente e constante.

### 4.3 SEPARAÇÃO DO ÉSTER ETÍLICO

Posterior à reação, a mistura foi transferida para o funil de decantação, onde nesta etapa houve a separação das fases ésteres/glicerina. O tempo de decantação de 24 horas foi necessário para que a separação ocorra deixando o éster o mais livre possível de resíduos de água e glicerina.

Após a etapa de decantação, procedeu-se com a de lavagem dos ésteres com uma solução salina concentrada, com a finalidade de facilitar a separação total do éster etílico da fração água/álcool/glicerol.

### 4.4 SECAGEM DO ÉSTER ETÍLICO

Após a separação, o biodiesel passou por um processo de secagem onde vestígios de álcool e água foram retirados. A secagem foi realizada em uma estufa a aproximadamente 103 °C por um dia e resfriada em dessecador, resultando, por fim, o éster etílico.

### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÉSTER ETÍLICO

Para avaliar a qualidade do éster etílico obtido, algumas propriedades físico-químicas foram analisadas como: teor de umidade e voláteis, índice de acidez, teor de AGL e densidade a 25°C.

### 4.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Foram realizadas análises de IR para os ésteres etílicos. Os espectros na região do infravermelho foram registrados entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  em um espectrômetro FT-IR Spectrometer Frontier (PerkinElmer) acoplado do Universal

ATR Sampling Accessory (PerkinElmer). A resolução utilizada foi de  $2\text{ cm}^{-1}$  e os espectros foram obtidos com 32 varreduras.

As amostras foram dispostas no equipamento sem que fosse necessário nenhum procedimento, apenas pipetou-se uma gota em cima do diamante presente no aparelho.

## 5 RESULTADOS

Após a verificação das características físico-químicas do óleo de girassol, o mesmo foi submetido à reação de transesterificação em meio básico para obtenção do éster etílico. Este foi submetido às análises índice de acidez, densidade, teor de umidade e análise molecular no espectrômetro de infravermelho.

### 5.1 CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DE GIRASSOL COMERCIAL

Para melhor conversão na reação de transesterificação é necessário um controle de qualidade das matérias primas utilizadas antes de iniciar a reação. O óleo deve apresentar índice de acidez inferior a 2,0 mg KOH.g<sup>-1</sup> óleo, já que um excesso de ácidos graxos livres pode levar a reações de saponificação. O teor de umidade deve está abaixo de 0,5%, pois a umidade também interfere na produção do biodiesel, pois a água torna a reação reversível para a produção de triglicerídeo e não éster etílico (TAVARES, 2009).

Conforme os resultados apresentados na Tabela 4, o índice acidez e o teor de umidade no óleo ficaram dentro dos limites aceitáveis para produção de biodiesel, desta forma, não houve a necessidade de tratamento prévio do óleo, como acontece em alguns óleos utilizados na produção de biodiesel.

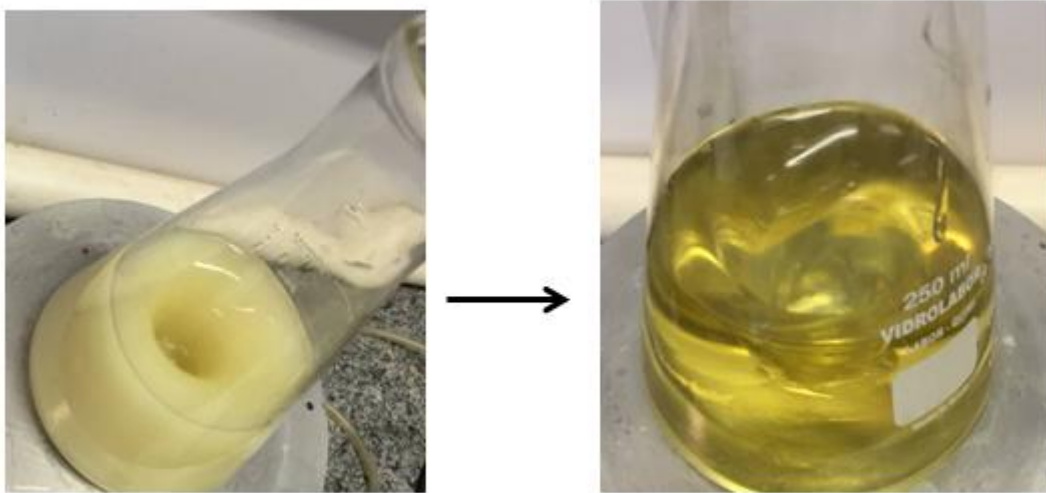
**Tabela 4 - Características físico-químicas do óleo**

<b>Características</b>	
Índice de Acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )	1,685 ± 0,247
Ácidos Graxos Livres (%)	0,877 ± 0,040
Índice de Saponificação (mg KOH g <sup>-1</sup> )	186,13 ± 16,71
Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	902,595
Teor de Umidade (%)	0,099
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	916

### 5.2 PRODUÇÃO DO ÉSTER ETÍLICO

Para a produção do biodiesel optou-se usar o etanol devido sua baixa nocividade ao meio ambiente por apresentar baixa toxicidade, além de que ele pode ser produzido por uma fonte renovável. Desta forma o etanol encontra-se com a menor concentração de água possível, pois, caso contrário dificultaria a separação da glicerina.

Após a adição do óleo ao catalisador, já dissolvido no etanol, pode-se observar a mudança de cor na solução em agitação para um tom mais transparente e mais escuro que o óleo, a reação de transesterificação aconteceu à temperatura ambiente, como pode ser visto da figura 4.



**Figura 4 - Mudança na coloração do óleo após reação de transesterificação**

A reação de transesterificação com NaOH 2% como catalisador saponificou, pelo alto teor de catalisador.

O glicerol bruto obtido neste processo não foi caracterizado. Devido às dificuldades de purificação, a glicerina foi descartada. A separação da glicerina com o éster etílico pode ser observada na figura 5.

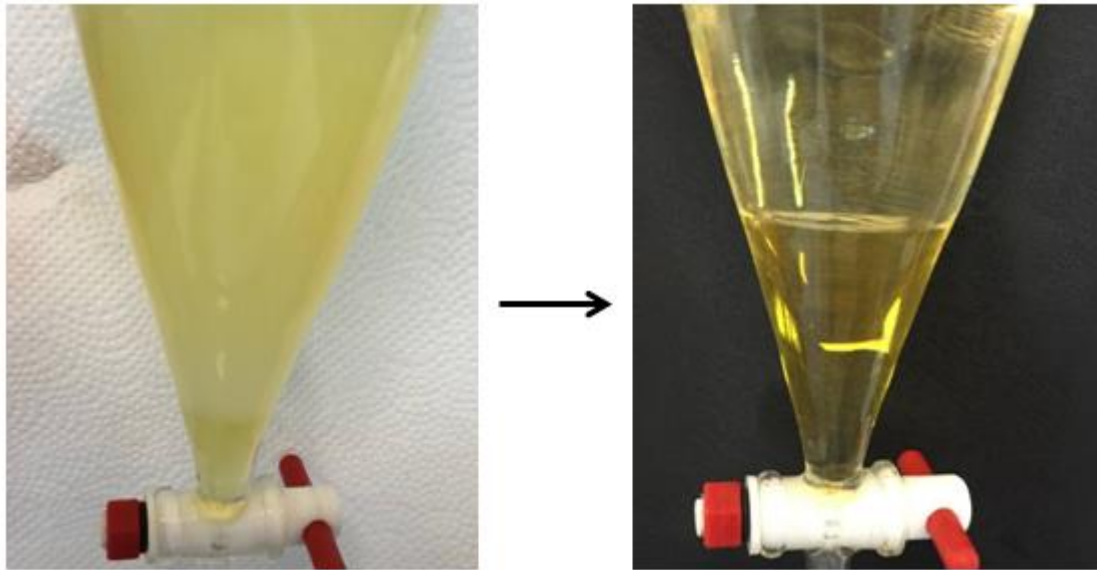


Figura 5 - Éster etílico antes e após separação com a glicerina em funil de separação

### 5.3 ÁCIDOS GRAXOS LIVRES E ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez e AGL determinados para todos os ensaios encontram-se na Tabela 5. Observa-se que todos os valores obtidos encontram-se menores que o do óleo de girassol para os ésteres produzidos com 1% de catalisador.

**Tabela 5 - Índice de acidez (IA) e Ácidos Graxos Livres (AGL) determinados para o éster etílico**

Amostra	IA (%)	AGL (%)
NaOH 1% 30min	1,1129	0,559
NaOH 1% 45min	1,1108	0,558
KOH 1% 30min	0,839	0,421
KOH 1% 45min	1,381	0,694
KOH 2% 30min	2,49	1,251
KOH 2% 45min	2,445	1,229
<b>Óleo de girassol</b>	<b>1,685 ± 0,247</b>	<b>0,877 ± 0,040</b>

Na resolução nº 42 de 19 de março de 2008 da agência nacional do petróleo (ANP) o índice de acidez aceitável para o biodiesel tem limite de 0,50%. Percebe-se que todas as amostras ficaram fora deste parâmetro, com valores acima do limite imposto pela norma.

#### 5.4 TEOR DE UMIDADE E VOLÁTEIS

Conforme a resolução nº 42 de 19 de março de 2008 da agência nacional do petróleo (ANP) o teor de umidade máxima para o biodiesel é de 0,05%. De acordo com os resultados obtidos é possível verificar que todas as amostras continham teor de umidade e voláteis muito superior ao permitido pela norma, o que demonstra que o processo de lavagem ou secagem utilizado foi pouco eficiente, mas pode ser corrigido, acrescentando mais uma etapa no processo de lavagem ou apenas alterando o tempo ou temperatura de secagem, ou também com a utilização da rotoevaporação. O teor de umidade e voláteis determinados para todas as amostras de éster etílico do óleo de girassol estão mostrados na Tabela 6.

**Tabela 6 - Umidade e voláteis do éster etílico**

<b>Amostra</b>	<b>Umidade e Voláteis (%)</b>
NaOH 1% 30min	21,53
NaOH 1% 45min	37,34
KOH 1% 30min	10,88
KOH 1% 45min	10,36
KOH 2% 30min	8,28
KOH 2% 45min	32,16
<b>Óleo de girassol</b>	<b>0,099</b>

#### 5.5 DENSIDADE

Um dos objetivos da reação de transesterificação é diminuir a densidade do óleo, pois um éster maior é transformado em um éster de menor massa molecular (FERNANDES, 2011). A densidade dos ésteres etílicos produzidos apresenta-se menor que a do óleo de girassol utilizado na produção, que foi de 916 kg/m<sup>3</sup>.

De acordo com a resolução nº 42 de 19 de março de 2008 da agência nacional do petróleo (ANP) a densidade aceitável para o biodiesel deve estar entre



850 e 900 kg/m<sup>3</sup>. Todas as amostras tiveram a densidade dentro do exigido pela norma mesmo com maior teor de umidade, como pode ser visto na Tabela 7.

**Tabela 7 - Densidade do éster etílico**

<b>Amostra</b>	<b>Densidade (kg/m<sup>3</sup>)</b>
NaOH 1% 30min	871
NaOH 1% 45min	872,2
KOH 1% 30min	876
KOH 1% 45min	883
KOH 2% 30min	884
KOH 2% 45min	887,9
<b>Óleo de Girassol</b>	<b>916</b>

## 5.6 CONVERSÃO

A conversão mássica, que foi calculada baseada na estequiometria da reação e nos resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8 e 9. O objetivo é obter o maior valor possível, pois este significa um melhor aproveitamento da matéria-prima. Outro objetivo é verificar a influência que o catalisador, quantidade de catalisador e o tempo de reação têm sobre quantidade de éster etílico produzido.

### 5.6.1 NaOH

**Tabela 8 - Tabela de conversão dos ésteres etílicos com NaOH como catalisador**

<b>Ensaio</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Teor de catalisador (%)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Teor de catalisador (%)</b>	<b>Conversão (%)</b>
1.1	- 1	- 1	30	1	94,76
1.2	-1	- 1	30	1	67,16
2.1	+ 1	- 1	45	1	89,77
2.2	+ 1	- 1	45	1	101,10
3.1	- 1	+ 1	30	2	0
3.2	- 1	+ 1	30	2	0
4.1	+ 1	+ 1	45	2	0
4.2	+ 1	+ 1	45	2	0

Observa-se que a maior conversão obtida foi a de 101,1% correspondente a amostra com 1% de NaOH com tempo de reação de 45 minutos.

As reações com 2% de catalisador não obtiveram rendimento, com isto, pode-se concluir que o teor de catalisador influencia no rendimento de forma negativa, ou seja, quanto mais catalisador menor o rendimento, como mostrado no gráfico de Pareto na Figura 6. Outra conclusão do gráfico de Pareto é que o tempo e a interação dos dois fatores não influenciam na melhora da conversão do processo de transesterificação, por apresentar um baixo valor do limiar da probabilidade (linha vermelha). O cálculo dos efeitos principais e de interação, considerando o intervalo de confiança de 95%, foi realizado com o auxílio do programa STATISTICA 8.0 (StatSoft South America).

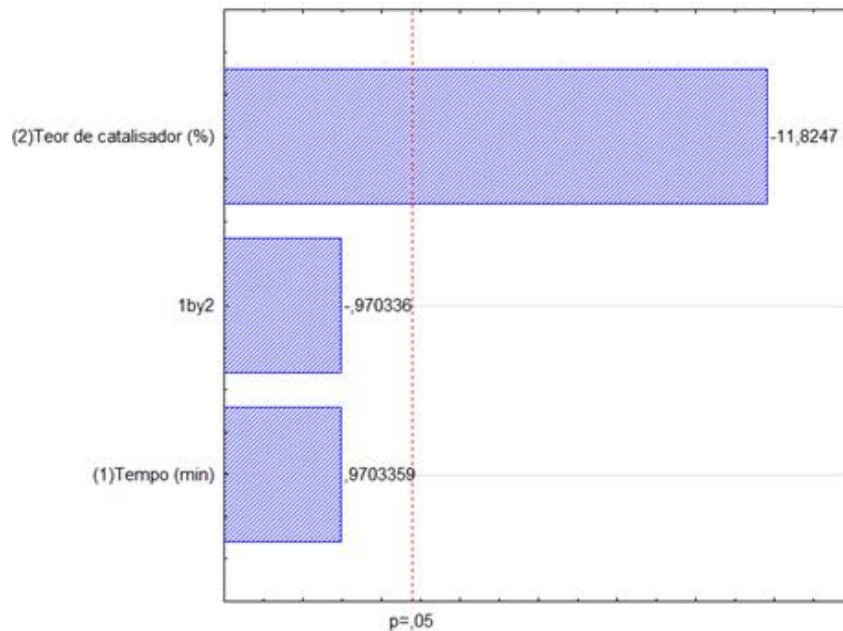
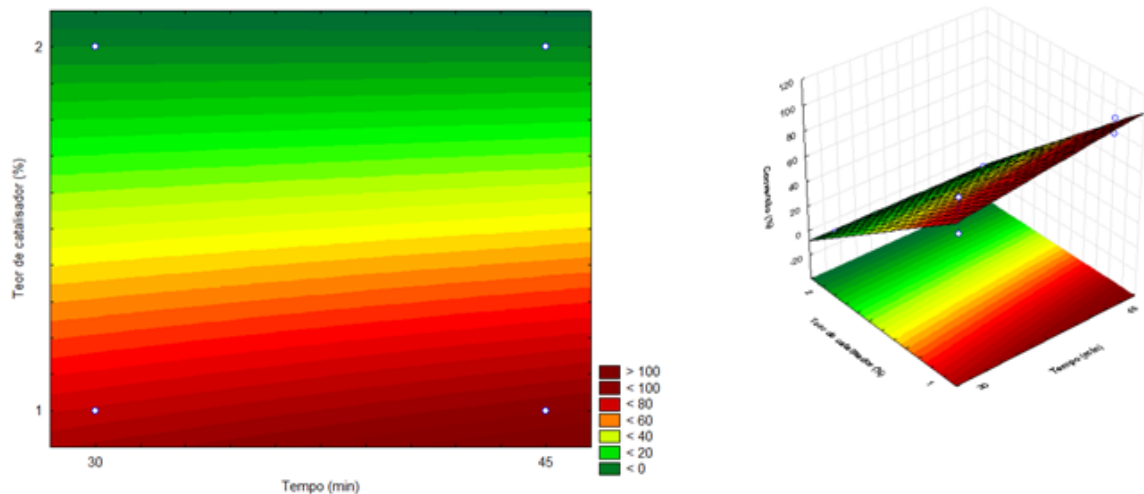


Figura 6 - Gráfico de Pareto



**Figura 7** - Superfície de resposta da conversão da transesterificação etílica do óleo de girassol

A Figura 7 apresenta uma superfície de resposta plotada em função das variáveis significativas. Observa-se que a superfície de resposta (conversão) apresenta uma inclinação em direção ao seu ponto máximo.

A diminuição no rendimento pela adição de maior quantidade de catalisador é provocada por reações de saponificação que é favorecida por quantidades elevadas de catalisador alcalino. Moura (2010) afirma que concentrações maiores que 1,0% favorecem a formação de emulsões e dificultam o processo de separação dos ésteres o que provoca, como foi referido, uma redução no rendimento do produto final.

A área em vermelho do gráfico de superfície de resposta demarca a parte com maior conversão, logo a parte verde a com menor conversão, ou neste caso, conversão nenhuma.

Bevilaqua, Pighinelli e Park estudaram a influência da temperatura na transesterificação metanólica do óleo de girassol e sua conversão com as mesmas análises estatísticas. Assim, concretiza-se que a temperatura é inversamente proporcional na conversão, embora a influência térmica não tenha sido parâmetro neste trabalho, estima-se que os resultados, tanto na conversão, quanto nas análises físico-químicas, seriam fatores que influenciariam nos resultados.

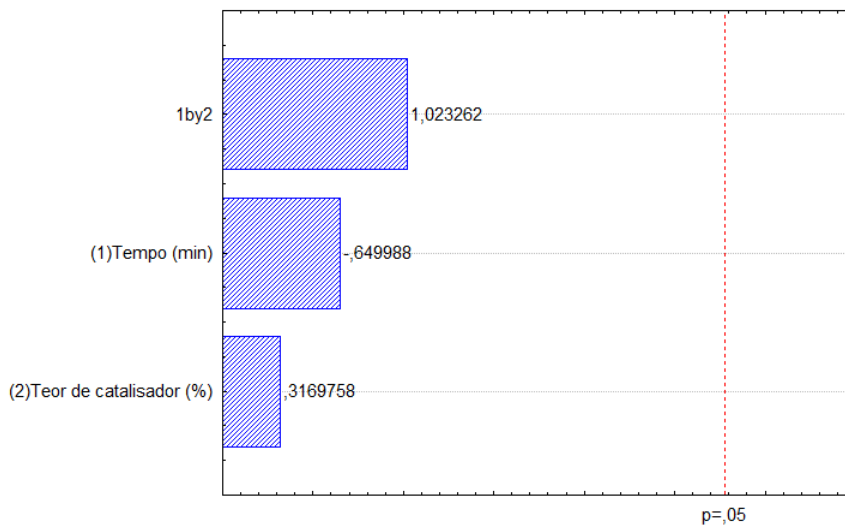
## 5.6.2. KOH

**Tabela 9 - Tabela de conversão dos ésteres etílicos com KOH como catalisador**

Ensaio	Tempo (min)	Teor de catalisador (%)	Tempo (min)	Teor de catalisador (%)	Conversão (%)
5.1	- 1	- 1	30	1	88,04
5.2	-1	- 1	30	1	88,79
6.1	+ 1	- 1	45	1	63,37
6.2	+ 1	- 1	45	1	88,94
7.1	- 1	+ 1	30	2	87,90
7.2	- 1	+ 1	30	2	78,58
8.1	+ 1	+ 1	45	2	91,40
8.2	+ 1	+ 1	45	2	80,55

Para o KOH, a maior conversão foi de 91,40% para a amostra com 2% do catalisador e 45 minutos de reação.

O gráfico de pareto para o KOH (Figura 8) demonstra como nenhuma das variáveis teve influência significativa na reação de transesterificação, considerando o intervalo de confiança de 95%.

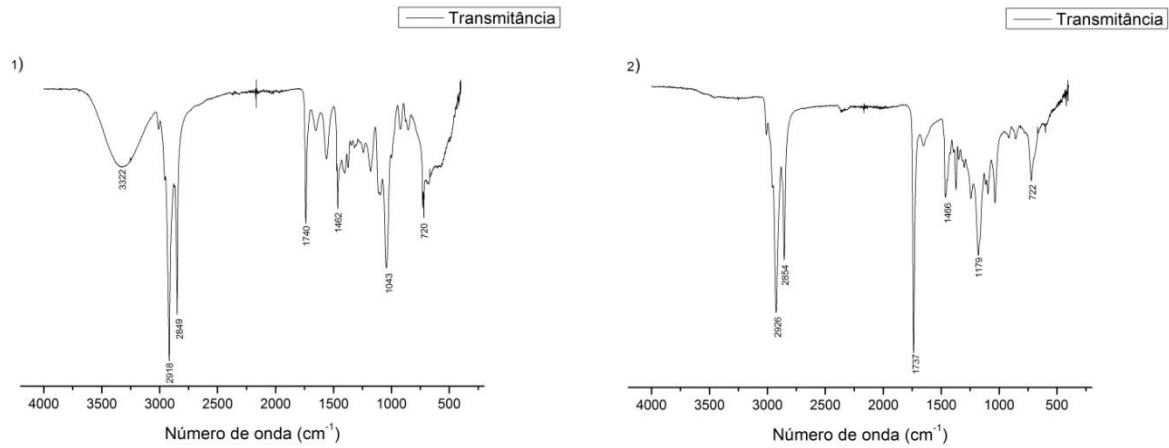


**Figura 8 - Gráfico de Pareto**

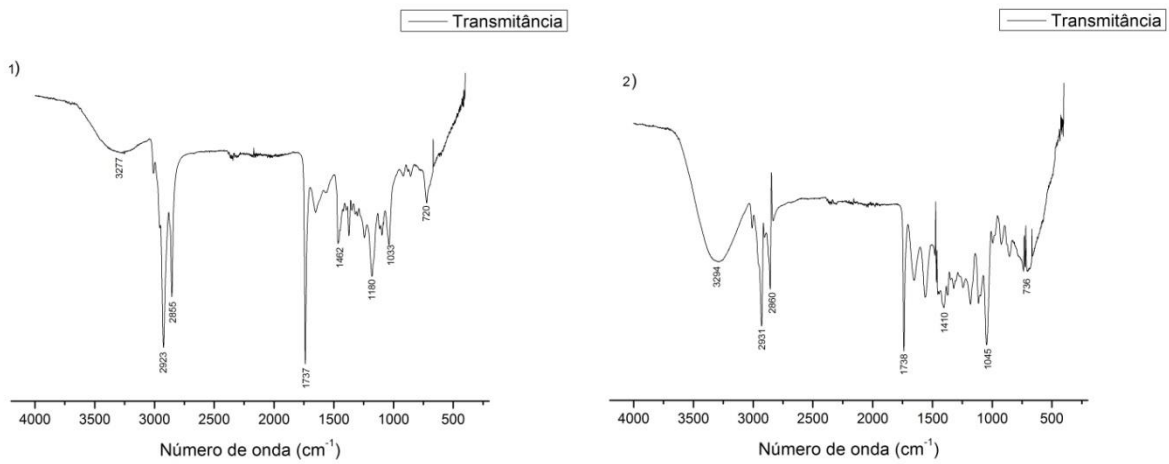
## 5.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As análises com espectroscopia no infravermelho foram realizadas com todos os ésteres etílicos obtidos para verificação de suas respectivas absorções e

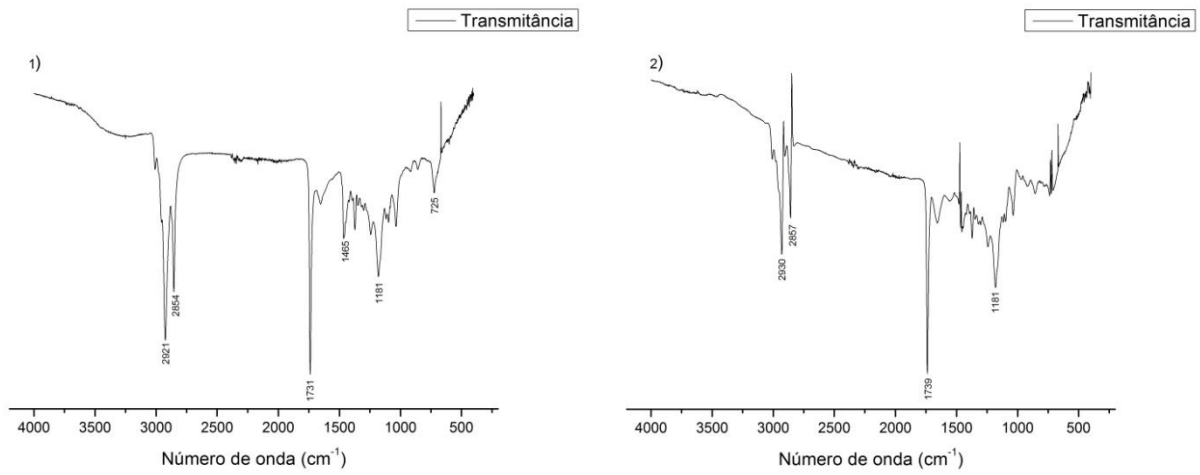
de suas comparações com as bandas características apresentadas por absorção de hidrocarbonetos presentes em ésteres, de acordo com a literatura.



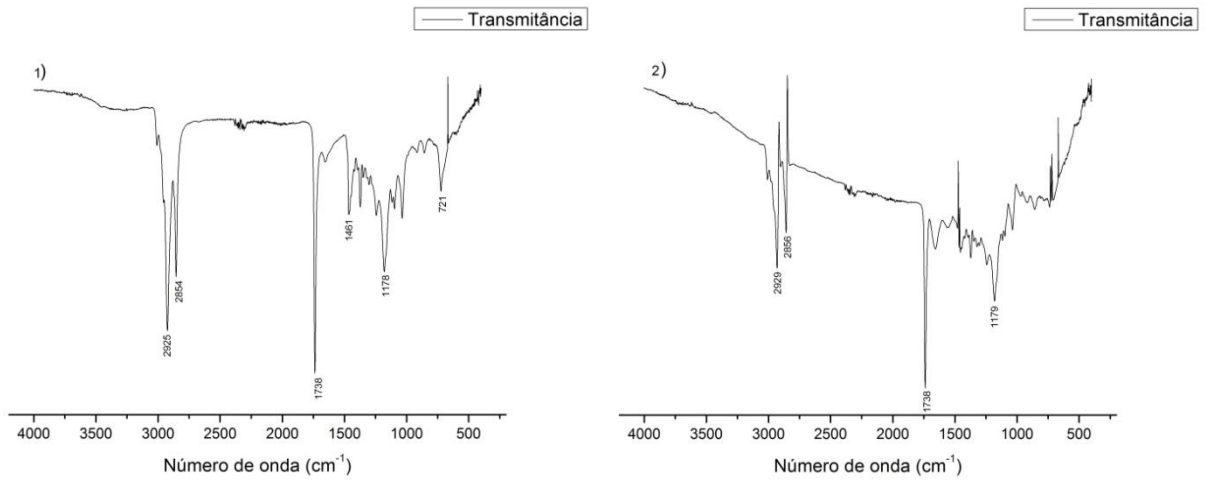
**Figura 9** - Espectro de infravermelho dos ésteres etílicos 1.1 (1) e 1.2 (2)



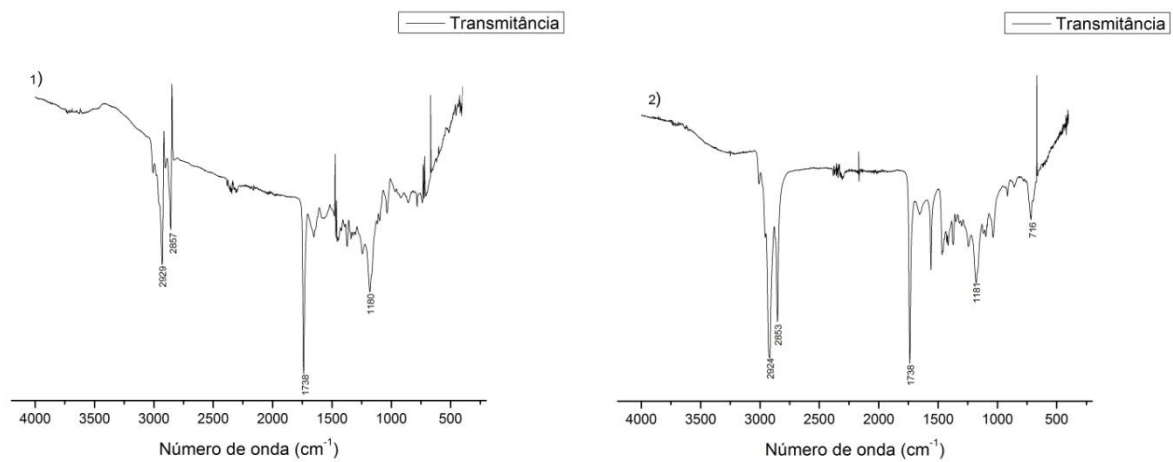
**Figura 10** - Espectro de infravermelho dos ésteres etílicos 2.1 (1) e 2.2 (2)



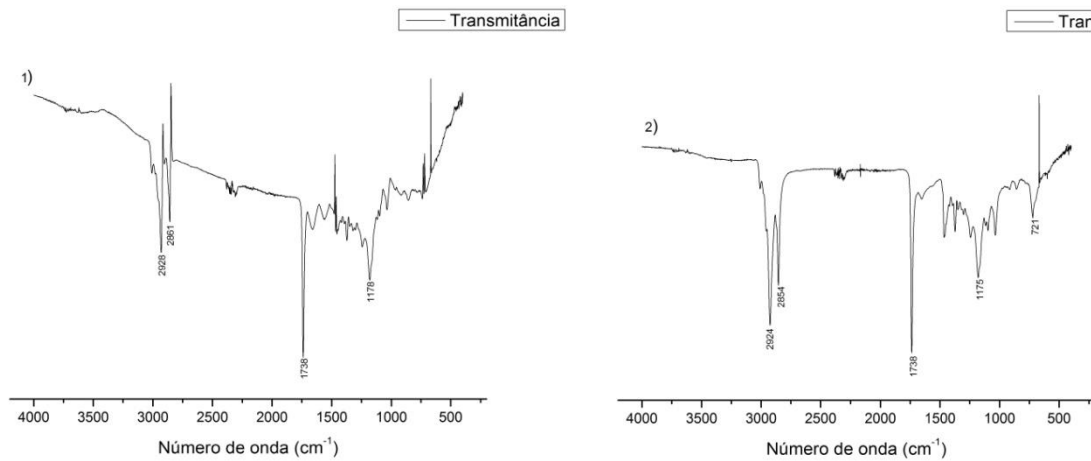
**Figura 11 - Espectro de infravermelho dos ésteres etílicos 5.1 (1) e 5.2 (2)**



**Figura 12 - Espectro de infravermelho dos ésteres etílicos 6.1 (1) e 6.2 (2)**



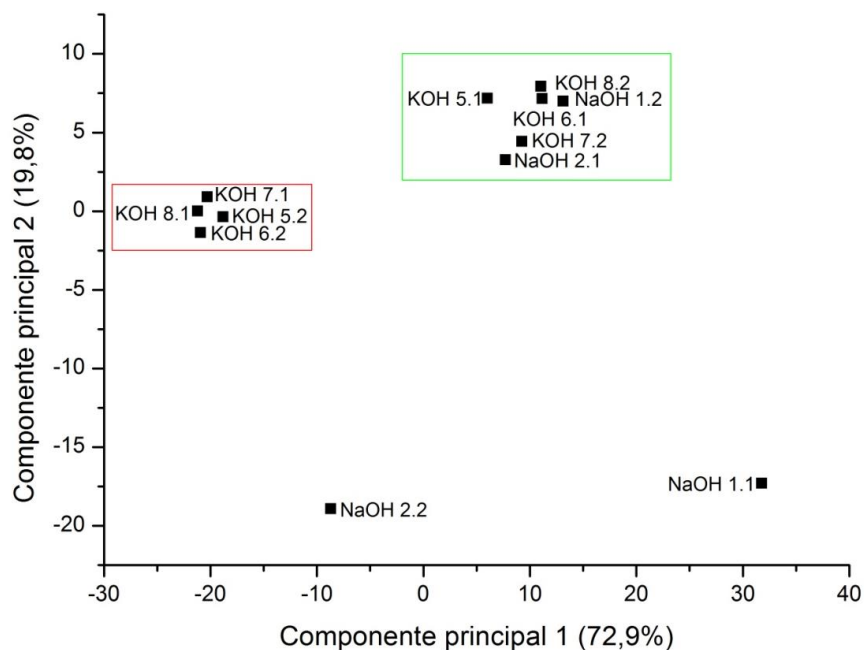
**Figura 13 - Espectro de infravermelho dos ésteres etílicos 7.1 (1) e 7.2 (2)**



**Figura 14** - Espectro de infravermelho dos ésteres etílicos 8.1 (1) e 8.2 (2)

Nos espectros (Figuras 9, 10, 11, 12, 13 e 14) verifica-se a presença de bandas de absorções médias nas deformações axiais de C-H, próximos a 3000 cm<sup>-1</sup>, entre a faixa de 1750 a 1735 cm<sup>-1</sup> a banda da carbonila, absorções próximas a 1171 cm<sup>-1</sup> referentes a C-O, região próxima a 1435 cm<sup>-1</sup> referente a geometria angular de C-H e região próxima a 723 cm<sup>-1</sup>, referente à deformação -CH<sub>2</sub>- assimétrico.

Em alguns espectros há a banda de -OH entre 3200 e 3400 cm<sup>-1</sup>, que são características do álcool e água.



**Figura 15** - Gráfico de PCA

De acordo com os espectros podemos observar semelhanças nas bandas de todos os ésteres etílicos do agrupamento vermelho no gráfico de PCA (Figura 15), e semelhanças entre os verdes. Os ésteres 2.2 e 1.1 apresentaram bandas diferentes de todos os outros, pois ambos apresentaram bandas do estiramento - OH, por isso ambos estão isolados no PCA.

O PCA foi feito no programa estatístico Pirouette 4.5 com processamento centrado na média utilizando a transformação SNV, as regiões  $4000 - 2987 \text{ cm}^{-1}$  e  $2747 - 1815 \text{ cm}^{-1}$  foram excluídas para melhor resolução do mesmo.



## 6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados, pode-se observar que é possível a transesterificação etílica do óleo de girassol com alto teor de conversão, porém algumas qualidades não estão dentro das normas da ANP, tais como índice de acidez e umidade.

Percebeu-se que o índice de acidez aumenta de acordo com o aumento da concentração de catalisador, com isso pode-se analisar que, para adequação do éster as normas da ANP, deve-se diminuir esta concentração.

A umidade acima da norma se dá por má secagem do éster etílico, ou pela temperatura da estufa não ser a ideal, ou por má lavagem. Com isso, prova-se haver resíduos, como pode ser visto no infravermelho 1.1 e 2.2.

De acordo com o gráfico de pareto, pode-se afirmar que quanto menor a quantidade de catalisador, mais favorável a reação para o NaOH, pois houve maior conversão. Já o fator tempo não influencia na conversão, tal como a interação entre as duas variáveis.

Para o KOH nenhuma das variáveis teve influência significativa.

Analisando os gráficos gerados pelo espectrômetro de infravermelho, observa-se que em todos há pontos referentes ao éster etílico, apenas os gráficos 1.1 e 2.2 têm bandas referentes ao álcool.

A temperatura poderia resultar em conversões maiores, pois existe muito álcool e água nas análises dos ésteres etílicos produzidos. Em temperaturas maiores, provavelmente teríamos mais esterificação e transesterificação, sobriariam menos ácidos livres. Já que com mais ácidos livres não se forma éster, podendo fazer ligações de hidrogênio com o álcool e a água, e reter mais umidade e álcool.

## 7 REFERÊNCIAS

ALVES, Carine T. **Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metílica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO<sub>2</sub> supercrítico**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Industrial). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

ANP – AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº14, 11.5.2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 2 jul. 2014.

BEVILAQUA, G. , PIGHINELLI, Anna L. M. T., PARK, Kil J. **Influência da temperatura na reação de transesterificação para produção de biodiesel em rota metílica**. Disponível em: <<http://www.prp.rei.unicamp.br/pibic/congressos/xvicongresso/paineis/005096.pdf>>. Acesso em: 2 de jun. 2015.

BIODIESELBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>> Acesso em: 23 jun. 2014.

CHRISTOFF, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial**. 2007, 83 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, Curitiba 2006.

DANTAS, M.B.; ALMEIDA, A.A F.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES JR., V. J.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, F. C.; SOLEDADE, L.E.B.; SOUZA, A. G.; **Characterization and kinetic compensation effect of corn biodiesel**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol 87(3), p. 847, 2007.

EMBRAPA SOJA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/>>. Acesso em: 23 jun. 2014.

FERRARI, Roseli A.; SOUZA, Waleska L. de. **Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes**. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 1, 106-111, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n1/v32n1a20.pdf>>. Acesso em: 1 jul. 2014.

FERNANDES, Wellington D. R. **Produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual**. 2011. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2011.

FORATO, Lucimara A. et al. **A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações**. Embrapa Instrumentação Agropecuária. São Carlos, SP. 2010. 14 p.

GAMA, Paola E.; GIL, Roseane A. da S. S.; LACHTER, Elizabeth R. **Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea.** Quim. Nova, Vol. 33, No. 9, 1859-1862, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n9/07.pdf>>. Acesso em: 1 jul. 2014.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.: **Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

KNOTHE, Gerhard; KRAHL, Jurgen.; GERPEN, Jon V.; RAMOS, Luiz P. **Manual do biodiesel.** São Paulo: Edgard Blucher, c2006.

LIMA, José R. de O., et al. **Biodiesel de babaçu (Orbignya sp.) obtido por via etanólica.** Quim. Nova, Vol. 30, No. 3, 600-603, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n3/18.pdf>>. Acesso em: 1 jul. 2014.

MARCINIUK, Letícia L. **Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais.** 2007. 105 f. Tese (Mestrado em Química) - Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MARTINS, G. B. C.; MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. **Processos Térmicos em Óleos e Gorduras.** Rev. Virtual Quim., Vol. 5, No. 1, 16-25, 2013. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/392/297>>. Acesso em: 3 jul. 2014.

MENEGHETTI, Simoni M. P.; MENEGHETTI, Mário R.; BRITO, Yariadner C. **A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel.** Rev. Virtual Quim., Vol. 5, No. 1, 63-73, 2013. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/389/296>>. Acesso em: 5 jul. 2014

MORAIS, Verônica S., et al. **Cor ASTM: Um método simples e rápido para determinar a qualidade do biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura.** Quim. Nova, Vol. 36, No. 4, 587-592, 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v36n4/v36n4a18.pdf>>. Acesso em: 1 jul 2014.

MOURA, Bruna S. **Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais para Produção de Biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica.** 2010. 166f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2010.

NETO, Pedro R. C.; ROSSI, Luciano F. S.; ZAGONEL, Giuliano F. e RAMOS, Luiz P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.** Quím. Nova, Vol. 23, No. 4, 531-537, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2654.pdf>>. Acesso em: 3 jul. 2014.

PAVIA, Donald L. **Introdução à espectroscopia.** São Paulo, SP: Cengage Learning, 2010. XVI, 700 p.

PEREIRA, Nilson R. **Estudos oleoquímicos e obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo do Dipteryx ala vog (baru)**. 2010. 89 f. Tese (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

PIROUETTE, Version 4.5, Program for Multivariate Data Analysis; Infometrix Inc., Seattle, WA, 1996.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. **A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino**. Rev. Virtual Quim., Vol. 5, No. 1, 2-15, 2013. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/360/279>>. Acesso em: 3 jul. 2014.

ROCKEMBACH, Caroline T., et al. **Síntese do Biodiesel Derivado do Óleo da Semente de Uva Promovida por Ultrassom**. Rev. Virtual Quim., Vol. 6, No. 4, 884-897, 2014. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/528>>. Acesso em: 2 jul. 2014.

RODRIGUES, Hugo de S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana Macaúba - Acrocomia aculeata**. 2007. 236 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

SILVA, Anderson D. **Crescimento e produção de girassol sob irrigação e substâncias húmicas**. TCC (Graduação em Engenharia Agrônoma) - Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2012.

SILVA, Cesar A. **Produção de biodiesel a partir de óleo bruto de girassol**. In: II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2005, Varginha. Disponível em: <[http://oleo.ufla.br/anais\\_02/artigos/t027.pdf](http://oleo.ufla.br/anais_02/artigos/t027.pdf)>. Acesso em: 3 jul. 2014.

SILVA, Cleber L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. 78 f. Tese (Mestrado em Química) - Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2007. XIV, 490 p.

STATISTICA. Version 8.0. StatSoft South America. CD-ROM.

TAVARES, Marileide L. de A. **Análise termo-oxidativa do biodiesel de girassol (Helianthus annuus)**. 2009. 158 f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de ciências exatas e da natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

TEIXEIRA, Milena C.; TAOUIL, Desiely S. G. **Biodiesel: uma energia alternativa e verde**. Vértices, Campos dos Goytacazes/RJ, v. 12, n. 3, p. 170-40, set./dez. 2010. Disponível em: <  
<http://essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/vertices/article/viewFile/1809-2667.20100019/607>>. Acesso em: 1 jul. 2014.

UNGARO, Maria R. G., et al. **Comportamento do girassol em relação à acidez do solo**. Bragantia, Campinas, 44 (1): 41-48, 1995. Disponível em: <  
<http://www.scielo.br/pdf/brag/v44n1/04.pdf>>. Acesso em: 1 jul. 2014.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), FURB, 2004.

## ANEXO A



Ministério da Educação  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
 Unidade Pato Branco  
 Laboratório de Qualidade Agroindustrial  
**LAQUA - Alimentos e Água**



### LAUDO DE ANÁLISE FÍSICO – QUÍMICA Nº. 01 UTFPR/2015

**Solicitante:** Bruna Carneiro da Silva Baptista  
**Coletor da Amostra:** Bruna Carneiro da Silva Baptista  
**Produto:** Óleo de Girasol  
**Identificação da amostra:** Óleo de Girassol  
**Data da coleta:** 20/08/2014  
**Data do recebimento da amostra no laboratório:** 20/08/2014  
**Cidade/Estado:** Pato Branco/PR  
**Nº. de registro:** 08/2014

### CARACTERÍSTICAS FÍSICO – QUÍMICAS

Parâmetros	Resultado
Índice de Acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )	1,685 ± 0,247
Ácidos Graxos Livres (%)	0,877 ± 0,040
Índice de Saponificação (mg KOH g <sup>-1</sup> )	186,13 ± 16,71
Teor de Umidade (%)	0,099
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	916

**Metodologia Utilizada:** Instituto Adolfo Lutz, 1985, 3ª ed.

**Prof. Me. Pedro Paulo Pereira**  
 CRQ 09300206 IX Região  
**Responsável Técnico**

*Registro no CRQ – 02335 de acordo com a lei 2.800 de 18/06/1956*

Via do Conhecimento km 01, Cx. Postal 571 – Pato Branco – PR CEP: 85.501-970  
 FONE: (46)3220-2537 e-mail: laqua-pb@utfpr.edu.br

## ANEXO B



Ministério da Educação  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
 Unidade Pato Branco  
 Laboratório de Qualidade Agroindustrial  
**LAQUA - Alimentos e Água**



### LAUDO DE ANÁLISE FÍSICO – QUÍMICA Nº. 02 UTFPR/2015

**Solicitante:** Bruna Carneiro da Silva Baptista  
**Coletor da Amostra:** Bruna Carneiro da Silva Baptista  
**Produto:** Éster etílico de óleo de girassol  
**Identificação da amostra:** Éster etílico de óleo de girassol  
**Data da coleta:** 05/05/2015  
**Data do recebimento da amostra no laboratório:** 05/05/2015  
**Cidade/Estado:** Pato Branco/PR  
**Nº. de registro:** 05/2015

### CARACTERÍSTICAS FÍSICO – QUÍMICAS

Amostra	Acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )	Densidade 20 °C (g mL <sup>-1</sup> )	Umidade (%)
1	1,1129	871	21,53
2	1,1108	872,2	37,34
3	0,839	876	10,88
4	1,381	883	10,36
5	2,49	884	8,28
6	2,445	887,9	32,16

**Metodologia Utilizada:** Instituto Adolfo Lutz, 1985, 3ª ed.

**Prof. Me. Pedro Paulo Pereira**  
 CRQ 09300206 IX Região  
**Responsável Técnico**

*Registro no CRQ – 02335 de acordo com a lei 2.800 de 18/06/1956*

Via do Conhecimento km 01, Cx. Postal 571 – Pato Branco – PR CEP: 85.501-970  
 FONE: (46)3220-2537 e-mail: laqua-pb@utfpr.edu.br