



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química - Mestrado e Doutorado



PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE BIODIESEL METÁLICO DE ÓLEO DE TILÁPIA DO NILO.

Marcus Vinicius Teixeira de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Campo Grande - 2016

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS

Cidade Universitária, s/n * Caixa postal 549 Fone/Fax 067xx 3345-7009 Fone 067xx3345-7010

79070-900 * Campo Grande (MS) *

<http://www.ufms.br> e-mail: pgquimica.propp@ufms.br



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química - Mestrado e Doutorado



PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE BIODIESEL METÁLICO DE ÓLEO DE TILÁPIA DO NILO.

Marcus Vinícius Teixeira de Moraes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado - da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Campo Grande - 2016

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS

Cidade Universitária, s/n * Caixa postal 549 Fone/Fax 067xx 3345-7009 Fone 067xx3345-7010
79070-900 * Campo Grande (MS) *

<http://www.ufms.br> e-mail: pgquimica.propp@ufms.br



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – CURSOS DE MESTRADO E DOUTORADO

TERMO DE DEFESA

(X) – Dissertação () – Tese () – Qualificação

| |
|---|
| ALUNO |
| MARCUS VINICIUS TEIXEIRA DE MORAES |

| |
|--|
| TÍTULO DO TRABALHO |
| PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE BIODIESEL METÁLICO DE ÓLEO DE TILÁPIA DO NILO. |

Defesa de Dissertação de Mestrado em Química/UFMS, submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química – Cursos de Mestrado e Doutorado, do Instituto de Química da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (Resolução nº 122/2016), como parte dos requisitos necessários para titulação no curso.

| COMISSÃO EXAMINADORA | | |
|----------------------------------|------------------------------|-------------------|
| NOME | INSTITUIÇÃO DE ENSINO | ASSINATURA |
| Lincoln Carlos Silva de Oliveira | UFMS | |
| Euclésio Simionatto | UEMS | |
| Carlos Eduardo Domingues Nazário | UFMS | |

Campo Grande, 12 de setembro de 2016

Instituto de Química – UFMS

AGREDECIMENTO

Primeiramente a Deus pelas inúmeras oportunidades e realizações por Ele proporcionadas.

À minha família, Elizabeth Teixeira de Moraes – mãe; Sebastião Teixeira de oliveira – pai; Maiara Teixeira de Moraes – irmã; Eder Janeo Da Silva – cunhado; Carla Sales Polon – prima; pelo apoio, incentivos e conforto sempre que me fora necessário.

Ao Professor Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira, por me orientar, encorajar, apoiar afim de concluir meu mestrado.

Ao Professor Dr. Luiz Edvaldo Pezzato por fornecer o óleo de tilapia utilizado neste estudo.

Aos amigos Marcelo Misutsu e Daniel Mungo Brasil pelo apoio técnico científico que foram relevantes para a fundamentação e execução deste estudo, pela amizade e companheirismo na conquista desta etapa.

Aos amigos e companheiros de laboratório, Elba Souza Pereira, Érico Vinicius Sanches, Geovanna Vivalva, Emerson Brito, Romeu Viana Neto, Wellyta de Oliveira Ferreira, Joice Ferreira de Queiro, Aline Souza Herrero, Gemima Santos e Silvanice Lopes, pelo apoio e parceria durante o desenvolvimento deste estudo.

À CAPES pelo apoio financeiro, de suma importância para a realização deste estudo.

À UFMS e INQUI por proporcionarem os meios e a infraestrutura para execução deste estudo.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a preparação, caracterização e estudo de parâmetros físico-químicos e térmicos do biodiesel de óleo de tilapia do Nilo, obtidos em escala laboratorial. O estudo da eficiência das estabilidades térmicas, foi realizado através da Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Para o estudo da temperatura de cristalização do Biodiesel utilizou-se a técnica de DSC no modo resfriamento. Dos parâmetros físico-químicos estudados, o índice de acidez no óleo mostrou-se dentro do que a literatura prevê ser ideal para a reação de transesterificação e o biodiesel estava dentro da resolução da ANP. O índice de iodo não possui um limite estabelecido, mas por ele podemos observar a instauração do óleo. Na análise termogravimétrica, observou-se que o biodiesel apresentou uma temperatura de decomposição inicial menor que a do óleo, demonstrando ser mais volátil. Foi possível constatar que o óleo e o biodiesel possuem duas temperaturas de cristalização, uma em torno de 4 °C para o óleo e de 2 °C para o biodiesel referentes aos compostos saturados, e outra em torno de -26 °C para o óleo e de -50 °C para o biodiesel referentes aos compostos insaturados.

Palavras chave: Óleo de tilapia, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial

ABSTRACT

This work had as objective the preparation, characterization and study of physical, chemical and thermal parameters of Nile tilapia oil biodiesel, obtained in laboratory scale. The study of the efficiency of thermal stabilities, was performed by Thermogravimetry (TG), Derivative Thermogravimetry (DTG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). For the study the crystallization temperature of the biodiesel was used DSC technique in the cooling mode. For physico-chemical parameters studied, the acid content in the oil was in the limits found at literature for the transesterification reaction and in the biodiesel it was in the limits of the ANP resolution. The iodine value does not have an established limit but it is used to determine the amount of unsaturation in the oil. In the thermogravimetric analysis, it was observed that biodiesel had a lower initial decomposition temperature than the oil, proving to be more volatile. It was found that the oil and biodiesel have two crystallization temperatures, one at about 4 °C for the oil and at 2 °C for the biodiesel. Referring to saturated compounds, and other around -26 °C for the oil and to -50 °C for biodiesel referring to unsaturated compounds.

Keywords: Tilapia oil, thermogravimetry, differential scanning calorimetry

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1. | Introdução..... | 9 |
| 1.1 | Biodiesel | 10 |
| 1.2 | Óleo de Tilapia..... | 12 |
| 2. | Objetivos..... | 17 |
| 2.1 | Objetivos gerais | 17 |
| 2.2 | Objetivos específicos..... | 17 |
| 3. | Procedimento Experimental..... | 18 |
| 3.2 | Purificação do óleo bruto de tilapia..... | 18 |
| 3.2.1 | Degomagem | 18 |
| 3.2.2 | Neutralização..... | 19 |
| 3.2.3 | Lavagem..... | 19 |
| 3.2.4 | Secagem | 20 |
| 3.2.5 | Branqueamento | 21 |
| 3.2.6 | Filtração..... | 21 |
| 3.3 | Caracterização Físico-Química..... | 21 |
| 3.3.3 | Teor de Água | 23 |
| 3.3.4 | Cromatografia Gasosa (GC)..... | 24 |
| 3.3.5 | Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN- ¹ H) .. | 24 |
| 3.4 | Síntese do Biodiesel..... | 25 |
| 3.5 | Estudo Termoanalítico..... | 26 |
| 4. | Resultados e discussões | 28 |
| 4.1 | Índice de acidez do óleo | 28 |
| 4.6 | TG do óleo de tilapia bruto e suas etapas de purificação e do biodiesel de óleo de tilapia..... | 33 |
| 4.7 | DSC do biodiesel de óleo de tilapia..... | 38 |
| 5. | Conclusões..... | 43 |
| 6. | Referências Bibliográficas | 44 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Reação de Transesterificação..... | 11 |
| Figura 2 – Processo de degomagem do óleo bruto de tilapia do Nilo..... | 19 |
| Figura 3 – Processo de lavagem do óleo de tilapia do Nilo | 20 |
| Figura 4 – Secagem do óleo de tilapia do Nilo em rotaevaporador..... | 20 |
| Figura 5 - Titulador Karl Fischer Coulométrico da KEM, modelo MKC-610..... | 24 |
| Figura 6 – Separação das fases do biodiesel, na parte superior contendo os ésteres metílicos e na fase inferior contendo a glicerina..... | 26 |
| Figura 7 – Filtração da mistura de biodiesel com agente secante..... | 26 |
| Figura 8 – Equipamento de análise termogravimétrica e derivada..... | 27 |
| Figura 9 – Equipamento de análise por calorimetria exploratória diferencial..... | 27 |
| Figura 10 - Espectros de RMN ¹ H do óleo de tilapia..... | 31 |
| Figura 11 - Espectros de RMN ¹ H do biodiesel de tilapia..... | 32 |
| Figura 12 - Curvas TG e DTG com razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C para o óleo bruto..... | 34 |
| Figura 13 - Curvas TG e DTG com razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C para o óleo refinado..... | 35 |
| Figura 14 - Curvas TG e DTG com razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C para o óleo refinado e branqueado..... | 36 |
| Figura 15 - Curvas TGs com razões de aquecimento de 5°C para os óleos bruto, refinado e branqueado e do biodiesel..... | 37 |
| Figura 16 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de nitrogênio do óleo de tilapia bruto..... | 39 |
| Figura 17 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de nitrogênio do óleo de tilapia sem branquear..... | 39 |
| Figura 18 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de nitrogênio do óleo de tilapia branqueado..... | 40 |
| Figura 19 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de nitrogênio do biodiesel de óleo de tilapia..... | 40 |
| Figura 20 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de ar sintético do óleo de tilapia bruto..... | 41 |

| | |
|--|----|
| Figura 21 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de ar sintético do óleo de tilapia sem branquear..... | 41 |
| Figura 22 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de ar sintético do óleo de tilapia branqueado..... | 42 |
| Figura 23 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de ar sintético do biodiesel de tilapia..... | 42 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Índice de acidez..... | 28 |
| Tabela 2 - Índice de iodo..... | 29 |
| Tabela 3 – teor de água..... | 29 |
| Tabela 4 - Principais ácidos graxos presentes no biodiesel..... | 30 |

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

CG - Cromatografia Gasosa;

RMN- H^1 - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio;

TG – Termogravimetria;

DTG – Termogravimetria Derivada;

DTA – Análise Térmica Diferencial;

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial;

KOH - Hidróxido de potássio;

NaOH - Hidróxido de sódio.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a busca por alternativas energéticas vem se intensificando, pois o consumo mundial de combustíveis fósseis tem aumentado em uma proporção muito maior que o ritmo de produção. Isso ocorre principalmente devido ao crescimento da economia mundial em anos recentes alavancado principalmente por países como China, Índia e Estados Unidos. Fontes de origem renovável e oriundas de algum rejeito, são as que mais se destacam. Essas fontes energéticas influenciam de modo direto, tanto no caráter ambiental como social, já que possuem uma função de sustentabilidade ambiental (LINS, 2009) (MAIA, 2005).

Caso não sejam desenvolvidas novas políticas governamentais ou novas tecnologias de prospecção e distribuição, possivelmente chegaremos a um esgotamento do sistema, pois estima-se que a demanda por energia do mundo cresça 60 % até 2030. Aproximadamente 85 % do aumento na demanda por energia estarão relacionados com alguma forma de combustível fóssil: carvão, petróleo e gás natural e o mundo todo deverá investir US\$ 16 trilhões de dólares para garantir e expandir o suprimento de energia (DOMAN, 2016).

As preocupações ambientais acirraram-se nos últimos anos. O aquecimento global e as mudanças climáticas ganharam relevo internacional, entrando de vez na agenda do desenvolvimento. Apontadas como as grandes responsáveis por essa nova configuração, as emissões de gases de efeito estufa tem sido alvo das políticas ambientais de diversos países (GARCIA, 2006).

Fontes energéticas alternativas renováveis, incluindo as de origem de rejeitos, contribuem para o meio ambiente pela diminuição de poluentes atmosféricos, como o CO₂, metano e óxidos de nitrogênio, citados em vários estudos como contribuintes ao efeito estufa e mudanças climáticas. Quando essa fonte provém de um resíduo, como óleo residual, se torna ainda mais interessante, já que é destinado uma função à um resíduo que seria descartado na natureza (GALEMBECK, 2009).

Os óleos vegetais, como alternativa de combustíveis, começaram a ser estudados no final do século XIX por R. Diesel, sendo que estes eram utilizados “*in natura*”, mas seu uso direto nos motores apresenta muitos problemas, como

acúmulo de material oleoso nos bicos de injeção, a queima do óleo é incompleta, formando depósitos de carvão na câmara de combustão, o rendimento de potência é baixo, e, como resultado da queima libera acroleína (propenal) que é tóxica (GARDNER, 2004).

Várias alternativas têm sido consideradas para melhorar o uso dos óleos vegetais em motores do ciclo diesel, dentre elas pode-se destacar: microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com álcoois de cadeia pequena. Dentre essas alternativas, a reação de transesterificação tem sido a mais usada, visto que o processo é relativamente simples e o produto obtido (biodiesel) que é um biocombustível possui propriedades muito similares às do petrodiesel (LIMA et al., 2007) (GARDNER et al., 2004).

Com essa reutilização de resíduos, a economia é alimentada pela criação de novas cadeias produtivas, especialmente em regiões e populações que estavam fora da margem do atual conjunto econômico-produtivo, como algumas regiões agrícolas com o solo improdutivo para culturas rentáveis e grupos de trabalhadores ligados à coleta e tratamentos de resíduos (FACHIN, 2014).

O estudo de fontes alternativas de energia, colabora também com alternativas para os combustíveis fósseis que não são renováveis, que vem se tornando cada vez mais escasso (Galembeck, 2009).

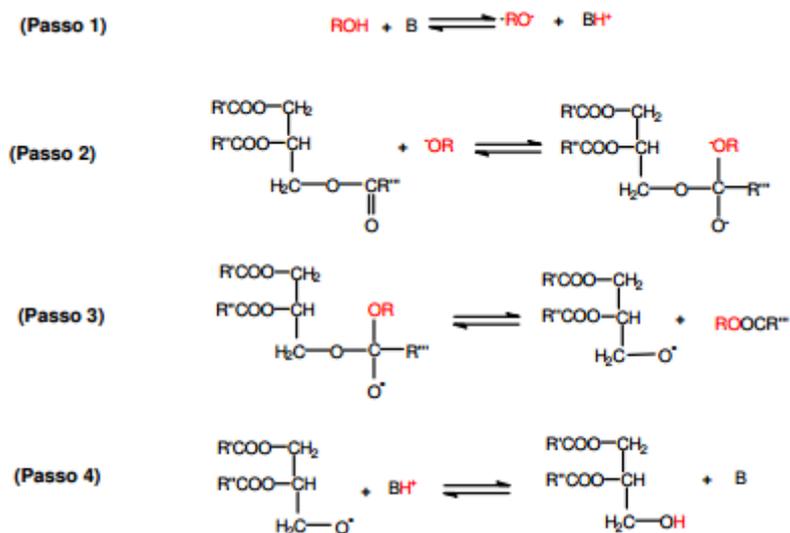
1.1 BIODIESEL

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP regulamenta a Lei Federal 9.478/1997 pela Resolução nº 45/2014 e especifica pelo Art. 2º, inciso I, que biodiesel é : “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, parte integrante desta Resolução.”.

A técnica mais comumente utilizada é a transesterificação de triglicerídeos que são feitos a partir da reação do mesmo com um álcool, normalmente metanol,

na presença de um catalisador, geralmente hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, para produzir mono-álquil ésteres (KNOTHE, 2006).

Figura 1 - Reação de Transesterificação



Fonte: Autoria própria

O primeiro passo é a reação de uma base com álcool, produzindo o catalisador protonado e um alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados. Posteriormente, o catalisador é desprotonado, formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa que, então, reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol.

A transesterificação dos óleos vegetais resultam na redução da densidade em relação ao óleo vegetal, da viscosidade enquadrando-se dentro da especificação do óleo diesel, do ponto de fulgor (menor temperatura na qual um combustível liberta vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor), do ponto de névoa (menor temperatura em que se observa a formação de uma turvação numa amostra do produto, indicando o início da cristalização), do resíduo de carbono, resultando em um valor menor do que o diesel. O produto formado também apresenta um

menor peso molecular, embora seja mantida a estrutura original do ácido graxo e ocorre um aumento do número de cetanos que se torna maior ou igual ao do óleo diesel (ALMEIDA, 2001).

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 5,8 bilhões de litros. Quando o assunto é biocombustíveis, o Brasil se destaca como protagonista. São mais de 35 anos de pesquisa e desenvolvimento de diversas tecnologias envolvidas na produção e no uso do etanol de cana-de-açúcar e tende a oferecer apoio a projetos para a produção de biocombustíveis (CORREA, 2008) (JANSEN, 2012).

Diversificação é uma vantagem e, ao mesmo tempo, um desafio. A vantagem consiste em permitir a descentralização da produção de biodiesel, integrando, em sua cadeia produtiva, diferentes categorias de agricultores e de agentes econômicos nas diversas regiões brasileiras. O desafio relaciona-se à necessidade de se selecionar número limitado de fontes que apresentem maiores vantagens e melhores perspectivas, direcionando-lhes políticas públicas adequadas e a devida atenção em termos de desenvolvimento tecnológico, pesquisas, logística de produção e distribuição (RODRIGUES, 2006).

Em 1997, através da lei 9.478 foi criada a ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, com a finalidade de regular e fiscalizar toda a cadeia produtiva do petróleo, da extração ao comércio nos postos de combustíveis. Em 2005 estas funções foram estendidas ao gás Natural e aos biocombustíveis (ANP, 2014).

1.2 ÓLEO DE TILÁPIA

A aquicultura brasileira, sustentada principalmente por tilápias e algumas espécies nativas como o pacu e o pintado, é a segunda maior da América do Sul, ficando atrás somente do Chile. A liderança na produção já foi ocupada por vários estados, tendo como destaque, que em nenhuma região a produção encolheu. Novas áreas de cultivo, com novas tecnologias, fizeram com que outras regiões passassem a produzir mais. A tilapicultura é a mais consolidada das criações de peixes no Brasil. A espécie *Oreochromis niloticus* foi introduzida no Brasil em

1971, procedente da Costa do Marfim, África (CASTAGNOLLI, 1992). Essa espécie ocupa um baixo nível trófico (onívora) fato este que a coloca em vantagem em relação às espécies carnívoras que requerem grande quantidade de farinha de peixe nas rações (FITZSIMMONS, 2000).

A atividade teve seus altos e baixos, mas vem apresentando um crescimento sólido há mais de 10 anos (SUSSEL, 2013).

Este crescimento na produção também foi experimentado nas indústrias do setor ocorrendo naturalmente o aumento no volume de subprodutos e resíduos do peixe, sendo um destes subprodutos o óleo de peixe. Essa espécie é uma das mais indicadas para criação intensiva por apresentar as exigências típicas dos peixes favoritos para o mercado consumidor, tais como carne branca com textura firme, sabor delicado e ausência de espinhas, bem como seus recursos produtivos, como alta taxa de crescimento e adaptabilidade em diversas condições climáticas com grande aceitação do mercado consumidor nacional e internacional (MARTINS, 2015).

Os processos de comercialização e industrialização de peixes para a nutrição humana no mundo utiliza de 25 % a 70 % da matéria-prima como produtos comestíveis. Partes inutilizáveis podem chegar até em milhões de toneladas e há também uma quantidade considerável de peixe que não é utilizada para consumo humano (VANCONCELOS, 2011).

A produção de resíduos de peixe processado em fábricas, principalmente da indústria de filetagem da tilápia, representa de 62,5 % a 66,5 % de matéria-prima, o que requer o processamento destes resíduos, a fim de reduzir o impacto ambiental (BOSCOLO, 2001). Destes resíduos 68 % foram encaminhados para as indústrias de alimentação, 23 % para aterros municipais e 9 % descarregada diretamente nos rios, constituindo assim, um grave impacto ambiental (STORI, 2003).

O óleo de peixe como um subproduto, tem despertado interesse dado a nova realidade da cadeia de pescados no Brasil. As indústrias de processamento de tilápia produzem cerca de 50 litros de óleo por tonelada de matéria-prima. Estima-se que a Tilápia corresponda a cerca de 45% do cultivo de pescado no Brasil. (BOSCOLO W.R.; FEIDEN A. 2007). Isto levou a produção de

aproximadamente 168,1 mil toneladas de tilápia em 2010, com a cogeração de aproximadamente 8,5 milhões de litros de óleo de tilápia. O óleo de peixe é largamente utilizado em produtos alimentícios, rações para animais, e também em bens como detergentes, tintas e cosméticos. Tem se estudado ainda sua aplicação na produção de biodiesel (BERY, et. al., 2012).

1.3 ANÁLISES TÉRMICAS

Segundo o Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTAC), o termo “análises térmicas” abrange um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (IONASHIRO, 2004).

Vários estudos sobre a estabilidade térmica e/ou oxidativa e sobre o comportamento cinético de óleos também têm sido realizados, essencialmente de óleos vegetais e essenciais. Esses estudos têm sido realizados por Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). RUDNID et al.(2001) fizeram um estudo comparativo da estabilidade oxidativa do óleo de linhaça. (KOWALSKI, 1991 estudou a decomposição térmica-oxidativa de óleos comestíveis e gorduras. WESOLOWSKI E ERECINSKA avaliaram a qualidade do óleo de sementes de colza usando análise térmica (WESOLOWSKI, 1998).

Neste estudo, as propriedades analisadas foram a entalpia e a variação de massa e temperatura, pelas técnicas calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria.

1.3.1 TERMOGRAVIMETRIA

É uma técnica na qual se avalia a variação de massa (ganho ou perda), sofrida por uma amostra ao ser aquecida a uma razão programada de temperatura. À medida que algum processo, tal como: uma desidratação,

decomposição, oxidação, ocorre com a mesma, a variação de massa, correspondente ao evento é medida por uma balança que, acoplada a um microprocessador, registra uma curva de variação de massa em função da variação de temperatura (IONASHIRO, 2005).

Esta curva apresenta uma sequência de patamares e inflexões correspondentes aos processos ocorridos, o que permite, através de cálculos estequiométricos simples uma análise quantitativa do evento, ou seja, pode-se, por exemplo, determinar o número total de moléculas de água presentes, e se estão fraca ou fortemente ligadas ao composto em estudo, isso é comumente utilizado em materiais inorgânicos; pode-se também avaliar se o processo de decomposição se dá em uma ou mais etapas, e se em várias etapas, quais fragmentos estão sendo eliminados, assim como o grau de pureza da amostra, entre outras possibilidades (IONASHIRO, 2005).

1.3.2 TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA

Recurso matemático que através da primeira derivada da curva termogravimétrica, transforma uma inflexão num pico, cuja área é proporcional a variação de massa ocorrida, além de mostrar os limites de temperatura onde cada evento ocorre, assim como a temperatura de máximo de pico que indica a inflexão máxima da curva. Permite a determinação do número de etapas de reação em caso de processos consecutivos (IONASHIRO, 2005).

1.3.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Técnica no qual se analisa diferencialmente a temperatura entre uma amostra e um material de referência inerte, provocada por um fluxo contínuo de calor, em função de uma variação controlada de aquecimento ou resfriamento (ΔT). É uma técnica bastante semelhante à DTA, pois ambas analisam a diferença de temperatura e o fluxo de calor entre uma amostra e uma referência, aquecidas simultaneamente num mesmo forno (IONASHIRO, 2005).

Quando uma amostra de um determinado material sofre uma transformação química ou uma mudança de estado físico, uma quantidade característica de calor (Q) é absorvida ou liberada, o que resulta em efeitos endotérmicos ou exotérmicos, respectivamente. Como exemplo podemos citar a fusão onde se observa um efeito endotérmico, ou uma decomposição ou ainda uma adsorção onde se observa um efeito exotérmico, já uma transição cristalina pode apresentar tanto um efeito endotérmico quanto exotérmico (IONASHIRO, 2005).

Integrando-se a área destes picos, obtém-se a variação de entalpia (ΔH) relativa ao processo, ou seja, DTA e DSC são técnicas que fornecem dados termodinâmicos do processo. Neste ponto surgem, contudo, as diferenças entre as técnicas, pois os equipamentos de DSC possuem um “software” que calcula o ΔH , enquanto que no DTA o cálculo tem que ser feito posteriormente (IONASHIRO, 2005).

Devido ao seu esquema de montagem, os equipamentos DSC só operam até temperaturas em torno de 700 °C com atmosferas inertes e em torno de 400 °C para ar sintético, enquanto que os DTA aproximam de 1400 °C. Por estes motivos normalmente se utilizam as curvas DTA para análises qualitativas e os DSC para análises quantitativas (IONASHIRO, 2005).

As técnicas de DTA e DSC possuem um amplo campo de aplicação, tais como: análises de fenômenos de adsorção e dessorção, transições cristalinas, cristalização, fusão, vaporização, sublimação, degradação oxidativa, decomposição, desidratação, quimissorção, reações de oxirredução e reações no estado sólido (BROWN, 2001).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparação, caracterização e estudo comparativo de parâmetros físico-químicos e térmicos de biodiesel metílico de óleo de tilápia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Purificação do óleo de tilápia do nilo bruto;
- Preparação de biodiesel a partir do óleo de tilápia do Nilo purificado por reação de transesterificação com rota metilica;
- Caracterização do biodiesel através da técnica de Cromatografia Gasosa (GC) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-H¹);
- Determinação das propriedades físico-químicas do biodiesel;
- Avaliação da estabilidade térmica e das transições entálpicas do processo de termodecomposição do biodiesel, através das técnicas de Termogravimetria-Termogravimetria Derivada (TG-DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 ÓLEO DE TILÁPIA

O óleo de Tilápia do Nilo foi gentilmente cedido pelo Professor Dr. Luiz Edvaldo Pezzato da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia de Botucatu – Unesp.

3.2 PURIFICAÇÃO DO ÓLEO BRUTO DE TILÁPIA

A purificação do óleo bruto visa maximizar o rendimento da reação de síntese do biodiesel, ela inclui a a degomagem que para remoção, eliminação ou inativação de fosfolipídeos e substâncias semelhantes, além da eliminação de outras impurezas, como sabões e íons metálicos, neutralização onde os ácidos graxos livres são neutralizados por solução aquosa de álcali em excesso, e eliminados com hidratação e por fim o branqueamento que é o tratamento com materiais adsorventes a fim de haver remoção de pigmentos, produtos de oxidação, metais e outros (MORAIS et al, 2001).

3.2.1 DEGOMAGEM

Foi realizada mediante a adição de 3,0 % (m/m) de água ao óleo bruto aquecido a 60 °C e agitação durante 30 min. (figura 2), seguindo a metodologia proposta por MORETO & FETT (1998). Após degomagem, a mistura foi resfriada e a fração oleosa foi separada com auxílio de uma centrífuga Sigma de modelo 4K15, com velocidade de 5000 rpm.

Figura 2 – Processo de degomagem do óleo bruto de tilapia do Nilo.



Fonte: Autoria própria

3.2.2 NEUTRALIZAÇÃO

O óleo foi neutralizado seguindo a metodologia de MORAIS et al (2001) com adição de 4,0 % de excesso de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 20 % (m/V), sob temperatura de 40 °C e agitação vigorosa por um tempo de 20 min. Após esse tempo, cessou-se a agitação e elevou-se a temperatura até 80 °C, a fim de facilitar a separação do óleo e da borra. A mistura foi resfriada e separada através de filtro centrífugo a 5000 rpm.

3.2.3 LAVAGEM

O processo transcorreu através da adição de água ao óleo neutralizado, à temperatura de 90 - 95 °C submetido à agitação e decantação em funil de vidro até supressão do NaOH 20% (m/V), através da separação das fases aquosa, sólida (borra) e oleosa, utilizando a fenolftaleína 1% como indicador (figura 3).

Figura 3 – Processo de lavagem do óleo de tilapia do Nilo



Fonte: Autoria própria

3.2.4 SECAGEM

O óleo foi seco a temperatura de 80 °C, com pressão reduzida por um tempo de 20 minutos, sob agitação branda (figura 4), por ainda possuir visivelmente água no óleo, foi utilizado um agente secante de Sulfato de Sódio seguido de filtração, para eliminação do restante de água.

Figura 4 – Secagem do óleo de tilapia do Nilo em rotaevaporador.



Fonte: Autoria própria

3.2.5 BRANQUEAMENTO

O processo de branqueamento ocorreu através da adição de substâncias adsorventes (10 % m/m de carvão ativado em relação à massa do óleo) ao óleo seco sob agitação lenta à temperatura de 70 °C por 20 minutos de retenção (MORAIS et al., 2001).

3.2.6 FILTRAÇÃO

A retenção das substâncias adsorventes foi obtida através de filtração a vácuo para maior rapidez no processo.

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

3.3.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

O óleo de tilápia bruto e refinado teve o índice de acidez analisado e expresso pela quantidade de base em miligramas de NaOH por grama de amostra, necessária para a neutralização dos ácidos livres presentes na amostra, pois este é o parâmetro essencial para definir o melhor caminho para reação ou rota de produção do Biodiesel. Por exemplo, óleos com acidez livre de máximo 1 % é recomendada a transesterificação alcalina (FERRARI, 2007).

A transesterificação em meio alcalino com um índice de acidez alto, têm o inconveniente de produzir sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos e / ou dos ésteres monoalquílicos formados. Essas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador diminuindo o rendimento da transesterificação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel. Já para o Biodiesel que possui um alto índice de acidez pode levar à formação de sabão, à depósitos e à corrosão no motor (VARGAS, 1998).

A titulação foi feita utilizando uma solução de NaOH padronizada (0,09944 N) e indicador de fenolftaleína. O cálculo da porcentagem de ácidos graxos livres foi utilizado a fórmula:

$$\% = \frac{V \cdot N \cdot 28,2}{P}$$

Onde:

V = volume em (mL) da solução titulante.

N = normalidade da solução titulante.

P = peso em gramas da amostra.

3.3.2 ÍNDICE DE IODO

O índice de iodo está relacionado às reações de halogenação. Cada dupla ligação presente em ácidos graxos insaturados pode reagir facilmente com dois átomos de halogênio, tendo como produto da reação derivados trans-saturados. Utilizando iodo como reagente halogenado, o número de gramas de iodo absorvido por 100 gramas de lipídios é chamado de índice de iodo. Este valor é usado como uma estimativa do grau de insaturação dos óleos e gorduras. Assim, quanto maior o índice de iodo, maior o número de insaturações presentes no óleo (FACCINI, 2008).

Pesou-se aproximadamente 0,25 g da amostra em frasco Erlenmeyer de 500 mL com tampa e adicionou-se 10 mL de tetracloreto de carbono. Transferiu-se com auxílio de bureta, 25 mL de solução de Wijs ao frasco Erlenmeyer que continha à amostra. Tampou-se e agitou-se cuidadosamente com movimento de rotação, assegurando-se perfeita homogeneização. Deixou-se em repouso ao abrigo da luz e a temperatura ambiente, por 30 minutos. Adicionou-se 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15 % (m/v) e 100 mL de água destilada. Titulo-se com solução tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionou-se 1 a 2 mL de solução indicadora de amido 1 % (m/v) e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da cor azul.

Preparou uma determinação em branco e procedeu da mesma maneira que a amostra.

Para obter o índice de iodo, utilizou a equação:

$$\text{Índice de iodo, (g I}_2\text{/100g)} = 12,69 \times C \times (V1 - V2) / m$$

Onde:

C = concentração exata, em mols por litro, da solução aquosa padronizada de tiosulfato de sódio;

V1 = volume, em mililitros, da solução aquosa padronizada de tiosulfato de sódio, usada na titulação do branco;

V2 = volume, em mililitros, da solução aquosa padronizada de tiosulfato de sódio, usada na titulação da amostra;

m = massa da amostra, em gramas.

3.3.3 TEOR DE ÁGUA

A determinação do teor de água foi executada em um titulador de Karl Fischer coulométrico da marca KEM modelo MKC-610 (figura 5). A determinação do teor de água é uma propriedade fundamental na produção do biodiesel. O processo clássico de transesterificação é influenciado negativamente em seu rendimento por alto teor de água.

No biodiesel estocado a água pode hidrolisar os ésteres, aumentando o teor de ácidos graxos livres e também pode favorecer o crescimento de microorganismos. (MEHER, 2006)

Uma alíquota da amostra é injetada na célula de titulação de Karl Fisher coulométrico onde iodo é gerado coulometricamente no ânodo e reage estequiometricamente com a água. Quando toda água é consumida o excesso de iodo é detectado por um eletrodo e tem-se o ponto final da titulação.

Figura 5 - Titulador Karl Fischer Coulométrico da KEM, modelo MKC-610



Fonte: Autoria própria

3.3.4 CROMATOGRAFIA GASOSA (GC)

A composição em ésteres de ácidos graxos foi determinada por cromatografia gasosa (GC) após preparo dos ésteres segundo método descrito por Hartman e Lago (HARTMAN et al., 1973). Os dados de GC foram obtidos num equipamento Agilent 6896N da Agilent technologies, equipado com detector de ionização de chama e coluna 10 % de succinato de dietilenoglicol. As temperaturas do injetor e do detector deverão ser mantidas a 225 °C e da coluna a 175 °C.

3.3.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN-¹H)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio permite elucidar estruturas de espécies químicas, bem como determinar quantitativamente a espécie absorvente. A técnica está baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência (rf) de cerca de 4 a 900 MHz.

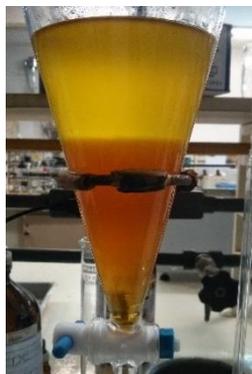
Os espectros de RMN-¹H serão obtidos em um equipamento Bruker de 7,05 Tesla, modelo DPX300 (300,13MHz para frequência do hidrogênio), em Clorofórmio Deuterado.

3.4 SÍNTESE DO BIODIESEL

A reação de transesterificação foi realizada em um sistema com controle de temperatura e agitação mecânica com capacidade de 2 L. A temperatura do sistema foi mantida em torno de 50 °C, a fim de que se possa adicionar o óleo. Esta adição provoca uma redução na temperatura e ao atingir 45 °C, foi adicionada solução de metanol anidro e cerca de 15 g do catalisador (NaOH), estabelecendo-se este momento como sendo o tempo zero da reação. O tempo de reação foi em torno de 40 minutos, tempo no qual foi observado a conversão completa de ésteres pelo escurecimento brusco da mistura, seguido de retorno da coloração inicial da mistura. Isso resulta na formação de uma fase superior correspondente aos ésteres metílicos, uma fase inferior contendo a glicerina formada pela reação e, adicionada ao excesso de metanol, o hidróxido de sódio que não reagiu, junto com os sabões formados durante a reação, além de alguns traços de ésteres metílicos e glicerídeos parciais (FERRARI et al., 2005).

Após a separação das duas fases por decantação (figura 6), os ésteres obtidos serão purificados através da lavagem com uma solução contendo 1,5 L de água destilada a 90 °C e 0,5 % de HCl concentrado, a fim de que o catalisador remanescente da reação seja neutralizado. A neutralização total deve ser confirmada com a adição de indicador fenolftaleína 1% (m/v), a água de lavagem. A fase aquosa é separada do éster por decantação e os traços de umidade eliminados pela filtração posterior com sulfato de sódio anidro (figura 7). Para a recuperação do metanol adicionado em excesso, procede-se uma destilação do resíduo de glicerina a 80 °C, sob pressão reduzida (FERRARI et al., 2005).

Figura 6 – Separação das fases do biodiesel, na parte superior contendo os ésteres metílicos e na fase inferior contendo a glicerina.



Fonte: Autoria própria

Figura 7 – Filtração da mistura de biodiesel com agente secante.



Fonte: Autoria própria

3.5 ESTUDO TERMOANALÍTICO

Para o estudo termoanalítico utilizou-se as técnicas de TG-DTG e DSC para o óleo de tilápia bruto, refinado, refinado e branqueado e para o biodiesel de tilápia.

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada com intuito de estudar a estabilidade térmica e o processo de vaporização e decomposição do óleo de tilápia e do biodiesel de tilápia metílico. Já através da análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram obtidas informações sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução de calor) ou mudança de capacidade calorífica, com relação ao material de referência.

As curvas TG-DTG foram obtidas num equipamento TGA - Q50 da TA Instruments (figura 8), em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 60 mL min⁻¹ no forno e na balança uma vazão de 40 mL min⁻¹ também em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 5,10,15 e 20 °C min⁻¹, em cadinhos de platina (Pt) como suporte.

As curvas DSC foram obtidas no equipamento DSC - Q20 com sistema de resfriamento RCS - 90 da TA Instruments (figura 9), utilizando-se como suporte de amostra, cadinhos de alumínio com tampa e como referência, um cadinho similar, vazio, com uma razão de aquecimento/resfriamento de 5 °C min⁻¹, entre as temperaturas de -80 °C e a temperatura ambiente, em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) com fluxo de 50 mL min⁻¹ e atmosfera oxidativa de ar sintético com fluxo de 50 mL min⁻¹.

Figura 8 – Equipamento de análise termogravimétrica e derivada.



Fonte: Autoria própria

Figura 9 – Equipamento de análise por calorimetria exploratória diferencial.



Fonte: Autoria própria

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO

O índice de ácidos graxos livres foi calculado e o resultado foi apresentado de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Índice de acidez

| Amostra | Índice de acidez (mgKOH/g) | Limite segundo a literatura |
|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Óleo Bruto | 4.03 | 1.0 |
| Óleo refinado sem branquear | 0.75 | 1.0 |
| Óleo refinado branqueado | 0.74 | 1.0 |
| Biodiesel | 0.42 | 0.5 |

Podemos observar, que o processo de purificação do óleo diminui consideravelmente a quantidade de ácidos graxos livres no óleo e mantém a acidez após o branqueamento permanecendo dentro dos limites estabelecidos pela literatura, possuindo uma matéria-prima para síntese dentro do estabelecido.

O biodiesel também permaneceu dentro do que a norma da ANP (2014) estabelece.

4.2 ÍNDICE DE IODO

O índice de iodo determina o nível de insaturação dos óleos, os valores segundo a tabela 2 demonstram que o óleo de tilápia possui um alto grau de insaturação se comparados a outros óleos. De acordo com PIMENTA, ANTONIASSI E ANDRADE (2010), os índices de iodo, encontrados para óleo de soja, foram de 1,37 mg I₂/ 100g, para girassol 1,04 mg I₂/ 100g e milho 0,81 mg I₂ / 100g, o que demonstra o alto nível de insaturação presente nos óleos de tilápia. Além disso, o índice de iodo pode ser utilizado para determinação da susceptibilidade do óleo à rancidez oxidativa.

Tabela 2 - Índice de iodo

| Amostra | Índice de iodo (g I₂/100 g) |
|--------------------------|---|
| Óleo refinado branqueado | 98.61 |
| Biodiesel | 95.24 |

O índice de iodo não possui especificação da ANP (2014), mas se destaca aqui sua importância, pois ele determina o grau de insaturação dos óleos. Por causa do elevado índice de iodo, por possuir alto grau de insaturação, podemos relacionar que, conseqüentemente, o índice de cetanos que equivale ao índice de octanagem é elevado, pois quanto maior o grau de insaturação maior a quantidade de cetanos no biodiesel (PIMENTEL et al., 2007). A instabilidade à oxidação é um dos maiores limitantes ao uso do biodiesel oriundo de óleos com alto índice de insaturação. A menor força de ligação, presente em óleos insaturados, ocasiona em uma menor estabilidade do biodiesel. A norma ASTM EN 14214, regulamentadora do Biodiesel, na Europa, aceita valores de até 100 meq gl/100g. Dessa forma, podemos considerar que o valor encontrado, para o Biodiesel, foi aceitável (EUROPEAN COMMISSION, 2011).

4.3 TEOR DE ÁGUA

O teor de água apresentado através da tabela 3, mostra baixos índices de umidade para o óleo e um teor mais elevado para o biodiesel, esse teor deve ser melhor controlado, pois a conservação do biodiesel nesse tipo de meio, implica em uma aceleração da degradação do material por exemplo, com o crescimento microbiano.

Tabela 3 – teor de água

| Amostra | Teor de água (mg/kg) | Limite |
|-----------------|-----------------------------|---------------|
| Óleo branqueado | 251 | ----- |
| Biodiesel | 835 | 200 |

O limite da ANP (2013), estabelecia um limite maior de água na amostra, de 200 a 500 mg / kg, porém para um controle de qualidade maior e evitar um

possível contratempo com o manuseio do material, foi estipulado um valor bem menor, de até 200 mg / kg, sendo bem complicado de se manter. Com isso, por ter um limite maior do que estipulado, o manuseio desse material foi em um período de tempo menor, já que o material poderia sofrer degradação.

4.4 CROMATOGRAFIA GASOSA

Através dos dados obtidos por cromatografia gasosa do biodiesel de tilápia, segundo a tabela 4, podemos observar que os ésteres metílicos estão distribuídos na faixa de C 12 até C 24, possuindo uma predominância de ésteres metílicos insaturados C 18 e uma taxa significativa de éster metílico saturado C16, mostrando que a composição do biodiesel é predominante de ésteres insaturados.

Tabela 4 - Principais ácidos graxos presentes no biodiesel.

| Ácido graxo de origem | Ésteres metílicos (%) |
|------------------------------|------------------------------|
| Ácido Laurico C 12:0 | 0,07 |
| Ácido Mirístico – C 14:0 | 3,21 |
| Ácido Pentadecanóico - C15:0 | 0,20 |
| Ácido Palmítico – C 16:0 | 23,55 |
| Ácido Palmitoléico – C 16:1 | 5,91 |
| Ácido Esteárico - C 18:0 | 5,67 |
| Ácido Oléico – C 18:1 | 35,11 |
| Ácido Linoléico – C 18:2 | 11,11 |
| Ácido Eicosenóico – C 20:1 | 1,66 |
| Ácido Lignocérico – C 24:0 | 0,03 |
| Total | 86,52 |

A forma em que os peixes são criados, interferem na composição óleo, desde o habitat deles, como água doce ou salgada, até na alimentação. Um maior teor de insaturados, nos favorece um material com maior resistência do combustível ao frio, porém ele é mais suscetível a oxidação.

4.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN ^1H)

Baseado na caracterização das estruturas químicas pode-se obter o índice de conversão do óleo de tilapia em biodiesel. A Figura 10 apresenta um Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H -RMN) do óleo de tilapia, onde se pode observar os deslocamentos químicos e relacioná-los com os hidrogênios correspondentes. Os sinais da sequência glicéridica (4,0-4,4 ppm) correspondem a parte da molécula do óleo que será removida na forma de glicerol após a reação. O desaparecimento destes sinais indica o consumo do triglicerídeo.

Figura 10 - Espectros de RMN ^1H do óleo de tilapia

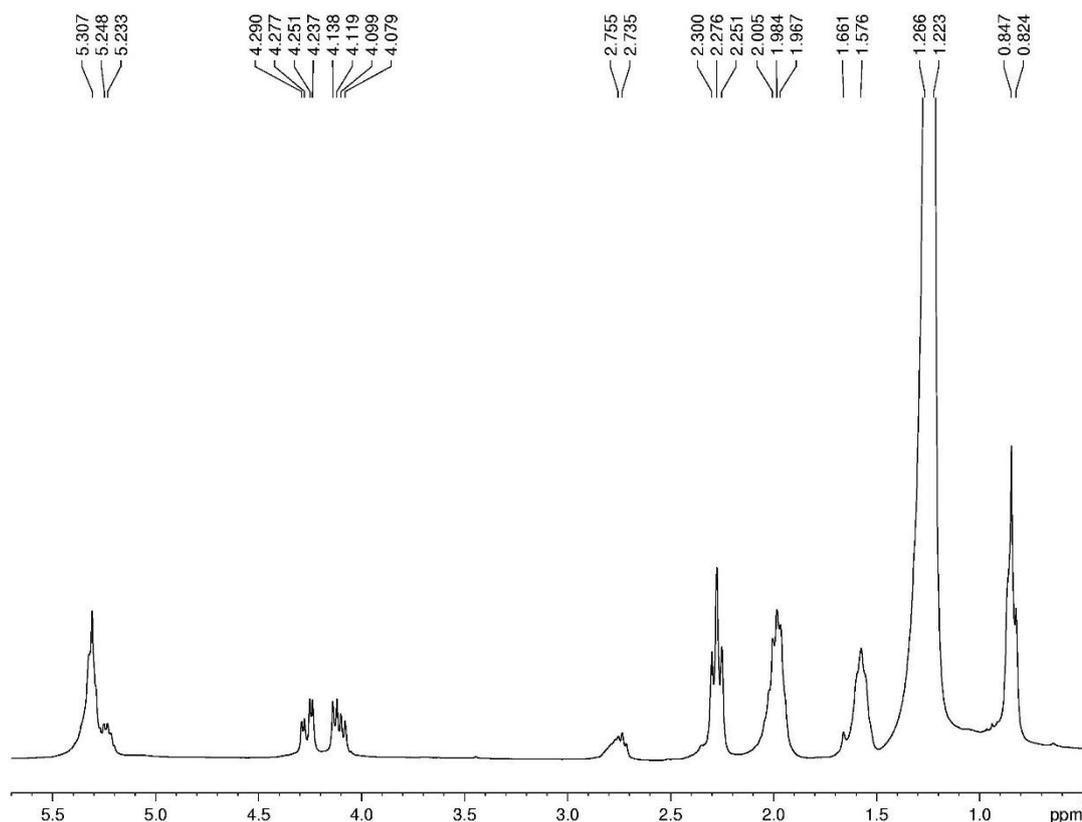
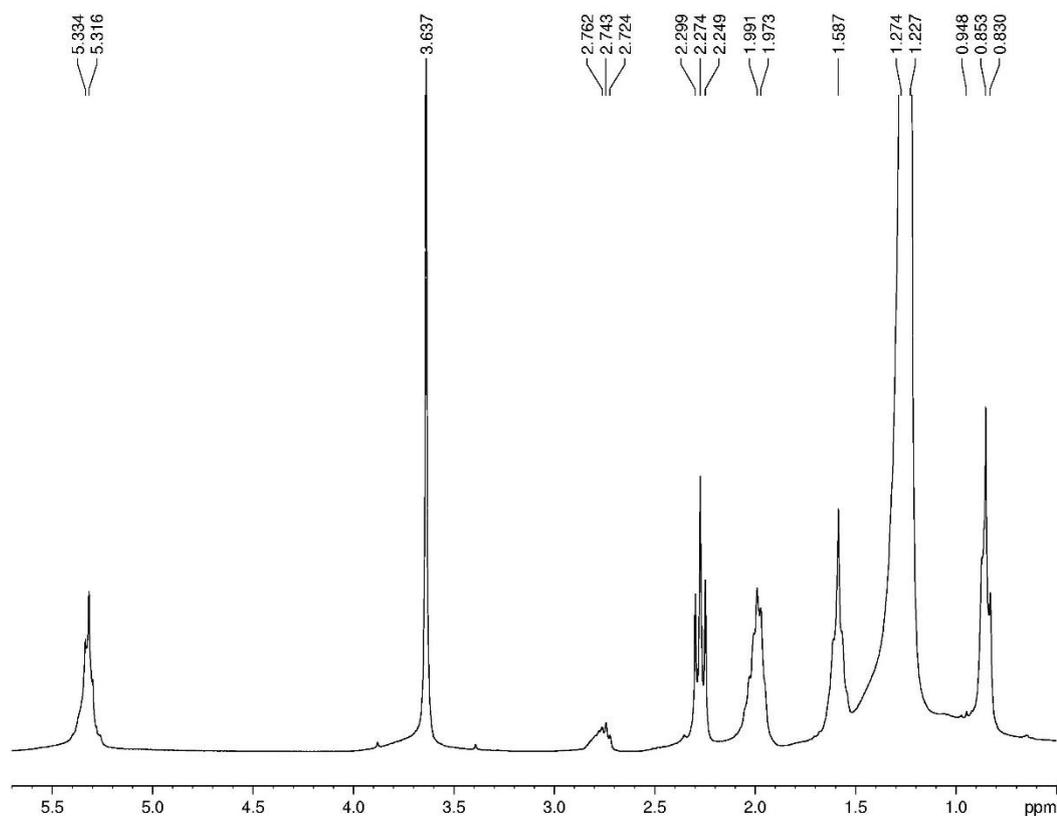


Figura 11 - Espectros de RMN ^1H do biodiesel de tilapia



Os dados de RMN ^1H nos possibilitaram confirmar a obtenção dos ésteres e verificar a pureza do biodiesel de tilapia. No espectro de RMN ^1H do Biodiesel, observou-se os seguintes sinais: um singlete em 3,5 – 3-7 ppm na figura 11 o qual foi atribuído aos hidrogênios metílicos do grupo éster; um tripleto em 2,26 ppm atribuído ao metileno α -carbonila; e um mutipletto na região de 2,0 a 1,0 ppm referente aos grupos metilênicos da cadeia carbônica dos ésteres. O sinal em 5,3 ppm refere-se aos prótons olefínicos. Comparando os espectros de RMN ^1H do óleo de tilapia, Fig. 10, com o espectro dos ésteres-metílicos, da Fig. 11, pode se observar o desaparecimento total do deslocamento químico referente aos glicerídeos em $\delta = 4,1-4,3$ ppm. A ausência destes sinais no espectro do éster metílico sugere que ocorreu o consumo total do óleo utilizado como matéria-prima.

4.6 TG DO ÓLEO DE TILAPIA BRUTO E SUAS ETAPAS DE PURIFICAÇÃO E DO BIODIESEL DE ÓLEO DE TILAPIA

O perfil termogravimétrico dos óleos de tilapia foram obtidos em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ nos intervalos de 30°C até 600°C . As análises foram realizadas em razões de aquecimento de 5, 10, 15 e $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

O perfil do biodiesel foi obtido com os mesmos parâmetros, porém, apenas na faixa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

As figuras 12 a 15 apresentam as curvas TG e DTG com razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C para o óleo bruto, refinado e refinado seguido de branqueamento.

Figura 12 - Curvas TG e DTG com razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C para o óleo bruto.

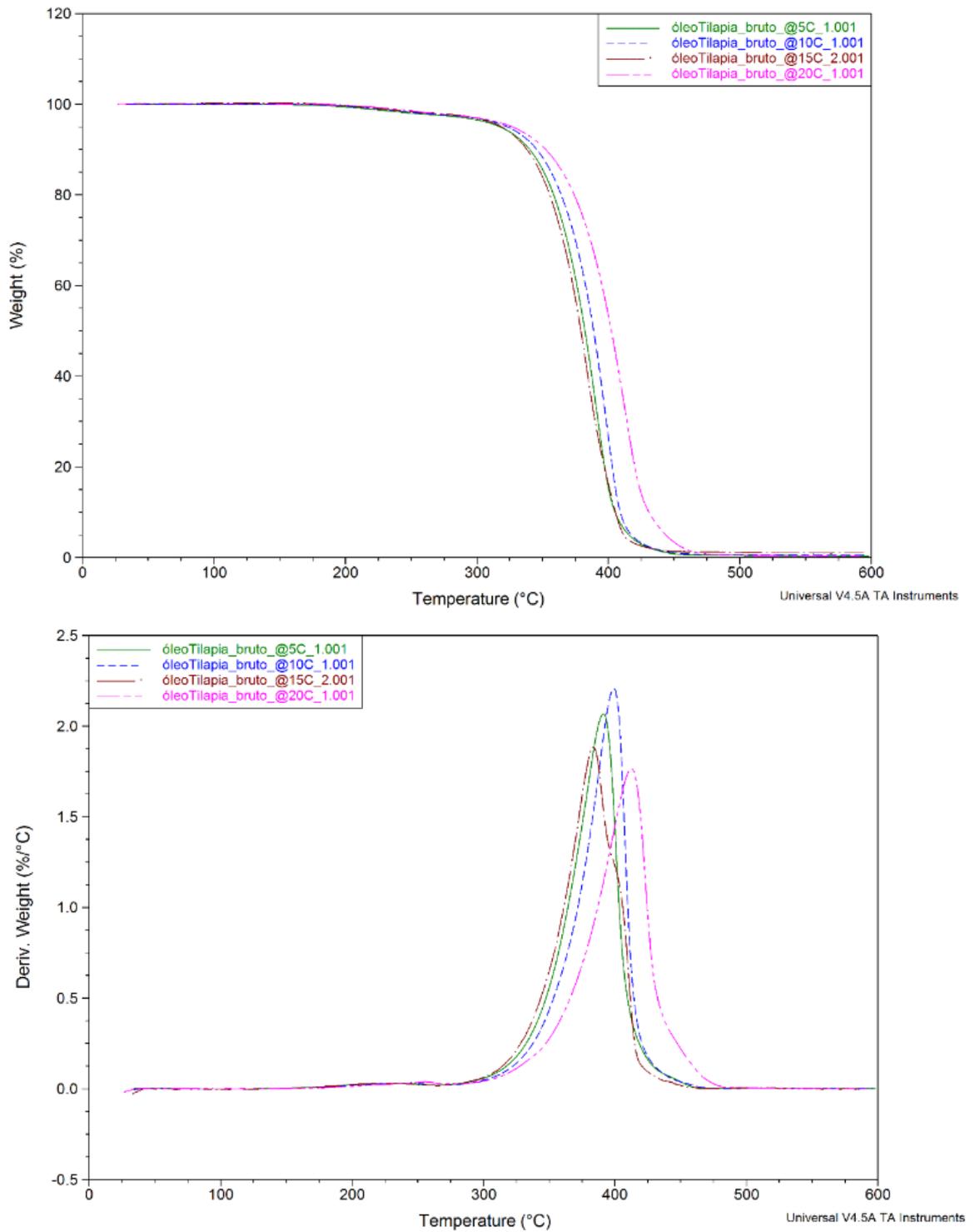


Figura 13 - Curvas TG e DTG com razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C para o óleo refinado.

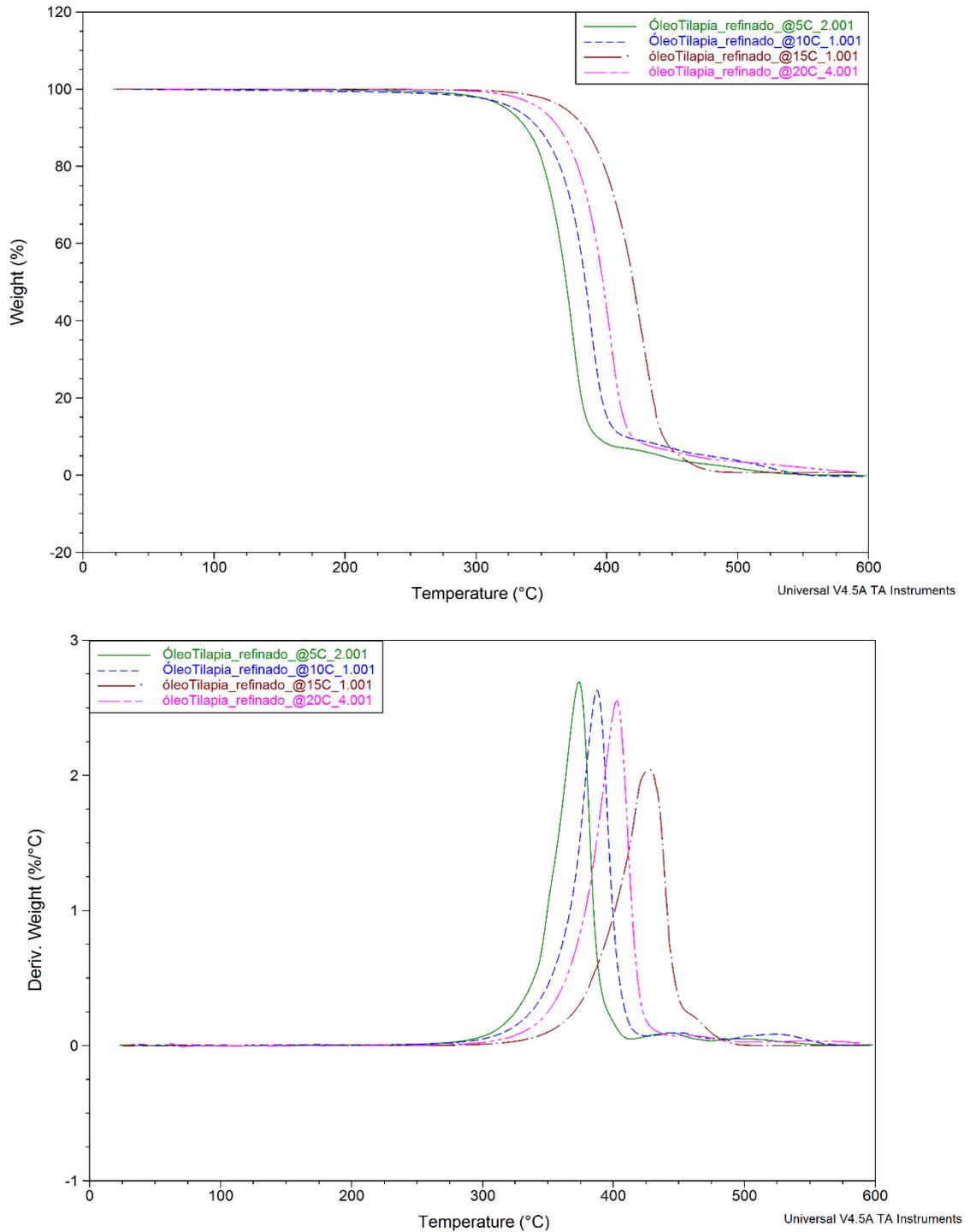


Figura 14 - Curvas TG e DTG com razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C para o óleo refinado e branqueado.

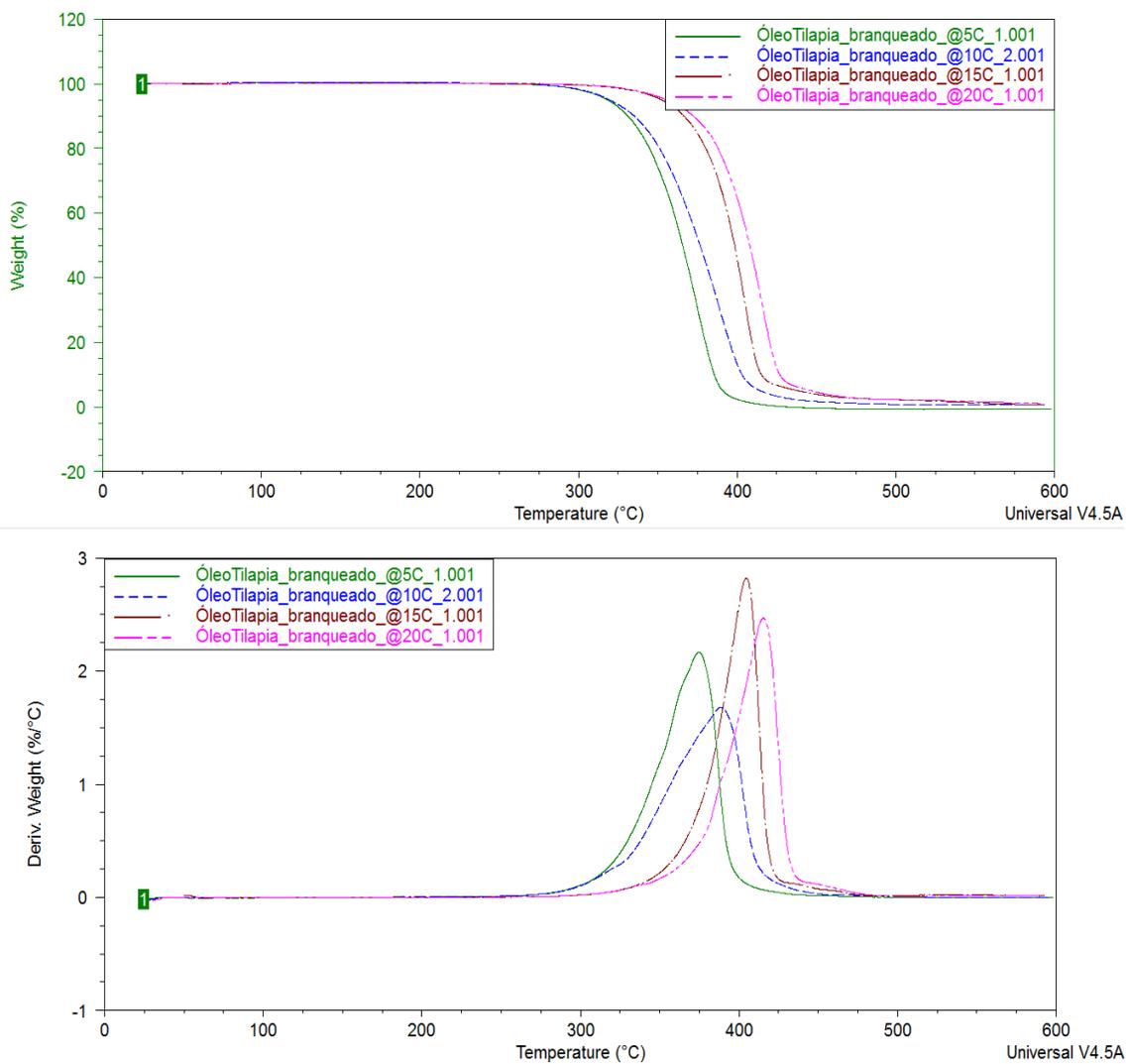
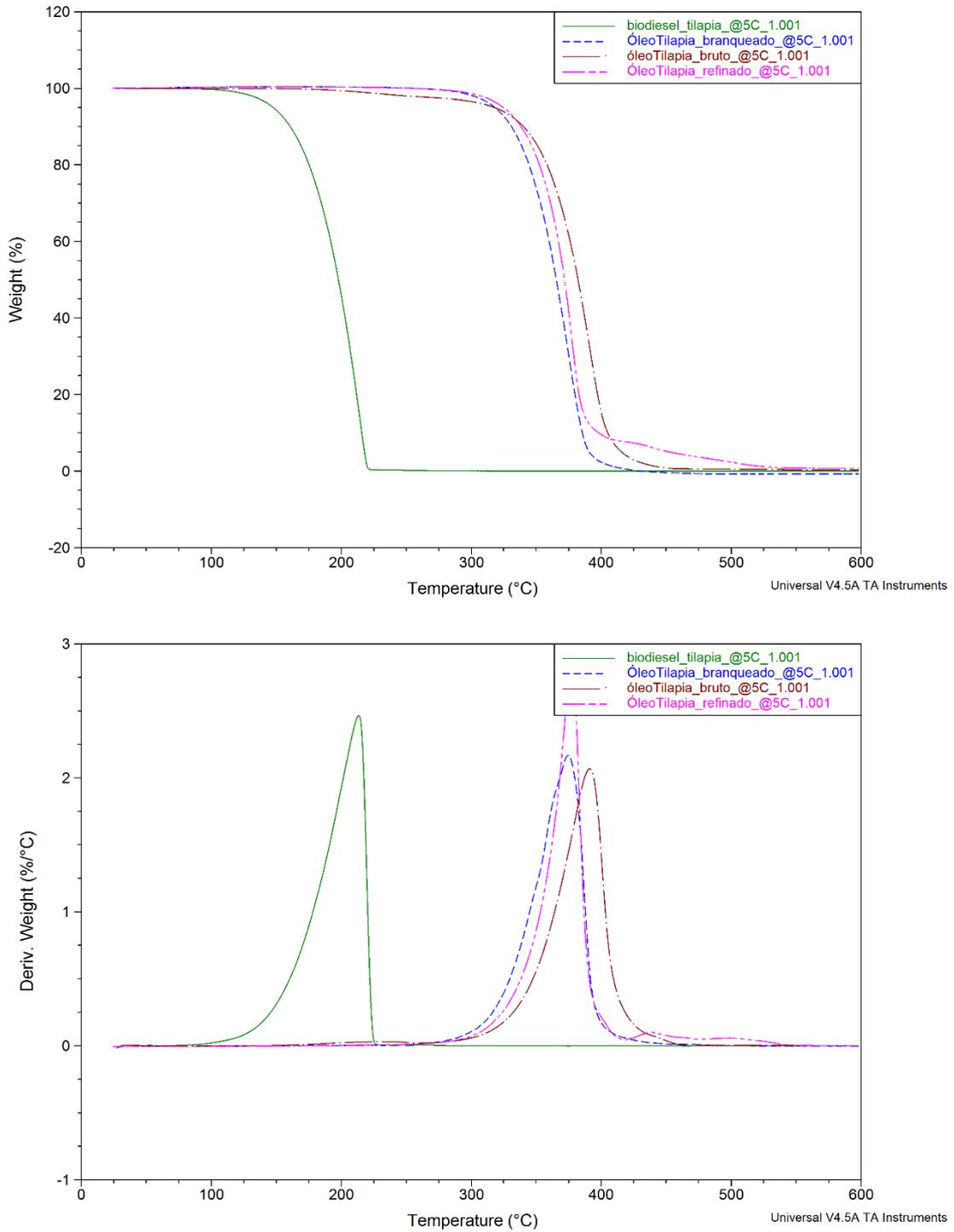


Figura 15 - Curvas TGs com razões de aquecimento de 5°C para os óleos bruto, refinado, branqueado e do biodiesel



De acordo com as curvas das figuras 12, 13 e 14, podemos observar um comportamento esperado das mesmas com a alteração de taxa de aquecimento, quanto maior a taxa de aquecimento, a curva se desloca para temperaturas mais altas, isso se dá pelo tempo em que a amostra fica em contato com a temperatura estabelecida para queima, ocorrendo assim de forma mais constante, contudo, nesses três casos, a curva na taxa de 15 °C não apresenta o comportamento esperado, sempre possuindo um comportamento anômalo. Já nas curvas da figura 13 referente ao óleo sem branquear, podemos observar um pequeno evento logo após ao evento principal, apresentando então a formação de algum resíduo durante o processo de purificação, contudo esse evento não é apresentado na figura 14 referente ao óleo já branqueado, sendo assim, eliminado durante esse processo.

Na curva do biodiesel na figura 15, nos mostra que sua estabilidade térmica mesmo que ainda seja alta, ocorre um decaimento em relação ao óleo sem transesterificar, já que a organização da estrutura dos triglicerídeos do óleo, é termicamente mais estável do que a do biodiesel. O triglicerídeo é quebrado para a formação dos ésteres metílicos e do glicerol como subproduto.

4.7 DSC DO BIODIESEL DE ÓLEO DE TILAPIA

As figuras 16 a 19, apresenta as curvas do perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de nitrogênio e as figuras 20 a 23 em atmosfera de ar sintético do óleo de tilapia e do biodiesel.

Figura 16 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de nitrogênio do óleo de tilapia bruto

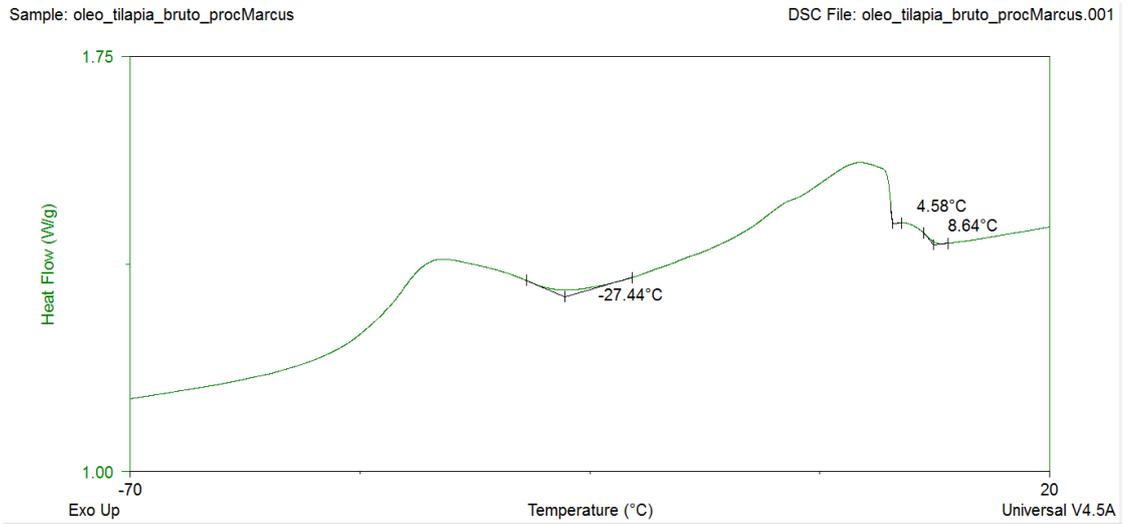


Figura 17 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de nitrogênio do óleo de tilapia sem branquear

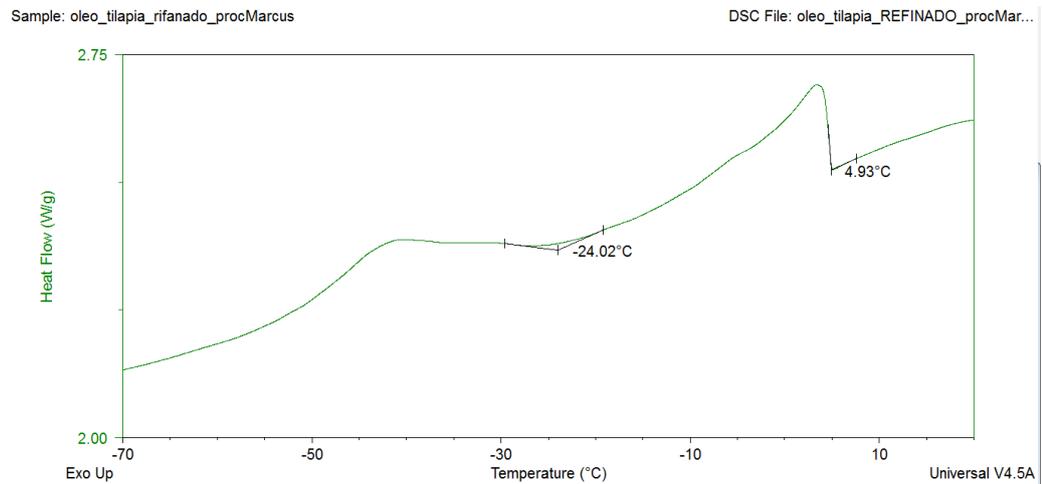


Figura 18 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de nitrogênio do óleo de tilapia branqueado

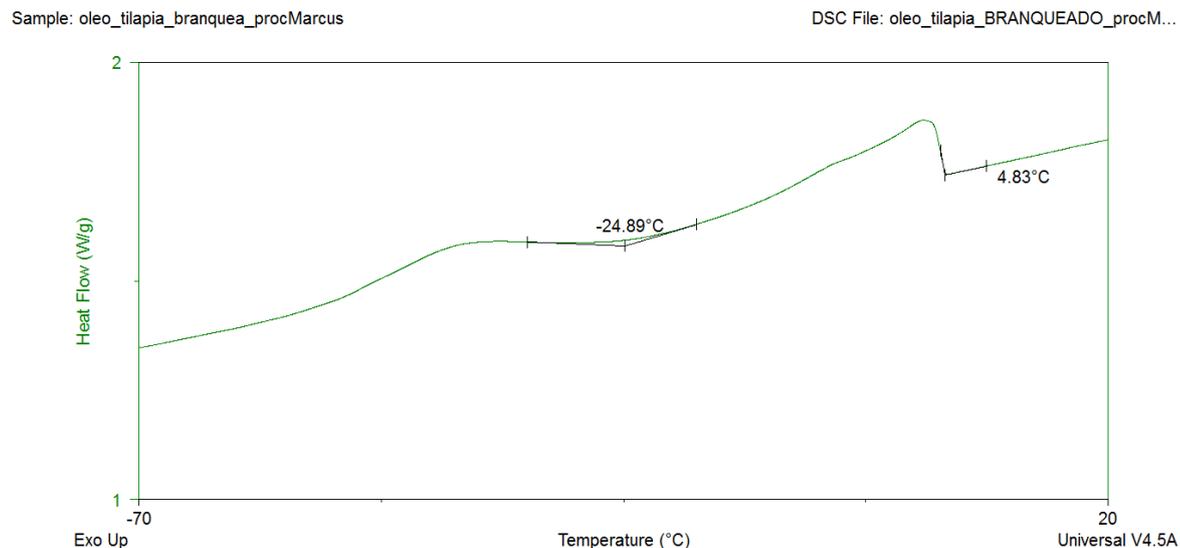
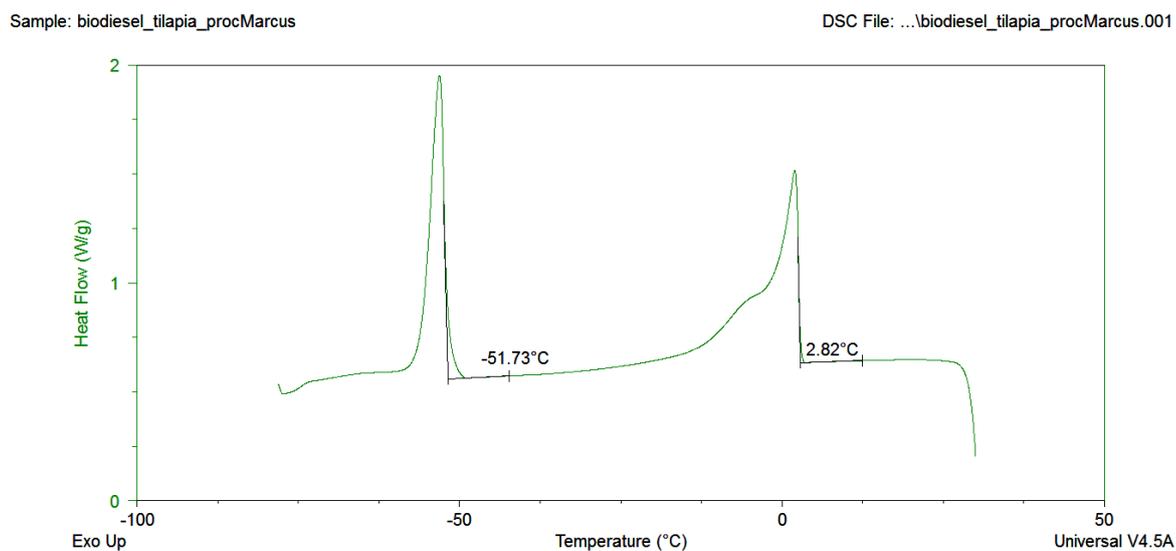


Figura 19 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de nitrogênio do biodiesel de óleo de tilapia



De acordo com as curvas DSC, observou-se duas transições exotérmicas, referentes as etapas de cristalização das cadeias insaturadas e saturadas. Na figura 16 podemos observar um evento em 8,64 °C que se trata de impurezas presentes no óleo bruto, já que esse evento não aparece nas curvas dos óleos com etapas de refino (figura 17 e 18). Já os outros eventos de cristalização permaneceram com valores inalterados, tanto para o óleo bruto como os que teve

etapas de refino, sendo o primeiro evento em cerca de 4.5 °C e 4.9 °C e outro em cerca de 24 °C.

Já para o biodiesel metílico (figura 19), possuímos eventos de cristalização dentro do que a ANP estipula, onde em temperaturas menores temos 2.82 °C para o primeiro e -51 °C para o segundo, o que já era esperado, já que o processo de transesterificação do óleo nos fornece um material com menores temperaturas de cristalização por causa da sua estrutura ser diferente.

Figura 20 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de ar sintético do óleo de tilapia bruto

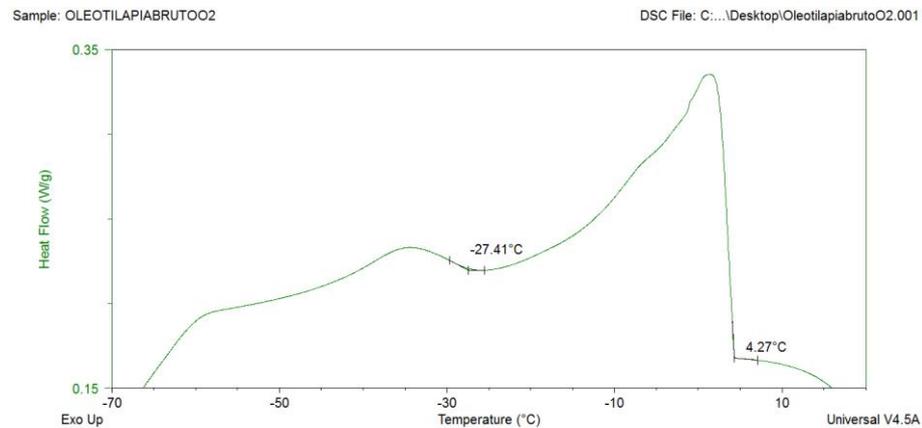


Figura 21 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de ar sintético do óleo de tilapia sem branquear.

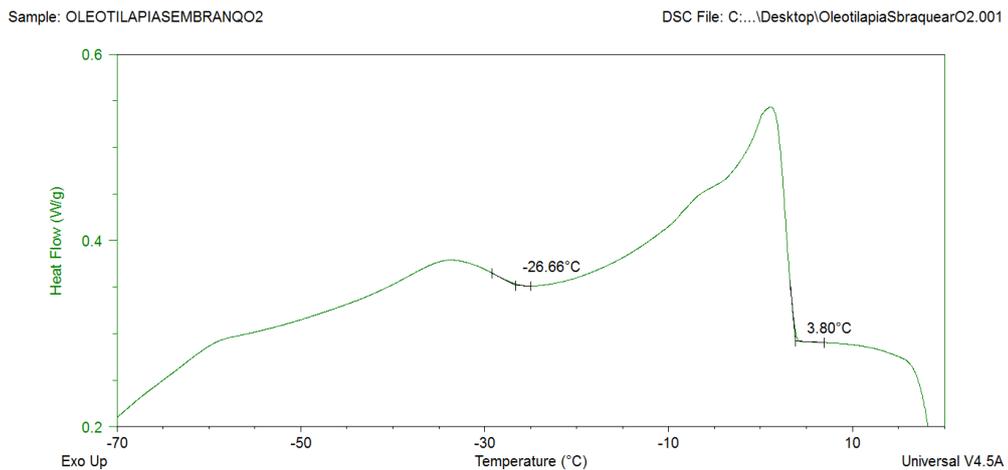


Figura 22 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de ar sintético do óleo de tilapia branqueado.

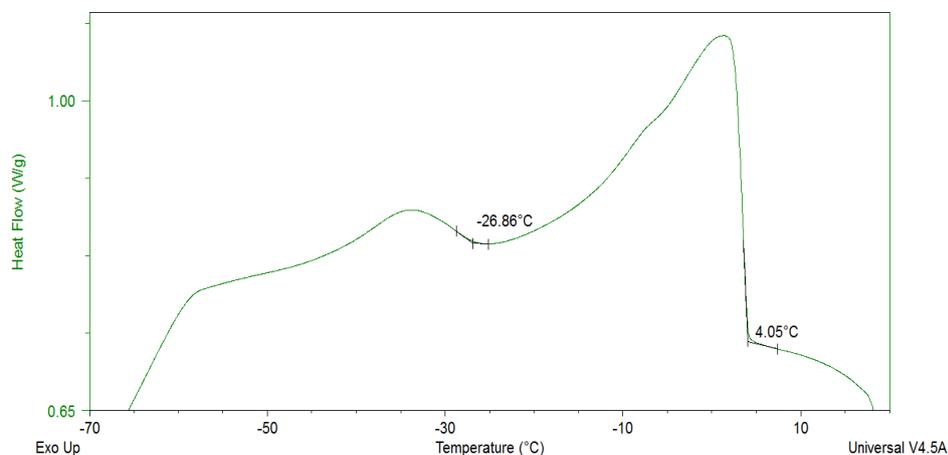
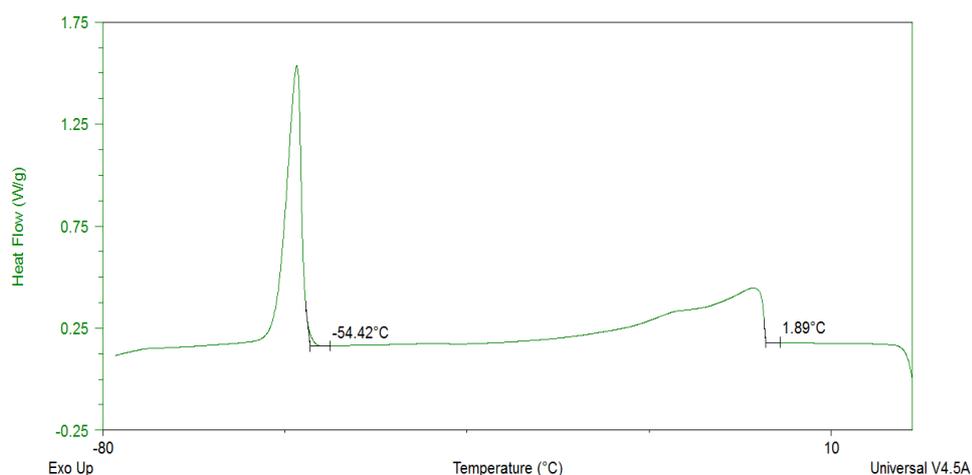


Figura 23 - Perfil Calorimétrico por DSC em atmosfera de ar sintético do biodiesel de tilapia.



Os resultados apresentados em atmosfera oxidativa representados pelas figuras 20 a 23, não se diferenciam de modo geral aos dados obtidos em atmosfera inerte, já que as condições estudadas não ocorrem nenhum tipo de degradação da amostra, já que foi estudada a cristalização da amostra.

Esses resultados são importantes para o uso do biodiesel como combustível, já que seu ponto de cristalização se inicia próximo dos 2°C, esse material sem o uso de nenhum aditivo é inadequado para países que possuam temperaturas, já que esse biodiesel poderia mudar de fase dentro do motor acarretando problemas para o mesmo.

5. CONCLUSÕES

O método de purificação utilizado da literatura para refino do óleo bruto apresentou um produto com um índice de acidez dentro da resolução da ANP, porém com um teor de água fora, como os processos utilizados para secagem não foram o suficiente, foi optado na utilização do material a um curto prazo para evitar algum tipo de degradação.

O índice de iodo não possui um limite na resolução, porém podemos comparar com outros óleos que ele possui um alto grau de insaturação, assim consequentemente, o óleo de tilapia é mais suscetível a rancidez oxidativa e o biodiesel é um material mais instável.

Pela cromatografia gasosa é apresentada uma composição de ésteres de ácido graxo insaturados maior que as de saturados o que justifica o alto índice de acidez.

Na produção do Biodiesel laboratorial a reação de transesterificação alcalina foi bem sucedida, como mostra os espectros de RMN ^1H , onde se observa o desaparecimento total do deslocamento químico referente aos glicerídeos e pelas curvas termogravimétricas do biodiesel, onde não apresenta inflexões na região de degradação do óleo.

Pelas curvas TG/DTG em atmosfera de nitrogênio, o óleo de tilapia apresenta maior estabilidade térmica que o Biodiesel, já que o produto final possui uma estrutura carbônica diferenciada. As curvas também mostram que o produto usou todo o óleo durante a síntese, já que não apresenta curvas de degradação em temperaturas na região do óleo de tilapia no termograma do biodiesel.

Nas curvas DSC dos óleos e do biodiesel foi verificado que todas as curvas possuem duas transições do estado líquido-sólido, uma que representa a solidificação de uma fração rica em compostos saturados e a outra que corresponde à fração rica em compostos insaturados. Nos fornece também, a temperatura de cristalização das amostras, podendo ser observado que o material não indicado para países mais frias, pois podem mudar de fase dentro do motor acarretando problemas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, S. C. A. Viabilidade técnico-econômica da utilização de biodiesel e motores diesel. In: COBEM - 2001, Uberlândia. Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 2001

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução n.50, de 23.12.2013 – Diário Oficial da União. Brasília: Governo Federal; 2013

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução n.45, de 25.8.2014 – Diário Oficial da União. Brasília: Governo Federal; 2014

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; <http://www.anp.gov.br/?pg=60468&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1413483959885>; Consultado em 16 de outubro de 2014.

BERY, C. C. S., NUNES, M. L., SILVA, G. F., SANTOS, J.A.B., BERY, C. S. Estudo da viabilidade do óleo de vísceras de peixes marinhos (*Seriola Dumerlii* (ARABAIANA), *Thunnus ssp* (ATUM), *Scomberomorus cavala* (CAVALA) e *Carcharrhinus spp* (CAÇÃO)) comercializados em Aracaju-SE para a produção de biodiesel. Revista GEINTEC.2012, Vol. 2/n. 3/ p.297-306

BOSCOLO, W.R.; FEIDEN, A. Industrialização de tilápia. Toledo, 2007.

BOSCOLO, W.R.; HAYASHI, C.; SOARES, C.M.; Desempenho e características de carcaça de machos revertidos de tilápias do Nilo (*Oreochromis niloticus*), linhagens tailandesa e comum, nas fases iniciais e de crescimento. Revista Brasileira de Zootecnia 2001;30(5):1391–6.

BROWN, M. E. Introduction to thermal analysis: techniques and applications. Londres: Springer, 2001.

CASTAGNOLLI, N. Piscicultura de água doce. Jaboticabal: Funep, 1992.

CORRÊA, C. V. T.; MOURA, G. G. D.; MARCELINO, I. P.; WAENGA, B. H. Reaproveitamento de gordura animal: Energia para o futuro. In: VII Mostra Científica Tecnológica da UFSC, 2008, Araquari.

DOMAN, L.; ARORA, V.; SINGER, L.; Et all International Energy Outlook 2016, U.S. Energy Information Administration.

EUROPEAN COMMISSION. White paper on internationally compatible biofuel standards. Brussels, 2011. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/energy/en/topics/renewable-energy>> . Acesso em: 10 jun. 2016

FACCINI, S. C. *Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja*. Porto Alegre: Centro de ciências exatas e da terra, Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

FACHIN, L. C.; et al. A reciclagem de resíduos sólidos como meio de geração de emprego e renda, análise dos problemas sócio-ambientais e do custo de oportunidade. 2014.

FERRARI *et al.* Biodiesel de Soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005

FITZSIMMONS, K. Tilápia: most important aquaculture species of the 21st century. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TILÁPIA AQUACULTURE, 5., 2000, Rio de Janeiro, Anais... Rio de Janeiro: ISTA, 2000. p. 3-8.

GALEMBECK, F.; BARBOSA, C. A. S.; SOUSA, R. A. Aproveitamento Sustentável de Biomassa e de Recursos Naturais na Inovação Química. *Quím. Nova*. 2009, 32, 571.

GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. Campinas, 2006

GARDNER, R.; KAZI, S.; ELLIS, E. M.; *Toxicol. Lett.* 2004, 148, 65

IONASHIRO, M. GOLITIO, I. Fundamentos da termogravimetria, Análise térmica diferencial, Calorimetria exploratória diferencial. 2004

IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial. 1. ed. São Paulo: Giz, 2005.

JANSEN, R. A. Biofuels in Brazil, in *Second Generation Biofuels and Biomass: Essential Guide for Investors, Scientists and Decision Makers*, 2012

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*, 1ª ed. São Paulo: Editora Blucher, 2006

LIMA, J. R. de O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M., SANTOS, L. S. S.; SANTOS, J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 3, 600-603, 2007

LINS, D. N. Sustentabilidade, Trabalho solicitado pelas Faculdades Metropolitanas Unidas, 2009.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

KOWALSKI, B. *Thermochim. Acta* 184 (1991) 49

MAIA, C. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (2005).

MARTINS, G. I. ET AL. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 42 (2015) 234–239

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N.; Renew. Sust. Energ. Rev. 10 (2006) 248

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. - Análise Térmica de. Materiais, IEditora, São Paulo, 300p (2002).

MORAIS, M.M.; PINTO, L. A. A.; ORTIZ, S.C.A.; CREXI, V.T.; SILVA, R.L., SILVA, J. D. Estudo do processo de refino do óleo de pescados. Revista do Instituto Adolfo Lutz, 2001

PIMENTA, T. V.; ANTONIASSI, R.; ANDRADE, M. H. C. de. Neutralização do óleo da polpa da macaúba. In: Congresso da rede Brasileira de tecnologia de biodiesel, 4.; Congresso Brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, 7., 2010, Belo Horizonte. Anais... Lavras: UFLA, 2010. v. 2, p. 775-776.

PIMENTEL, F. J. et al. Projeto biocombustível na região norte. Brasília: SIGEOR, 2007. 40 p. Sistema de Informação da Gestão Estratégica Orientada para Resultados.

RUDNIT et al., Thermochim. Acta 370 (2001) 135.

RODRIGUES, Rodrigo Augusto. Biodiesel no Brasil: Diversificação energética e inclusão social com sustentabilidade. In: O FUTURO da indústria: biodiesel. Brasília: MDIC, 2006. p. 15-26.

VASCONCELOS, M.M.M.; MESQUITA, M.S.C.; Albuquerque SP. Padrões físico-químicos e rendimentos de silagem ácida de tilápia. Revista Brasileira de Engenharia de Pesca 2011;6(1):27–37.

SILVA, J. D. Estudo do processo de refino do óleo de pescados. Revista do Instituto Adolfo LUTZ, 2001, v.60, n.1, p.23-33.

STORI, F.T.; BONILHA, L.E.C.; PESSATTI, M.L.; Proposta de aproveitamento dos resíduos das indústrias de beneficiamento de pescado de Santa Catarina com base num sistema gerencial de bolsa de resíduos. In: Garcia BG, editor. Responsabilidade Social das empresas: uma contribuição das Universidades. São Paulo: Peiró-polis; 2003. p. 373–406.

SUSSEL, F. R. Tilapicultura no Brasil e entraves na produção, 2013.

VARGAS, R.M.; SERCHELI, R.; SCHUCHARDT, U.; BRAZ, J.; Chem. Soc. 9 (1998) 199.

WESOLOWSKI, M.; ERECINSKA, J. Acta 323 (1998) 137.