



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO REGIONAL

CURSO DE TECNOLOGIA EM PRODUÇÃO SUCROALCOOLEIRA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO COMPARATIVO DA OBTENÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ETANOL E
DO ÓLEO FÚSEL**

REBECA ESTANISLAU MACHADO

João Pessoa/PB

Dezembro/2021

Rebeca Estanislau Machado

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ESTUDO COMPARATIVO DA OBTENÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ETANOL E
DO ÓLEO FÚSEL

Trabalho de Conclusão do Curso de Tecnologia em
Produção Sucroalcooleira do Centro de Tecnologia e
Desenvolvimento Regional da Universidade Federal da
Paraíba, como requisito para a obtenção do grau de
Tecnólogo em Produção Sucroalcooleira.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Danielle Christine Almeida
Jaguaribe

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Joelma Morais Ferreira

João Pessoa/PB

Dezembro/2021

Catálogo na publicação
Seção de Catálogo e Classificação

M149e Machado, Rebeca Estanislau.

Estudo Comparativo da obtenção do biodiesel a partir
do

etanol e do óleo fúsel / Rebeca Estanislau Machado. -
João Pessoa, 2021.

50 f. : il.

Orientação: Danielle Jaguaribe.

Coorientação: Joelma Ferreira.

TCC (Graduação) - UFPB/CTDR.

1. Indústria sucroalcooleira. 2. Resíduos
industriais.

3. Óleo fúsel. 4. Biodiesel. I. Jaguaribe, Danielle.

II. Ferreira, Joelma. III. Título.

UFPB/CTDR

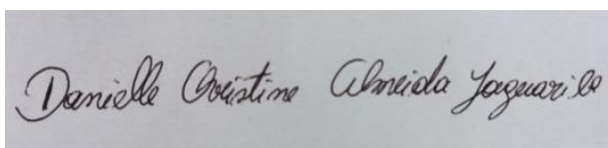
CDU 661.722(078.7)

ESTUDO COMPARATIVO DA OBTENÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ETANOL E DO ÓLEO FÚSEL

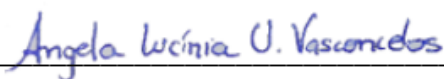
REBECA ESTANISLAU MACHADO

TCC aprovado em 09/12/2021, como requisito para a conclusão do curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira da Universidade Federal da Paraíba.

BANCA EXAMINADORA:



Prof^ª. Dr^ª. Danielle Christine Almeida Jaguaribe - (UFPB - Orientadora)



Prof^ª. Dr^ª. Ângela Lucinia Urtiga Vasconcelos - (UFPB - Membro interno)



Prof^ª. Dr^ª. Erika Adriana de Santana Gomes - (UFPB - Membro interno)

João Pessoa, 13 de Dezembro de 2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me ajudado e dado forças para chegar até aqui. A minha família pela paciência. A orientadora Prof.^a Dr.^a Danielle Jaguaribe, pelos conselhos, auxílios nas análises de laboratório e ajuda com todo o projeto do TCC, a supervisora Prof.^a Dr.^a Joelma Morais Ferreira por conseguir materiais para as análises, a todos os Docentes do Curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) que sempre estiveram disponíveis para ajudar com dúvidas e questionamentos tanto dos conteúdos ministrado em sala, quanto relacionados à vida. Gostaria também de agradecer aos discentes Anderson Luiz Pereira da Silva, Camila Pereira da Silva e Rachel Reis da Silva que se interessaram pelo tema e disponibilizaram tempo para estudar as análises e compreender mais o projeto. Aos técnicos do laboratório Ângela Lima Menezes de Queiroz e Natasha Carolina Melo Diniz, por disponibilizarem recursos para elaboração e execução dos ensaios.

RESUMO

A crescente preocupação com o meio ambiente, tem estimulado a procura por fontes energéticas alternativas como por exemplo, energia a partir de biomassas a partir de resíduos industriais e rejeitos. A indústria sucroalcooleira é uma grande aliada na geração de bioprodutos e de energia, fazendo parte de 9% da matriz energética brasileira. No entanto, não são: o bagaço de cana de açúcar, a vinhaça e a palha, os únicos subprodutos que podem ser aproveitados. Um resíduo abundante, mas de pouca utilização desse tipo de indústria é o óleo fúsel. Sendo composto por álcoois superiores, que apresentam alto poder calorífico. Uma alternativa para esse resíduo seria a produção do biodiesel. O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo comparativo do biodiesel a partir do etanol e do óleo fúsel, fazendo-se posteriormente uma comparação entre eles. Foi utilizado óleo fúsel, etanol e óleo de soja nas proporções de álcool/óleo de 9:1, 12:1 e 13:1. Para obtenção do biodiesel foi realizado o processo de transesterificação por catálise básica. Foram preparadas dez amostras, cada uma com proporções e tempos reacionais diferentes. Determinou-se as caracterizações físico-químicas das amostras, bem como os índices regulamentados pela ANP. Constatou-se que alguns índices, bem como parâmetros físico-químicos, para algumas amostras, encontram-se em conformidade com o que é estabelecido pela ANP. Em relação ao objeto do estudo é a comparação entre o biodiesel etílico e o biodiesel sintetizado a partir do óleo fúsel. Pode-se concluir que ambos são bons para desenvolver o biodiesel, porém é necessário mais estudo para viabilizar a sua produção e comercialização. Quanto ao rendimento reacional, obteve-se em média um valor de 75,3%, valor este que se encontra abaixo do rendimento esperado para o biodiesel etílico de soja, que se encontra na faixa dos 95%. Após este estudo acredita-se que o biodiesel obtido a partir do óleo fúsel, tem um enorme potencial para ser utilizado comercialmente, e é um produto abundante no setor sucroalcooleiro.

Palavras-chave: *Indústria Sucroalcooleira, resíduos industriais, óleo fúsel, biodiesel.*

ABSTRACT

The growing concern for the environment has stimulated the demand for alternative energy sources such as energy from biomass from industrial waste and tailings. The sugar-alcohol industry is a great ally in the generation of bioproducts and energy, being part of 9% of the Brazilian energy matrix. However, it is not sugarcane bagasse, vinasse and straw, the only by-products that can be used. An abundant residue, but of little use of this type of industry is the fuel oil. Being composed of superior alcohols, which have high calorific value. An alternative to this residue would be biodiesel production. The objective of this work was to perform a comparative study of biodiesel from ethanol and fuel oil, and later a comparison was made between them. Fuel oil, ethanol and soybean oil were used in the alcohol/oil ratios of 9:1, 12:1 and 13:1. To obtain biodiesel, the transesterification process was performed by basic catalysis. Ten samples were prepared, each with different proportions and reactional times. The physicochemical characterizations of the samples were determined, as well as the indexes regulated by the ANP. It was found that some indices, as well as physical-chemical parameters, for some samples, are in accordance with what is established by the ANP. In relation to the object of the study is the comparison between ethyl biodiesel and biodiesel synthesized from fuel oil. It can be concluded that both are good for developing biodiesel, but more study is needed to enable its production and commercialization. Regarding the reaction yield, an average value of 75.3% was obtained, which is below the expected yield for soybean ethanol biodiesel, which is in the range of 95%. After this study it is believed that biodiesel obtained from fuel oil, has a huge potential to be used commercially, and is an abundant product in the sugar and alcohol sector.

Keywords: Sugar-alcohol industry, industrial waste, fuel oil, biodiesel.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ácidos graxos: AG

ANP: Agência Nacional do Petróleo

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTDR: Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional

g: Gramas

HCl: Ácido Clorídrico

IA: Índice de Acidez

IP: Índice de Peróxido

IS: Índice de Saponificação

Kg: Quilograma

KI: Iodeto de Potássio

KOH: Hidróxido de Potássio

m³: Metros cúbicos

MAC: Ministério da Educação

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

mg: Miligrama

mL: Mililitro

mm²: Milímetro quadrado

NaOH: Hidróxido de Sódio

NR: Normas Regulamentadoras

°C: Graus Celsius

POP's: Processos Operacionais Padrão

Proálcool: Programa Nacional do Alcool

rpm: Rotação por minuto

TAG: triglicerídeos

UFPB: Universidade Federal da Paraíba

Um: Umidade

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 Equação do Índice de acidez.....	33
Equação 2- Equação do Índice de saponificação.....	33
Equação 3 – Equação do Índice de peróxido.....	34
Equação 4 – Equação da umidade	35
Equação 5 – Equação da viscosidade cinemática	36
Equação 6- Equação da densidade relativa.....	37
Equação 7 – Equação da massa específica	38
Equação 8 – Equação do cálculo rendimento	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela com as especificações da produção	31
Tabela 2 - Tabela com os resultados das análises do óleo fúsel	39
Tabela 3 - Tabela com os resultados das análises do biodiesel	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição do óleo de soja	19
Figura 2 - Reação de transesterificação do biodiesel.....	20
Figura 3 - Reação geral de transesterificação	21
Figura 4 - Reação de transesterificação por catálise básica.....	21
Figura 5 - Tabela de especificação do biodiesel	23
Figura 6 - Processo de destilação do álcool etílico hidratado.....	26
Figura 7 – Amostras dos óleos fúsel cedidos para o trabalho amostra da usina X (a) e amostra da usina Y (b).....	28
Figura 8 - Fluxograma de obtenção do biodiesel.....	30
Figura 9 - Figura da produção de biodiesel (processo de separação de fases)	32
Figura 10 - Análise pelo método de Stokes	35
Figura 11 - Figura da análise de pH.....	37

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVO	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1 Biodiesel	18
3.1.1 Matéria-prima	18
3.1.2 Influência da matéria-prima na composição do biodiesel	19
3.1.3 Processos de obtenção do biodiesel.....	20
3.1.4 Reação de transesterificação	20
3.1.5 Reação de transesterificação por catálise alcalina e básica	21
3.1.6 Influências geradas pelo tipo de álcool e razão molar	22
3.1.7 Especificação do biodiesel.....	22
3.2 Óleo fúsel.....	23
3.2.1 Processo de obtenção do álcool etílico e óleo fúsel.....	24
3.2.2 Processo de remoção do óleo fúsel na coluna de retificação	25
3.2.3 Possíveis aplicações do óleo fúsel	26
3.3 GESTÃO AMBIENTAL DOS RESÍDUOS SUCROALCOOLEIROS	27
4 METODOLOGIA.....	28
4.1 Catalisadores utilizados na Síntese do Biodiesel Etílico e a partir do Óleo Fúsel	29
4.2 Escolha do óleo de soja.....	29
4.3 Síntese do Biodiesel Etílico e a partir do Óleo Fúsel	29
4.4 Produção do biodiesel	30
4.5 Avaliação dos parâmetros de qualidade do óleo fúsel utilizado no processo, bem como as amostras de Biodiesel sintetizadas.....	32

4.5.1 Índice de acidez	32
4.5.2 Índice de saponificação.....	33
4.5.3 Índice de peróxido	34
4.5.4 Umidade.....	34
4.5.5 Viscosidade cinemática pelo método de Stokes.....	35
4.5.6 Densidade relativa	36
4.5.7 Determinação de pH	37
4.5.8 Massa específica	37
4.5.9 Cálculo do rendimento.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
6. CONCLUSÃO.....	43
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1 INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo provém principalmente dos combustíveis derivados do petróleo, do carvão e gás natural. Os combustíveis fósseis são obtidos de fontes não renováveis, tendo a possibilidade de que se tornem escassos, deixem de existir ou sua extração não seja economicamente viável. A crescente preocupação com o meio ambiente, têm estimulado a procura por fontes de energia alternativas como por exemplo as biomassas, os resíduos industriais, rejeitos, entre outros.

Países como o Brasil que dispõe de condições climáticas favoráveis, terras férteis e vasto território, possuem vantagens na diversificação e produção de biocombustíveis. Outro fator em que o Brasil possui vantagem é a história da política energética. A política energética teve início com a criação do Proálcool (Programa Nacional do Alcool) em 1975, o qual teve o intuito de diminuir a dependência nacional em relação ao petróleo importado e amenizar as consecutivas crises do setor sucroalcooleiro (AUGUSTO *et al.*, 2018).

Em 1925, surgiu o primeiro ato de implementação do etanol como matriz energética brasileira. Entretanto, só em 1933 tornou-se obrigatória a utilização de etanol na gasolina pela Lei nº 737. Atualmente, o álcool etílico anidro é misturado na gasolina em atendimento às previsões legais na proporção de 27% de etanol anidro para 73% de gasolina, sendo considerada comum, e 25% de etanol anidro para 75% de gasolina, sendo considerada premium. A adição tem como objetivo aumentar o potencial antidetonante. No ano de 2019, é permitido a adição de biodiesel no óleo diesel seguindo a seguinte proporção até 11% de biodiesel para até 89% de óleo diesel. Já no ano de 2021 essa proporção aumentou passando a ser 13% de biodiesel para 87% de óleo diesel (ANP, 2020 e ANP, 2021).

A produção do álcool etílico hidratado e anidro na indústria sucroalcooleira é geradora de resíduos provenientes do processo de destilação, sendo considerado os resíduos a vinhaça, glicerina, óleo fúsel e demais resíduos. O óleo fúsel é a fração menos volátil produzida no processo fermentativo do álcool etílico hidratado, tendo a sua retirada na coluna de retificação. Para cada 1000 litros de álcool etílico anidro retirados na coluna de retificação são também retirados 2,5 litros de óleo fúsel. O óleo fúsel é um resíduo da produção de álcool etílico hidratado, o qual pode ser utilizado em muitos seguimentos dentro da própria indústria (PERES *et al.*, 2001).

Conforme Perez *et al.* (2001), a composição do óleo fúsel pode variar devido às condições de processamento, matéria-prima, tempo de estágio, tipo de levedura, tempo de fermentação, entre outros. Devido a tais fatores tem-se em sua composição álcoois superiores, sendo eles metílico, etílico, n-propílico, isoamílico, isobutílico e em menores proporções acetato de metila, acetato de amila, 3-pentanol, álcool n-butílico, acetato de hexila, n-octanol, n-decanol, álcool n-amílico, formiato de etila álcool 2-butílico, benzoato de metila, acetaldeído e propionaldeído.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo um estudo comparativo dos biodieseis a partir da produzidos a partir do etanol e óleo fúsel, ambos com óleo de soja, tendo como enfoque a possibilidade de melhoramento econômico no processo produtivo do biodiesel e o aproveitamento de resíduos da indústria sucroalcooleira.

2.2 Objetivos específicos

- Produção do biodiesel a partir do etanol e do óleo fúsel, em diferentes proporções óleo/álcool, utilizando dois tipos diferentes de catalisadores básicos;
- Caracterizações físico-químicas dos biodieseis obtidos: pH, densidade, massa específica e viscosidade;
- Obtenção dos Índices de Caracterização dos produtos finais, tais como o Índice de Acidez, Índice de Peróxido e Índice de Saponificação;
- Comparação dos resultados com a Tabela da ANP e estudos científicos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biodiesel

O desenvolvimento do biodiesel começou em 1895 com a pesquisa de Rudolf Diesel. Seu principal objetivo era a queima dos óleos vegetais em substituição aos combustíveis fósseis. Porém na época não foi possível o desenvolvimento da pesquisa. Com a disponibilidade de novos equipamentos e tecnologias tornou possível a utilização de fontes renováveis para a geração de energia. Os óleos vegetais como fonte de energia tiveram viabilidade de produção. As primeiras análises de viabilidade no Brasil foram em 1982, o qual foram analisadas as misturas de 30% de éster etílico de soja com 70% de óleo diesel, porém devido aos altos custos de produção inibiram o uso comercial (MAC, 2006).

As matérias-primas para a produção de biodiesel variam, podendo ser de óleos vegetais a gordura residual. A principal composição desses tipos de óleos são os triacilgliceróis ou normalmente chamado de TAG (triglicerídeos). Os TAG são ésteres de ácidos graxos (AG) e glicerol (glicerina).

Para cada tipo de óleo tem-se uma concentração de AG ligados à cadeia de glicerol. Como cada AG apresenta propriedades químicas individuais, o perfil de AG é o parâmetro influenciador sobre as propriedades dos óleos vegetais e gorduras animais, como por exemplo, o óleo de soja tem em sua composição predominante o ácido oléico, o óleo de babaçu tem predominantemente o ácido laurídico e no sebo bovino o ácido esteárico (RAMOS *et al.*, 2006).

3.1.1 Matéria-prima

A escolha da matéria-prima depende principalmente de fatores geográficos. O Brasil por sua vez, possui grande extensão territorial e apresenta uma gama de matérias-primas para a produção de biodiesel a partir de origem vegetal, como por exemplo a mamona, soja, milho, semente de algodão, canola, girassol, babaçu, pinhão, dendê, macaúba e o amendoim, além dos óleos de origem animal como a gorduras de frango, sebo bovino, sebo suíno e óleos de vísceras de peixes. Outras formas de se obter biodiesel são: as microalgas e óleos utilizados na cocção de alimentos (MAC, 2006 e BELTRÃO, 2008).

3.1.2 Influência da matéria-prima na composição do biodiesel

Fatores que influenciam o produto final são a composição química da matéria-prima, o perfil de AG, a tecnologia do processo de fabricação, a técnica utilizada, o rendimento do processo de conversão.

As gorduras animais apresentam maior quantidade de compostos saturados, como os ésteres dos ácidos palmítico e esteárico, sendo assim tem-se o aumento da viscosidade em comparação às outras matérias-primas. A presença dos ésteres influencia a estabilidade de oxidação e o ponto de névoa, podendo causar problemas no sistema de injeção dos motores que possuem o processo de ignição por compressão (MENEGETTI *et al.*, 2013 e FONSECA, 2013).

O óleo de soja por sua vez possui grande quantidade de ácido oleico e possui certas quantidades de ácido graxo livre, isso faz com que tenha um maior teor de acidez. A concentração de ácidos graxos gera maior ou menor produção de biodiesel metílico, tenha maior ou menor conversão dos ácidos em ésteres facilitando a produção e diminuindo o tempo de reação. A composição do óleo de soja pode ser visualizada na Figura 1 (KNOTHE, *et al.*, 2006 e RAMOS *et al.*, 2016).

Figura 1 - Composição do óleo de soja

Composição em ácidos graxos para triacilglicerídeos de óleo de soja	Estrutura	Porcentagem presente no glicerídeo ^a
-	C<14	< 0,1
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Ácido Esteárico	C18:0	1,4 - 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 1,0
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5

^aRDC Nº482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Fonte: Adaptado de MENEGHETTI *et al.*, 2013.

3.1.3 Processos de obtenção do biodiesel

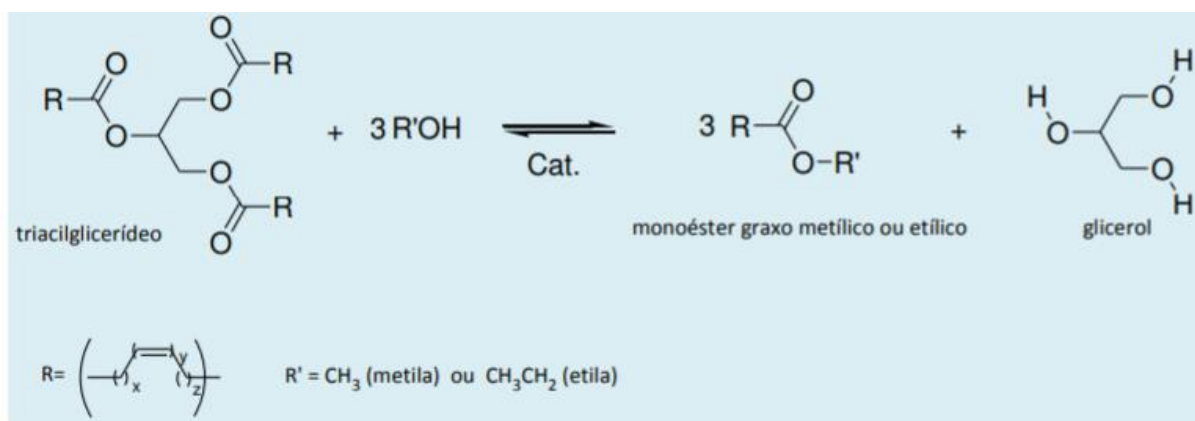
O biodiesel pode ser obtido por meio de três reações químicas chamadas de transesterificação, craqueamento e esterificação. A primeira reação consiste na interação de um triglicerídeo com um álcool (etanol ou metanol) na presença de um catalisador básico ou ácido. A segunda reação consiste na quebra das moléculas dos óleos vegetais através do aquecimento e ausência de oxigênio levando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. A terceira reação consiste na reação de um ácido graxo com um mono-álcool na presença de um catalisador ácido (KNOTHE *et al.*, 2006 e FONSECA, 2013).

3.1.4 Reação de transesterificação

As transesterificações são reações orgânicas, o qual um triglicerídeo reage quimicamente com um álcool na presença de um ácido ou uma base forte, gerando em sua maioria ésteres de ácidos graxos e glicerol como pode ser demonstrado na Figura 2. A presença de um catalisador sendo ele um ácido ou base forte acelera o processo de conversão, assim aumentando o rendimento. A relação estequiométrica do álcool e do óleo é de 3:1, porém na prática é necessário um excedente de álcool a fim de forçar o equilíbrio para o lado do produto esperado, com isso temos a relação de 6:1. A reação global do processo de transesterificação pode ser visualizada na Figura 3 (MEHER *et al.*, 2006 e GERIS *et al.*, 2007).

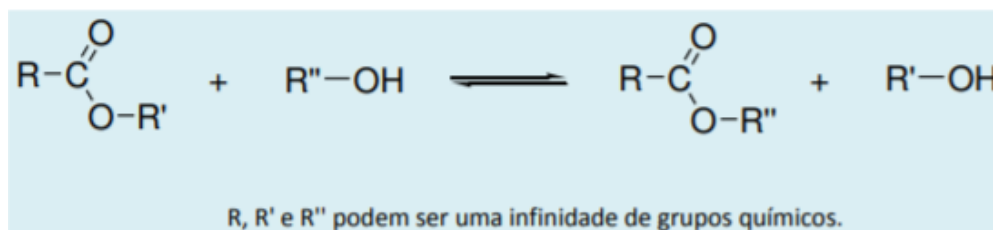
Há vários processos de transesterificação sendo os três mais comuns alcoólise, acidólise ou interesterificação, sendo o primeiro a reação de um éster com um álcool, o segundo a reação de um éster com um ácido carboxílico e o terceiro a reação de um éster com outro éster.

Figura 2 - Reação de transesterificação do biodiesel



Fonte: MENEGHETTI *et al.*, 2013.

Figura 3 - Reação geral de transesterificação

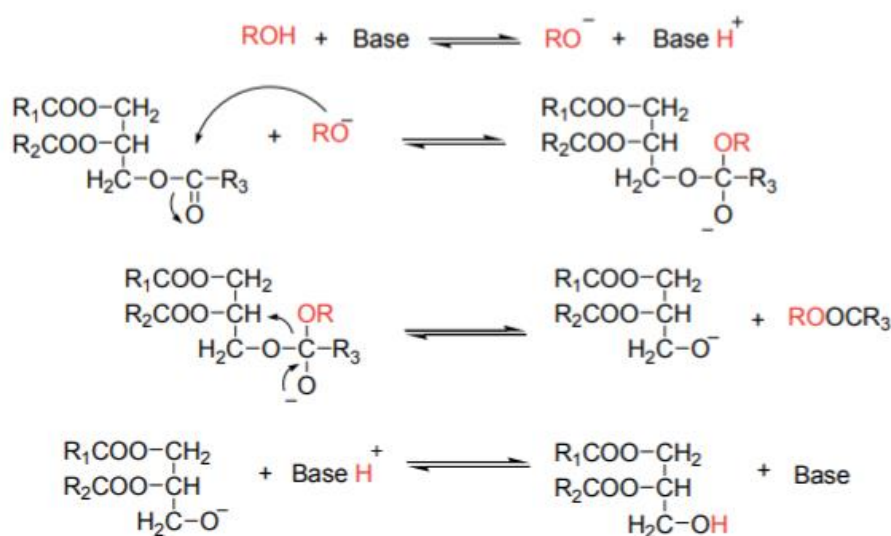


Fonte: MENEGHETTI *et al.*, 2013.

3.1.5 Reação de transesterificação por catálise alcalina e básica

A transesterificação por catálise ácida tem vantagens em relação a catálise alcalina, nos seguintes quesitos altos rendimentos e não há favorecimento de reações de saponificação, porém a catálise ácida necessita de alta razão molar entre o álcool e o óleo, demanda longos períodos de síntese. Devido aos fatores desfavoráveis a catálise básica é mais utilizada nos processos industriais. Além de não necessitar de altas razões de álcool e óleo, o processo ocorre de forma mais rápida, os catalisadores básicos são mais fáceis de serem manipulados e menos corrosivos se comparado aos catalisadores ácidos. A desvantagem desse método é a formação de sabão, devido ao favorecimento da reação de saponificação dos glicerídeos e dos ésteres monoalquílicos. O catalisador básico mais utilizado nas indústrias são os da família dos hidróxidos. A reação de transesterificação pode ser visualizada na Figura 4 (GARCIA, 2006 e PINTO *et al.*, 2005).

Figura 4 - Reação de transesterificação por catálise básica



Fonte: COSTA, 2011.

O processo inicia-se com a reação da base com o álcool, gerando um alcóxido e um catalisador protonado. Depois da primeira reação ocorrem duas em seguida, sendo a primeira o ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo, o qual gera um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico, na segunda reação o catalisador é desprotonado, gerando um diglicerídeo ativo que reage com uma segunda molécula de álcool e inicia outro ciclo catalítico. Os monoglicerídeos e diglicerídeos gerados são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de glicerol e ésteres monoalquílicos. As reações secundárias são indesejáveis, devido ao consumo excessivo de catalisadores, o qual diminui o rendimento da produção do biodiesel, dificulta a purificação do biodiesel, além de dificultar o processo de separação do glicerol (GARCIA, 2006; SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS; 1998 e COSTA, 2011).

O álcool é o agente transesterificante empregado na fabricação do biodiesel, sendo a segunda parcela mais importante na composição dos custos de produção do biodiesel.

3.1.6 Influências geradas pelo tipo de álcool e razão molar

A escolha de um álcool adequado é muito importante para a conversão do triglicerídeo em éster. E muito embora os álcoois de cadeia curta, a exemplo do metanol e etanol sejam utilizados por produzirem uma alta conversão em ésteres, o etanol não é tão utilizado, pela sua baixa conversão em biodiesel, em relação ao metanol.

Outra variável de extrema importância na síntese do biodiesel é a razão molar álcool/óleo. Razões molares menores, requerem um maior tempo reacional, já as razões molares maiores a conversão é aumentada.

3.1.7 Especificação do biodiesel

As especificações do biodiesel estão relacionadas com as características físicas e químicas, o qual tem por finalidade garantir o controle de qualidade do produto e adequação para sua utilização. Além de assegurar a qualidade do produto, as análises podem garantir o bom funcionamento do produto nos motores e a preservação do meio ambiente. O biodiesel só pode ser vendido, se os distribuidores atenderem as especificações técnicas exigidos pela norma brasileira nº42/04 da ANP revogado pela Resolução ANP nº 784/19.

A especificação que está em vigor atualmente pode ser visualizada na Figura 5, o qual está conforme a Resolução ANP Nº 842, 14 de maio de 2021.

Figura 5 - Tabela de especificação do biodiesel

CARACTERÍSTICAS		UNIDADE	LIMITE	MÉTODOS		
				ABNT NBR	ASTM	EN
1	Número de cetano, mín.	-	51,0	-	D613 D6890	EN ISO 5165 EN 15195
2	Massa específica a 20 °C (1)	kg/m³	761,2 - 806,5	7148 14065	D1298 D4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
3	Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0	7974 14598	D56 D93 D3828 D7094	EN ISO 2719
4	Viscosidade Cinemática a 40 °C (2)	mm²/s	2,00 - 4,50	10441	D445 D7042	EN ISO 3104
5	Destilação					
5.1	10% vol., recuperados, mín.	°C	180,0	9619	D86	EN ISO 3405
5.2	50% vol., recuperados		245,0 - 295,0			
5.3	95% vol., recuperados, máx.		370,0			
6	Índice de Acidez, máx.	mgKOH/g	0,3	14248	D664 D974	-
7	Lubricidade a 60 °C, máx. (3)	µm	460	-	D6079	EN ISO 12156-1
8	Total de aromáticos, máx.	% (m/m)	11	-	D5186 D6591	EN 12916 SIS 155116
9	Teor de enxofre, máx.	mg/kg	10,0	-	D2622 D5453 D7039 D7220	EN ISO 20846 EN ISO 20884
10	Teor de cinzas, máx.	% (m/m)	0,01	9842	D482	EN ISO 6245
11	Teor de água, máx.	mg/kg	200	-	D6304	EN ISO 12937
12	Contaminação total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN 12662
13	Corrosividade ao cobre (3h a 50 °C)	-	1	14359	D130	EN ISO 2160
14	Estabilidade à oxidação, máx. (4)	g/m³	25	-	D2274 D5304	EN ISO 12205
15	Teor de farnesano, mín. (5)	% (m/m)	96	-	D7974 e métodos de cromatografia gasosa	-
16	Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(6)	14747	D6371	-

Fonte: ANP, 2021.

3.2 Óleo fúsel

O álcool é o agente transesterificante empregado na fabricação do biodiesel, sendo a segunda parcela mais importante na composição dos custos de produção do biodiesel.

Conforme Knothe *et al.*, (2006), o metanol pode ser considerado o álcool mais utilizado na produção de ésteres de ácidos graxos, tendo como intuito a geração de biodiesel. Apesar de sua grande utilização na produção de biodiesel este composto é altamente tóxico, podendo ocasionar problemas de saúde como cegueira, câncer e óbito, caso seja manipulado sem o seguimento das Normas Regulamentadoras (NR), Processos Operacionais Padrão (POP's), dispostos nos laboratórios e equipamentos das usinas.

A terminologia óleo fúsel é designado para misturas de álcoois superiores obtidos em no processo de purificação do álcool etílico hidratado. Conforme a CONAB (2021), a safra 2020/2021 pode produzir cerca de 69,75 milhões de litros de óleo fúsel, considerando a produção de 27,9 bilhões de litros de etanol.

O óleo fúsel tem como componente majoritário a soma dos isômeros 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico). No óleo fúsel também se encontram álcool etílico, isobutílico, n-amílico, n-butílico, propílico, butílico, hexílico, heptílico, além de ácidos, ésteres e aldeídos (PATIL, 2002).

3.2.1 Processo de obtenção do álcool etílico e óleo fúsel

O processo de obtenção do óleo fúsel está relacionado com a produção do etanol, sendo a sua produção advinda da cana. O processo produtivo começa com a plantação e colheita da cana de açúcar, podendo variar a quantidade de sacarose presente no colmo. A variação pode ocorrer devido a variedade de cana, condições climáticas, composição do solo, tipo de vida biótica, tipo de cultivo e insumos aplicados. Consequentemente, todos os fatores influenciam a produção de álcool etílico e óleo fúsel.

Após o processo de colheita, a cana é levada ao setor de produção para extrair o caldo. Depois de tratado o caldo, é acrescentado o fermento (*Saccharomyces Cerevisiae*). O fermento/microrganismo irá converter a sacarose presente no meio em álcool etílico, após o processo de separação do fermento e mosto fermentado, o mosto é enviado para a etapa de destilação que tem como objetivo separar os compostos pela diferença de volatilidade, sendo uma fase vapor entrando em contato com a fase líquida, esse processo se dá pela transferência de massa e de energia (FOUST, 1977).

3.2.2 Processo de remoção do óleo fúsel na coluna de retificação

Após o processo de destilação do álcool etílico hidratado, o álcool é encaminhado para a coluna de retificação para ser concentrado diminuindo a concentração de água e outros componentes, tornando-se álcool etílico anidro. Através desse processo tem-se a obtenção do óleo fúsel, sendo considerado um resíduo da coluna de retificação.

Mais especificamente, o etanol hidratado, com o teor alcoólico entre (95,1% a 96,6% °GL ou 92,5% a 94,7% INPM), pode ser encaminhado para a coluna de desidratação, onde através do uso da peneira molecular (adsorção) ou da adição de um terceiro componente o qual tem maior afinidade pela água, consegue-se retirar a água residual do etanol hidratado a valores mínimos, produzindo o etanol anidro com o residual mínimo de água 99,6 % (°GL) ou 99,3% (INPM) (FOUST, 1977 e PATIL, 2002).

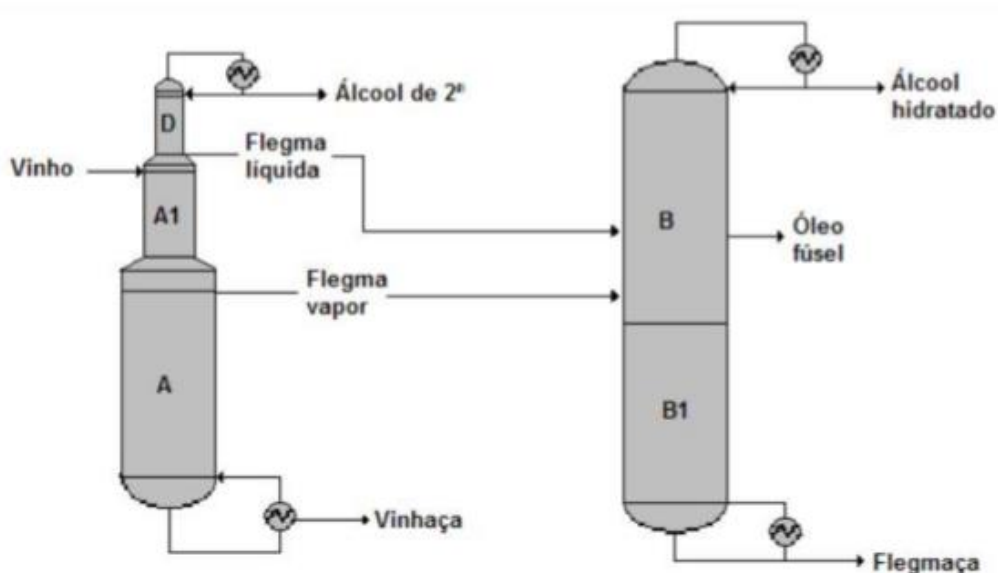
A volatilidade relativa dos álcoois superiores nas soluções aquosas de etanol depende da fração molar do etanol e a concentração dos álcoois superiores no líquido. Na produção de álcool etílico tem-se a obtenção do álcool isoamílico e outros álcoois (em menores concentrações) na forma de óleo fúsel.

O processo de obtenção desse subproduto começa com a destilação do mosto fermentado/vinho na seção de esgotamento, no qual o vinho entra no processo pela Coluna A1 e é aquecido com os vapores que sobem da calandra na Coluna A, ocorrido esse processo o vinho começa a entrar em ebulição devido a transferência de energia, nessa fase o vinho perde a maior parte das impurezas e os compostos mais voláteis passam da Coluna A1 para a D (PATIL, 2002 e FOUST, 1977).

Na Coluna D os compostos evaporados passam pelos condensadores saindo de vapor para líquido, sendo constituído por álcoois superiores. A mistura líquida-vapor extraída é chamada de flegma e é direcionada para a seção de retificação, no qual entra na base da Coluna B e é aquecido, com o vapor gerado pelo aquecimento sobe pela coluna do destilador até chegar ao topo dando origem ao álcool etílico hidratado, os vapores condensados no topo da coluna retorna ao processo como refluxo. Abaixo da entrada do refluxo é feita a retirada do álcool hidratado. O flegma que permanece vai esgotando gradativamente, sendo o óleo fúsel um produto gerado pelo esgotamento (PATIL, 2002 e FOUST, 1977).

A volatilidade do álcool isoamílico decresce ao longo do esgotamento, sendo a sua maior concentração na fase líquida. Nas primeiras bandejas da coluna B1, o álcool isoamílico se mantém em maior proporção na fase líquida, devido à corrente líquida que passa da coluna B para a coluna B1. A solução fica diluída conforme a fração líquida é caminha para o fundo da coluna B1. Nesse processo tem-se o aumento do coeficiente de atividade do álcool isoamílico e aumento da sua volatilidade, levando o álcool a se concentrar majoritariamente na fase vapor e novamente levado para a coluna B. Para que não tenha a formação de um ciclo, é necessário retirar o óleo fúsel. (PATIL, 2002 e FOUST, 1977). Todo o processo pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6 - Processo de destilação do álcool etílico hidratado



Fonte: JUNQUEIRA, 2010.

As primeiras destilarias de etanol realizavam destilações em batelada com cortes intermediários na temperatura entre 105-135 °C, as frações que eram recuperadas de óleo fúsel tinham como destinação tanques separados e utilização nas usinas. Atualmente a maioria das destilarias operam de modo contínuo, onde tem-se a retirada do óleo fúsel na coluna de retificação, sendo que a quantidade de óleo fúsel retirada da coluna de retificação, dependendo da tecnologia empregada (PATIL, 2002).

3.2.3 Possíveis aplicações do óleo fúsel

O biodiesel a partir do óleo fúsel não é a única rota de utilização desse resíduo. O óleo fúsel pode ser também utilizado na indústria alimentícia como solvente na preparação de

saborizantes, na indústria farmacêutica para a realização do diagnóstico bacteriano através do teste de Indol, na indústria têxtil como diluente e/ou solvente, na agricultura como herbicida.

No entanto, apesar de tantas possibilidades de utilização do óleo fúsel, ainda é muito limitada, não sendo aproveitado dentro da própria usina Sucroalcooleira, uma vez que estas vendem a terceiros, ou descartam esse resíduo. Com isso, esse tipo de indústria não gera valor agregado aos seus subprodutos, impossibilitando a geração de valor social, havendo ainda a possibilidade de contaminação do meio ambiente (SILVA, 2019).

3.3 GESTÃO AMBIENTAL DOS RESÍDUOS SUCROALCOOLEIROS

A regulamentação ambiental na agroindústria canavieira é obrigatória, uma vez que essa atividade sem o devido controle pode ocasionar impactos ambientais negativos além de afetar também o setor produtivo.

A gestão ambiental tem o intuito de desenvolver os recursos empregados na produção e oferecer uma destinação econômica e ambiental viável para os excedentes. O setor sucroalcooleiro tem as atividades econômicas bem consolidadas no território brasileiro. Sendo o setor relacionado com alguns impactos ambientais como a contaminação de lençóis freáticos, lixiviação e compactação do solo, mosca de estábulos, contaminação do ar com as queimadas. Devido a isso é necessário que a gestão ambiental ocorra desde a área agrícola até a disposição dos insumos.

Conforme a Resolução do CONAMA 01/1986 caracteriza como impacto ambiental qualquer alteração das propriedades física, químicas e biológicas do meio ambiente, causada pelas atividades humanas que diretamente ou indiretamente afetam a saúde, segurança, bem-estar da população, o qual está relacionado também às atividades sociais, econômicas, preservação da biota e com a qualidade dos recursos ambientais.

Conforme a Lei nº 12.651/12 incluído pela Lei nº 12.727/12, o desenvolvimento sustentável é compromisso de todas as indústrias. Tendo a obrigação de preservação das florestas, vegetações nativas, biodiversidade, o solo e os recursos hídricos, levando ao estímulo de pesquisas científicas para o uso sustentável do solo, água, criação e mobilização de incentivos econômicos para a preservação e recuperação da vegetação nativa, sendo assim promover o desenvolvimento de atividades produtivas sustentáveis.

4 METODOLOGIA

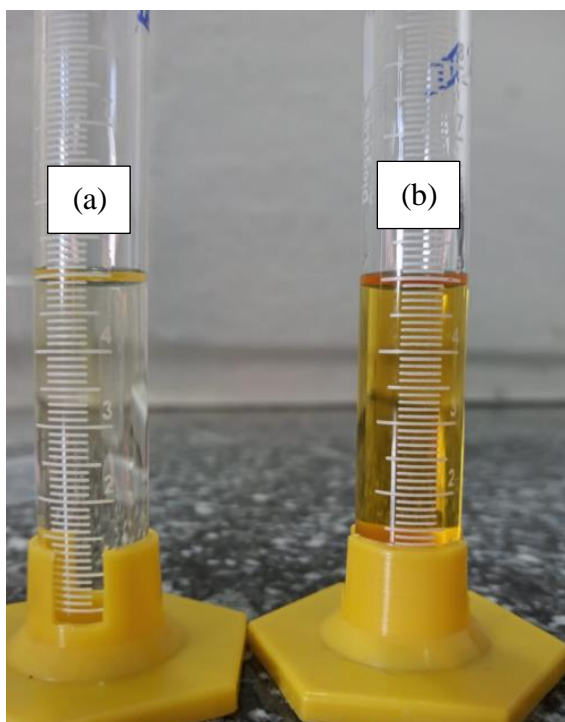
O estudo foi desenvolvido e realizado na Universidade Federal da Paraíba (UFPB) nos Laboratórios de Tecnologia de Alimentos, Laboratório de Operações Unitárias e Laboratório de Análises Físico-química localizados no Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional (CTDR). Todas as análises foram realizadas em duplicata e os resultados são as médias das análises.

O óleo fúsel foi recebido de duas usinas distintas, sendo uma da Região do Estado da Paraíba (usina X (a)) e a outra do Estado de Pernambuco (usina Y (b)). Na Figura 7 podem ser visualizadas as duas amostras.

Foi utilizado neste trabalho o óleo fúsel da usina X, pois o mesmo não necessitava de purificação. Já o óleo advindo da usina Y, estava sujo, necessitando de purificação, o qual é realizado em coluna de destilação muito longa e os laboratórios não possuem o devido equipamento.

A escolha do etanol para a síntese do biodiesel, mesmo o etanol não sendo muito utilizado devido a sua baixa reatividade em comparação ao metanol, foi devido à disponibilidade desse reagente e falta de metanol.

Figura 7 – Amostras dos óleos fúsel cedidos para o trabalho amostra da usina X (a) e amostra da usina Y (b)



Fonte: Autoria Própria, 2021.

4.1 Catalisadores utilizados na Síntese do Biodiesel Etílico e a partir do Óleo Fúsel

A escolha da transesterificação básica, deu-se pelo fato de que este tipo de reação, demanda baixas temperaturas (abaixo de 100°C) e pressão atmosférica, ainda assim, proporcionando um rendimento alto e baixo tempo reacional. Ademais, o processo alcalino é menos corrosivo do que o processo de transesterificação ácida.

Os catalisadores alcalinos escolhidos para reação de transesterificação deste trabalho, foram o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), uma vez que aumentam a rapidez da reação, em até 4000 vezes.

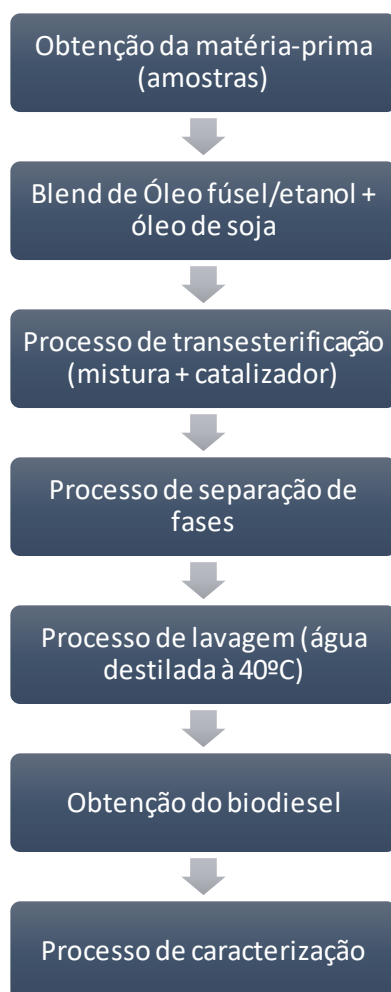
4.2 Escolha do óleo de soja

O óleo utilizado neste trabalho foi o óleo comercial de soja, muito utilizado na maioria dos trabalhos que tratam do assunto, e uma vez que o biodiesel derivado do óleo de soja, em combinação com catalisadores básicos, apresenta um rendimento bastante expressivo (QUESSADA *et al*, 2010)

4.3 Síntese do Biodiesel Etílico e a partir do Óleo Fúsel

A Figura 8 demonstra de forma geral as etapas do processo de produção do biodiesel a partir do óleo fúsel e etanol, sendo utilizado óleo de soja, sintetizados pela rota etílica e catálise básica.

Figura 8 - Fluxograma de obtenção do biodiesel



Fonte: Autoria Própria, 2021.

4.4 Produção do biodiesel

O óleo fúsel adquirido não necessitou de purificação com coletas de fração, ou clarificação, sendo assim, a produção do biodiesel foi realizada com o óleo fúsel na forma bruta.

A sínteses das amostras de biodiesel foram realizadas por meio de transesterificação por catálise básica em um sistema adaptado com béquer, suporte universal, garra, termômetro, agitador e banho maria.

Foram preparadas 10 amostras com o álcool etílico e óleo fúsel, ambas com óleo de soja, nomeadas de A1 a A10, de acordo com a Tabela 1:

Tabela 1 - Tabela com as especificações da produção

Amostras	Tipo de Álcool	Tipo de Catalisador	Catalisador (%)	Proporção álcool:óleo (v/v)	Tempo reacional (horas)
A1	Álcool etílico	KOH	0,9	9:1	2
A2	Álcool etílico	NaOH	0,9	9:1	2
A3	Óleo fúsel	KOH	0,9	9:1	2
A4	Óleo fúsel	NaOH	0,9	9:1	2
A5	Álcool etílico	KOH	1,2	12:1	3
A6	Álcool etílico	NaOH	1,2	12:1	3
A7	Óleo fúsel	KOH	1,2	12:1	3
A8	Óleo fúsel	NaOH	1,2	12:1	3
A9	Óleo fúsel	KOH	1,5	13:1	4
A10	Óleo fúsel	NaOH	1,5	13:1	4

Fonte: Autoria Própria, 2021.

Para a realização de todas as amostras a temperatura foi fixada em 70°C e agitação de 300 rpm. Em seguida, os produtos foram colocados em funis de separação, ficando em repouso por 24 horas, para a separação das fases biodiesel/glicerol.

Após a separação das fases, as amostras foram lavadas com água deionizada na temperatura morna (40°C), durante 5 minutos, e novamente postas em funis de separação, com o intuito de retirar a quantidade de água de lavagem, bem como as impurezas remanescentes. Após o processo de separação onde a fase menos densa é descartada, as amostras coletadas foram postas no dessecador com sílica em gel durante 10 dias, para a retirada da umidade. As amostras em repouso, podem ser visualizadas na Figura 9:

Figura 9 - Figura da produção de biodiesel (processo de separação de fases)



Fonte: Autoria Própria, 2021.

4.5 Avaliação dos parâmetros de qualidade do óleo fúsel utilizado no processo, bem como as amostras de Biodiesel sintetizadas

Todas as soluções utilizadas para as determinações a seguir, foram preparadas no dia da sua utilização.

4.5.1 Índice de acidez

O índice de acidez representa a massa necessária de um hidróxido alcalino para neutralizar os ácidos graxos livres. O valor é resultado em miligramas de hidróxido alcalino por grama de amostra analisada.

O índice de acidez foi determinado por meio de titulação, segundo o método descrito por Inocêncio (2016). O método consiste em utilizar solução de NaOH ou KOH 0,1 M para titular o ácido graxo livre na amostra. Em cada amostra foi pesado 2,0 g de biodiesel, acrescentado 25 ml de solução de éter/etanol (2:1) e fenolftaleína após homogeneização da solução, a amostra é titulada até o aparecimento da coloração rosa. O cálculo de acidez (IA) é determinado de acordo com a Eq. 1.

$$IA = \frac{(5,6 * V_{KOH} * f_{KOH})}{M_{amostra}} \quad (1)$$

Onde,

5,6 - O equivalente em gramas de NaOH

V_{KOH} - O volume em mL de KOH gasto para titular a amostra (mL)

f_{KOH} - Fator de correção da solução de KOH (mol/L)

$M_{amostra}$ - Massa em gramas da amostra (g)

4.5.2 Índice de saponificação

O índice de saponificação representa a massa em miligramas de hidróxido de potássio requerida para saponificar 1,0 grama de óleo.

O índice de saponificação (IS) foi determinado por meio de titulação, segundo o método Vogel (1981). O método consiste na pesagem de 2,0 g de biodiesel, sendo adicionado após a pesagem, a solução alcoólica de KOH a 4% e aquecida durante 30 minutos. Após o resfriamento foi acrescentado fenolftaleína à solução e titulada com Ácido Clorídrico (HCl) 0,5 M, até o desaparecimento da cor rosa. A diferença entre a quantidade em mL de HCl gasto na titulação é equivalente à quantidade de KOH gasto na saponificação, cujo índice é dado pela Eq. 2.

$$\acute{I}S = \frac{(V * f * 28)}{M} \quad (2)$$

Onde,

V - O volume em mL de HCl gasto na titulação (mL)

f - O fator de correção do HCl (mol/L)

28 - O equivalente em grama de HCl

M - A massa da amostra (g)

4.5.3 Índice de peróxido

O biodiesel apresenta suscetibilidade à reação de degradação oxidativa e hidrolítica, o que altera a sua qualidade e possibilita ações corrosivas. O Índice de Peróxido é o índice mais utilizado para avaliar o estado de degradação do biodiesel, entretanto, este índice não é mencionado nas normas da ANP. Ele normalmente é utilizado para identificar o começo do processo de oxidação, o qual há a presença de hidroperóxidos e peróxidos (BONDIOLI *et al.*, 2003).

O índice de peróxido (IP) foi determinado por meio de titulação, segundo o método do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). O método consiste em utilizar solução de Tiossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 M para titular o iodo livre na amostra. Em cada amostra são pesadas 5,0 g de biodiesel e adicionado 30 ml de solução de Ácido Acético e Clorofórmio (3:2) e homogeneizada. Após a homogeneização da solução, é adicionado 0,5 ml de KI (Iodeto de Potássio) repousa por 1 minuto e é adicionado 30 ml de água destilada, o indicador utilizado na análise é a solução de amido 1%. O índice de peróxido é determinado pela Eq. 3.

$$P(\text{mEq Peróxido}/1000 \text{ g}) = \frac{A * N * 1000}{M} \quad (3)$$

Onde,

A - O volume de Tiossulfato de Sódio utilizado na titulação da amostra (mL)

$N_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$ - Normalidade da solução de Tiossulfato de Sódio (mol/L)

M - Massa da amostra (óleo fúsel em gramas)

4.5.4 Umidade

A determinação do teor de umidade é de grande importância dentro dos padrões de qualidade do biodiesel, pois esse fator pode vir a prejudicar o desempenho do motor, como qualidade das emissões da queima, degradação/oxidação do biodiesel durante o processo de estocagem e entre outros.

A umidade foi determinada por meio de secagem no dessecado. As amostras de biodiesel foram postas em ampolas e pesadas, depois foram encaminhadas para o dessecador (com sílica em gel trocada), o qual ficaram em repouso durante o período de dez dias, passado

o período de dez dias, foram novamente pesadas. Esse procedimento foi repetido até que a massa permanecesse constante. A umidade é determinada de acordo com a Eq. 4.

$$Um \% = (massa\ úmida - massa\ seca) \times 100 \quad (4)$$

Onde,

Massa úmida - A massa da amostra antes do processo de secagem (g)

Massa seca - A massa da amostra depois do processo de secagem (g)

Preferiu-se não utilizar a estufa, uma vez, que além da evaporação da umidade, haveria evaporação dos álcoois.

4.5.5 Viscosidade cinemática pelo método de Stokes

Esse índice expressa a resistência do biodiesel ao escoamento, e é muito importante para garantir o controle do funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, além de preservar a sua característica de lubricidade. A utilização do método de Stokes pode ser visualizada na Figura 10:

Figura 10 - Análise pelo método de Stokes



Fonte: Autoria Própria, 2021.

O Índice de Viscosidade foi determinado por meio do método de Stokes (Hoppler). O método de Stokes em acrescentar uma determinada quantidade de líquido em uma bureta, tomar a medida do comprimento da bureta e soltar uma esfera no seu interior. As medidas da esfera foram previamente tomadas, para posterior cálculo do seu volume.

Com o auxílio de um cronometro é marcado o tempo em que a esfera percorre a bureta. A viscosidade é então, determinada pela Eq. 5.

$$\mu = \frac{2 * r^2 * g (\rho_{esfera} - \rho_{biodiesel})}{9 * v_{esfera}} \quad (5)$$

Onde,

r^2 - O raio da esfera

g - Aceleração da gravidade (m/s^2)

ρ_{esfera} - Massa específica da esfera

$\rho_{biodiesel}$ - Massa específica do biodiesel

v_{esfera} - Velocidade da esfera

4.5.6 Densidade relativa

Os motores são projetados para operar com combustíveis em determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Quando há a variação de densidade o conteúdo energético da porção injetada e o ar/combustível na câmara de combustão sofrem alterações (SHERIVE, 2002)

Valores de densidades acima das faixas de regulação podem levar à mistura rica de ar e combustível a variar seu percentual, o que pode ocasionar no aumento da emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e materiais particulados. Entretanto, a densidade com valores baixos pode favorecer a formação de misturas pobres, o que ocasiona à perda de potência do motor e o aumento de consumo de combustível. As normas utilizadas para este ensaio foram ASTM – D1298 e NBR – 7148 (ANP).

A densidade relativa foi determinada em relação a massa específica do líquido padrão, ou seja, a água. O cálculo da densidade relativa é determinado pela Eq. 6.

$$\rho = \frac{\rho_{amostra}}{\rho_{\acute{a}gua}} \quad (6)$$

Onde,

$\rho_{amostra}$ - Massa específica da amostra (kg/m)

$\rho_{\acute{a}gua}$ - Massa específica da água (kg/m)

4.5.7 Determinação de pH

A determinação de pH é por meio da quantidade íons H^+ e OH^- , utilizando a Tira Universal de pH. O método consiste em um béquer colocar a amostra e em seguida colocar o papel indicador de pH, aguardar o resultado. A utilização das fitas pode ser observada na Figura 11.

Figura 11 - Figura da análise de pH



Fonte: Autoria Própria, 2021.

4.5.8 Massa específica

A massa específica foi determinada por meio de pesagens, segundo o método Boyle. O método consiste em pesar a bureta, depois acrescentar 5 ml de amostra e pesar novamente. O cálculo de massa específica é determinado de acordo com a Eq. 7.

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (7)$$

Onde,

M = Massa da amostra (óleo fúsel em gramas)

V = Volume utilizado na análise (mL)

4.5.9 Cálculo do rendimento

O rendimento do biodiesel foi calculado através da Eq. 8.

$$R(\%) = \frac{V_{biodiesel\ obtido}}{V_{biodiesel\ preparado}} \times 100 \quad (8)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as análises foram feitas em duplicata e os resultados são as médias das análises. Na Tabela 2 encontram-se os valores das análises físico-químicas para caracterização do óleo fúsel e na Tabela 3 encontram-se os valores das análises físico-químicas para a caracterização do biodiesel. Estas análises são importantes, devido aos seus valores determinarem diversas propriedades do biodiesel, como massa específica, índice de acidez viscosidade cinemática a 40 °C, umidade, entre outras propriedades estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo.

Tabela 2 - Tabela com os resultados das análises do óleo fúsel

Amostras de óleo fúsel		
Análises	Unidade	Limpo
Densidade relativa	-	0,833
Massa específica	Kg/m ³	832,0
pH	-	5
Índice de peróxido	mgKOH/g	20
Índice de saponificação	Meq/kg	101,5

Fonte: Autoria Própria, 2021.

Tabela 3 - Tabela com os resultados das análises do biodiesel

Amostras de biodiesel											
Análises	Umidade	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
Índice de saponificação	mgKOH/g	192,85	186,9	159,6	198,35	186,2	159,6	206,85	181,3	73,5	64,75
Índice de acidez	mgKOH/g	0,25	0,25	0,44	0,33	0,22	0,25	0,22	0,22	0,22	0,25
Massa específica	Kg/m ³	847,3	894,6	828,0	849,3	909,3	852,6	821,7	843,3	852,0	836,0
Densidade relativa	-	0,848	0,895	0,829	0,851	0,911	0,854	0,823	0,844	0,854	0,838
Índice de peróxido	Meq/kg	72	73	85	136	79	80	78	89	30	27

Fonte: Autoria Própria, 2021.

Para os resultados do índice de acidez, as amostras A1, A2, A5, A6, A7, A8, A9 e A10 estão dentro dos limites estabelecidos pela ANP de 0,3 mgKOH/g e as amostras A3 e A4 estão fora do padrão da ANP. Em relação às amostras dentro do padrão, tanto as feitas com óleo fúsel quanto as feitas com álcool etílico apresentaram bons resultados. Como o índice de acidez representa a massa necessária de um hidróxido alcalino para neutralizar os ácidos graxos livres as amostras A3 e A4 não apresentaram bons resultados devido à baixa proporção de álcool e óleo, baixa concentração de catalisador, o qual influencia a reação.

Comparando os resultados de Rossi *et al.*, (2018) que produziram biodiesel a partir de óleo de soja e obtiveram o índice de saponificação entre 171,17 a 189,4 mgKOH/g, com os obtidos no trabalho é possível inferir que somente as amostras A2, A5 e A8 estão dentro dos valores obtido pelo estudo de Rossi *et al.*, (2018). Valores acima de 200 mgKOH/g como é o caso da amostra A7, pode estar relacionado com o baixo peso molecular dos ácidos graxos, as impurezas da matéria prima, entre outros e os valores baixos estão relacionados com o alto peso molecular dos ácidos graxos.

Os resultados obtidos quanto ao índice de peróxido foram comparados às análises de Ferrari e Sousa 2009, o qual foi visualizado que os valores são divergentes sendo que os pesquisadores obtiveram o índice de peróxido de 5,88 enquanto as amostras analisadas não possuíram os valores menores que 27, isso pode estar relacionado com o processamento dos materiais e com a composição química do óleo fúsel.

O teor de umidade do biodiesel experimental foi em média 43,7% de água, este valor encontra-se elevado conforme a Resolução nº 42 da ANP onde o limite máximo é de 0,5%, esse valor obtido pode estar relacionado com o biodiesel já ter afinidade com a água devido ao seu caráter higroscópico e aos processos de preparo do biodiesel, necessitando assim de desidratação do biodiesel.

O índice de viscosidade cinemática médio das amostras, encontrou-se dentro de uma faixa de 3,7 a 6,7 mm²/s. A especificação, segundo a resolução ANP nº 7, de 19/03/2008, da viscosidade cinemática de um biodiesel tem que estar entre 3,0 a 6,0 mm²/s. Em consequência disso, pode-se afirmar que os produtos obtidos se encontram, aproximadamente, dentro desta faixa.

Para os resultados obtidos na análise de densidade relativa somente a amostra A2 está dentro dos valores estabelecidos pela ANP de 2014, já as demais amostras estão fora dos valores

estabelecido pela ANP de 0,875 a 0,900 g/cm³ para o biodiesel. Para as demais amostras, principalmente para as que foram desenvolvidas a partir de óleo fúsel estão diretamente relacionadas com a densidade do produto de origem.

Comparando o resultado da análise do pH da amostra em questão, a estudos realizados por Garcia, 2008 tem-se uma grande diferença. Já comparando aos valores obtidos por Barra et al. 2011 que obtiveram o pH de 4,62. O pH mais baixo está relacionado com as destilarias corrigirem o pH do álcool durante a retirada da coluna. Essa exigência é realizada pelo órgão regulador fiscalizador o Instituto Nacional de Pesos e Medidas (INMETRO) e a Agência Nacional de Petróleo (ANP), responsável pela comercialização, resultando assim em um óleo fúsel que pode ter o pH diferenciado em cada usina.

Os valores obtidos para a massa específica a 20°C foram acima dos padrões da ANP tendo como valor estabelecido entre 761,2 – 806,5 Kg/m³ a 20 °C. Uma explicação para a diferença da massa específica, é que o biodiesel foi produzido a partir do óleo fúsel é mais denso outra explicação seria a pureza dos materiais envolvidos. Entretanto, para saber se essa diferença poderia ou não comprometer a qualidade do combustível, o biodiesel necessitaria de outros testes para comprovar a eficácia.

Para o cálculo do rendimento efetuou-se uma média do rendimento das amostras tanto realizado por meio do biodiesel etílico quanto por meio do biodiesel de óleo fúsel, obtendo-se valores entre 75,2% e 75,5%, logo a média do rendimento foi em torno do 75,3%. Logo, os rendimentos observados estão abaixo do que é esperado para o biodiesel etílico de soja, que se encontra na faixa dos 95%.

6. CONCLUSÃO

No presente trabalho, pode-se concluir que é possível realizar o processo de síntese do biodiesel a partir do óleo fúsel, e que é uma nova alternativa atrativa de reuso desse resíduo dentro da própria indústria sucroalcooleira, apesar de que esse resíduo não é muito valorizado e utilizado em comparação com o bagaço e a palha.

De acordo com os resultados obtidos, as amostras que apresentaram valores que estavam dentro dos padrões exigidos pela legislação foram A2 e A5, quando sintetizadas a partir do etanol. Ambas estavam dentro dos parâmetros de acidez, saponificação e densidade relativa, além de demonstrar que os melhores tempos reacionais foram de 2 horas e 3 horas. Já para a amostra de biodiesel a partir de óleo fúsel o que apresentou melhores resultados foi a amostra A8 com o tempo reacional de 3 horas, com o catalisador de NaOH na concentração de 1,2 e com a proporção de álcool/óleo de 12:1.

Notou-se também que ambos os catalisadores utilizados, possuíram bons resultados, porém o que apresentou uma pequena vantagem nos resultados foi o KOH com a porcentagem de 1,2% e com a proporção de álcool e óleo de 12:1.

Quanto ao rendimento reacional, obteve-se em média um valor de 75,3%, valor este que se encontra abaixo do rendimento esperado para o biodiesel etílico de soja, que se encontra na faixa dos 95%.

Ademais houve uma enorme dificuldade na execução deste trabalho, devido à falta de equipamentos analíticos e reagentes, limitando a equipe na determinação de índices adicionais.

A equipe acredita que o biodiesel obtido a partir do óleo fúsel, tem um enorme potencial para ser utilizado comercialmente, e é um produto abundante no setor sucroalcooleiro. Esse trabalho foi apenas o início com a certeza que muito ainda há a ser feito.

Contudo, será a partir dos dados obtidos que a equipe tentará determinar os parâmetros ótimos para a obtenção do biodiesel a partir desse resíduo, tão importante e abundante na Indústria Sucroalcooleira.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar sínteses do biodiesel a partir do óleo fúsel, utilizando também transesterificação ácida;
- Realizar sínteses do biodiesel a partir do óleo fúsel e óleo residual;
- Comparação do biodiesel a partir do óleo fúsel com biodiesel metílico;
- Acrescentar caracterizações adicionais, como a Cromatografia e Difração de Raios X;
- Introduzir em trabalhos futuros a purificação do Óleo Fúsel, uma vez que nem sempre é coletado no ponto de ser utilizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis Disponível em:<<https://www.gov.br/anp/pt-br/@@search?SearchableText=propor%C3%A7%C3%A3o+de+%C3%A1lcool+na+gasolina>>. Acesso em: 06/09/2021.

BAILEY, A.E.; HUI, Y.U. Glycerine Processing. Bailey's industrial oil and fat products. 5 th ed., New York: John Wiley, 1996. V.5, p: 275-308.

BELTRÃO, N.E. de M.; OLIVEIRA, M.I.P. de; Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel; EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; Campina Grande – PB; 2008. Disponível em:<<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/276836/1/DOC201.pdf>>. Acesso em: 06/09/2021.

BRANDÃO, M.C.R.; Desenvolvimento tecnológico da biomassa: síntese e avaliação de biocombustíveis de segunda geração e aditivos melhoradores de cetano; Universidade Federal da Paraíba – UFPB; 2011. Disponível em:<http://www.quimica.ufpb.br/ppgq/contents/documentos/teses-e-dissertacoes/dissertacoes/2011/Dissertacao_Maria_C_R_Brandao.pdf>. Acesso em: 28/11/2021.

COIMBRA, M.D.J.; Avaliação de uso de Frações de Óleo Fúsel em Misturas Diesel/Biodiesel; Universidade Federal do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro – RJ; 2012. Disponível em:<<http://186.202.79.107/download/oleo-fusel-em-misturas-diesel-biodiesel.pdf>>. Acesso em: 12/10/2021.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento; Acompanhamento da Safra Brasileira de Cana-de-açúcar; Segundo levantamento; V.7 – SAFRA 2020/2021; agosto de 2020. Disponível em:<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar/item/download/32979_88b84286b1b3ca8a99aaaa5f7ae6d68c>. Acesso em: 15/10/2021.

CORTEZ, L.A.B; CRUZ, C.H de B.; SOUSA, G.M.; CANTARELLA, H.; SLUYS, M-A. V.; FILHO, R.M.; Proálcool, Universidade e Empresas: 40 Anos de Ciência e Tecnologia para o Etanol Brasileiro, Edgard Blücher Ltda.; São Paulo; 2018.

COSTA, P.P.K.G.; Catalisadores Químicos Utilizados na Síntese de Biodiesel; Embrapa Agroenergia; Brasília – DF; 2011. Disponível em:<<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/918436/1/doc07.pdf>>. Acesso em: 22/10/2021.

FERRARI, R.A.; SOUZA, W.L. de; Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes; Química Nova; Scielo; 2009. Disponível em:<<https://www.scielo.br/j/qn/a/5Y9vDF7jZdkZDJwcGGFmYmH/?lang=pt#>>. Acesso em: 28/11/2021.

FERREIRA, M.C.; Estudo do Processo de Destilação de Óleo Fúsel; Faculdade de Engenharia de Alimentos UNICAMP; Campinas -SP; 2012.

FERREIRA, M.C.; MEIRELLES, A.J.A.; BATISTA, E.A.C.; Study of The Fuel Oil Distillation process; Industrial e Engineering Chemistry Research; v. 52; 2013.

FONSECA, A.R.M.; Pirólise de óleos vegetais de elevada acidez; Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia; Lisboa; Portugal; 2013. Disponível em:<https://run.unl.pt/bitstream/10362/10938/1/Fonseca_2013.pdf>. Acesso em:07/09/2021.

FOUST, A. S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B.; Princípios das Operações Unitárias; Ed. Guanabara Dois; 1982

GARCIA, C.M.; Transesterificação de Óleos Vegetais; Universidade Estadual de Campinas; Campinas – SP; [s.n.]; 2006. Disponível em:<<https://docente.ifrn.edu.br/edsonmesquita/pfrh/catalise-acida-4>>. Acesso em: 22/10/2021.

GARCIA, V. Subproduto da destilaria de óleo fúsel: Caracterização da composição química e estudo da sua aplicação industrial. São Caetano do Sul, 2008

GARCIA, V.; Subproduto de destilaria de óleo fúsel: caracterização da composição química e estudo de sua aplicação industrial. Dissertação de mestrado Escola de Engenharia Mauá, São Caetano do Sul, SP, 2008.

GERIS, R.; SANTOS, N.A.C. dos; AMARAL, B.A.; MAIA, I. de S.; CASTRO, V.D.; CARVALHO, J.R.M.; Biodiesel from Soybean Oil: Experimental Procedure of Transesterification fot Organic Chemistry Laboratories; Revista Química Nova; Salvador –

BA; 2007. Disponível em:<
<https://www.scielo.br/j/qn/a/5RCVpxvN94V8bFnpv8sJSLJ/?lang=pt>>. Acesso em:10/09/2021.

GERPEN, V. J.; Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology; 2005. Disponível em:<users.rowan.edu/~marchese/froshclinic2-07/vangerpen.pdf>. Acesso em: 06/09/2021.

GOMES, M.A.; Obtenção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos obtidos de gordura animal – Visceras de frango; Universidade de São Paulo- USP; Escola de Engenharia de Lorena-EEL; Lorena - SP 2010. Disponível em:<
<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-04102012-120044/publico/BID10006.pdf>>. Acesso em: 24/11/2021.

HUGOT, E.; Manual da Engenharia Açucareira; Volume I e II; São Paulo; Mestre Jou; 1977.

Instituto Adolfo Lutz; Normas do Instituto Adolfo Lutz; São Paulo - SP; 1985.

JUNQUEIRA, T.L. Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não-equilíbrio e da modelagem de estágio de equilíbrio com eficiência, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP 2010.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J.V.; RAMOS, L.P.; Manual de Biodiesel; Editora Blücher; 2006.

LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. Biotecnologia Industrial Volume 3. Processos Fermentativos e Enzimáticos. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2001.

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. da; Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos; Revista Química Nova; Vol. 32; No.6; 2009. Disponível em:<
https://www.academia.edu/18445761/Biodiesel_par%C3%A2metros_de_qualidade_e_m%C3%A9todos_anal%C3%ADticos>. Acesso em: 12/10/2021

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Instrução de Trabalho; Determinação do Índice de Peróxidos em Óleos Vegetais; 2014. Disponível em:<

<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/laboratorios/credenciamento-e-laboratorios-credenciados/legislacao-metodos-credenciados/arquivos-metodos-da-area-poa-iqa/met-poa-slav-29-02-indice-de-peroxidos.pdf>>. Acesso em: 22/10/2021.

MEC – Ministério da Educação; Secretaria da Educação Profissional e Tecnológica; Cartilha: Biodiesel; 2006. Disponível em:< http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf/cartilha_biodiesel.pdf>. Acesso em: 08/09/2021.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N.; Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification: a review; Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 10; 2006. Disponível em:< https://econpapers.repec.org/article/eeerensus/v_3a10_3ay_3a2006_3ai_3a3_3ap_3a248-268.htm>. Acesso em: 10/09/2021.

MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; BRITO, Y.C.; A Reação de Transesterificação: Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel; Revista Virtual de Química, 2013. Disponível em:< <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v5n1a07.pdf>>. Acesso em: 11/09/2021.

PATIL, A. G.; KOOLWAL, S. M.; BUTALA, H. D. Fusel oil: composition, removal and potential utilization. International Sugar Journal, Pune, v. 104, n. 1238, p. 51-63, 2002.

PÉREZ, E.R.; CARDOSO, D.R.; FRANCO, D.; Análise do Álcool, Ésteres e Compostos Carbonílicos em Amostras de Óleo Fúsel; Revista Química Nova; Vol 24; No.1; 2001. Disponível em:<<https://www.scielo.br/j/qn/a/SzbFwY37LmNxB6bNtGZpVw/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 06/09/2021.

PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A. de P.; ANDRADE, J.B. de; Biodiesel: an Overview; Journal of the Brazilian Chemical Society; 2005. Disponível em:< <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/XjvNVsBFJgJH3cbRvCJDdBS/?lang=en>>. Acesso em: 22/10/2021.

RAMOS, L.P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M.A.F.; MUNIZ-WYPYCH, A.S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C.S.; Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis; Revista Virtual de Química;

2016. Disponível em:< <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v9n1a20.pdf>>. Acesso em: 06/09/2021.

RIBEIRO, C. A. F., BLUMER, S. A. G., HORII J. Fundamentos de Tecnologia Sucroalcooleira. Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, 1999.

RICACZESKI, C.C.; ZANCANARO, D.; ALZANI, A.; SILVA, E.F. da; Biodiesel: Um Combustível em Expansão; Synergismus scyentifica UTFPR; Pato Branco – PR; 2006.

ROSSI, G.Z.; BORGES, I.R.; PEREGO, T.F.; TOLEDO, V.D.M.; FERREIRA, L.F.P.; Análise técnica da produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual; Centro Universitário FEI; The Journal of Engineering and Exact Sciences; São Bernardo do Campo – SP.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M.; Transesterification of Vegetable Oils: a Review; Journal of the Brazilian Chemical Society; 1998. Disponível em:< <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/NFpfXWp4jyZq9WPMZ8N8pWm/?lang=en>>. Acesso em: 22/10/2021.

SILVA, R.S.; Avaliação técnica da utilização do óleo fúsel, subproduto da produção de etanol da cana-de-açúcar; Universidade Federal da Paraíba-UFPB; João Pessoa – PB; 2019. Disponível em:< <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/16030/1/RSS10102019.pdf>>. Acesso em: 28/11/2021.

SIMAS, A. da S.L.; Produção de biodiesel a partir de óleos vegetais virgens e usados, comparando transesterificação básica e enzimática; Faculdade de Ciências e Tecnologia-FCT; Universidade Nova de Lisboa; 2008. Disponível em:< <https://core.ac.uk/download/pdf/303713956.pdf>>. Acesso em: 24/11/2021.

STREITWIESER, A.; HEATHCOCK, C.H.; KOSOWER, E.M.; Introduction to Organic Chemistry; 4ª ed.; Macmillan; New York; 1992.

TRÍBOLI, E. Tecnologia de Produção de Etanol; São Caetano do Sul; Apostila: Escola de Engenharia Mauá; 1995.

VOGEL, A. I.; BASSETT, J. Análise inorgânica quantitativa, incluindo análise instrumental elementar. 4^a ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro - RJ, 1981.