

Julia Wen Fan Chiang

Reaproveitamento de Resíduo de Biodiesel em Material Polimérico

São Paulo

2010

Julia Wen Fan Chiang

Reaproveitamento de Resíduo de Biodiesel em Material Polimérico

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof^a. Dra. Wang Shu Hui

São Paulo
2010

Uma longa viagem começa com um único passo.

(Lao Tse)

Agradecimentos

À Professora Dra. Wang Shu Hui, pela paciência, dedicação e capacidade de orientação.

À Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla, pelo auxílio na parte experimental.

Ao Dr. Walker Drummond pelo auxílio nas análises de caracterização.

Aos colegas do Laboratório de Macromoléculas pelas inúmeras dicas ao longo do trabalho.

Enfim, a todos que colaboraram direta ou indiretamente, e que tornaram possível a realização deste trabalho.

Resumo

Com a sociedade cada vez mais preocupada com a sustentabilidade ambiental do nosso planeta, o biodiesel tornou-se um importante combustível por ser derivado de fonte renovável, como as sementes de oleaginosas. Mais sustentável ainda, é a produção de biodiesel a partir de material de descarte, como o óleo de fritura pós-consumo. O aumento do volume de produção do biodiesel, no entanto, gera mais resíduos, o que sugere estudos em torno do reaproveitamento destes. Este trabalho estudou a incorporação de um dos resíduos, a fração semi-sólida, em poli (cloreto de vinila) (PVC), com a função de plastificante e lubrificante. O material obtido, em diferentes proporções, foi caracterizado através de algumas das técnicas mais comuns para estudo em polímeros. Analisando os resultados obtidos, observou-se que o resíduo estudado pode ser utilizado como plastificante e lubrificante no processamento de PVC, no entanto, são necessários mais estudos para saber com exatidão a proporção mais adequada em que devem ser preparados para utilização comercial.

Abstract

In a society that is increasingly concerned with environmental sustainability of our planet, biodiesel has become an important fuel because it is derived from renewable source, such as oil seeds. More sustainable yet, is the production of biodiesel using waste material, more specifically, the post-frying oil. The increase in production volume of biodiesel, however, generates more waste, which suggests studies concerning the reuse of these produced wastes. This research studied the incorporation of a waste, the semi-solid fraction, in poly (vinyl chloride) (PVC), to be used as plasticizer and lubricant. The material obtained in different proportions, was characterized by some of the most common techniques to study polymers. Analyzing the results, it was shown that the studied waste can be used as a plasticizer and lubricant in PVC processing, however, more studies are needed to get to know exactly the best proportion of the materials for commercial use.

Lista de Figuras

Figura 1: Molécula de éster triglicerídeo [9].....	5
Figura 2: Três moléculas de ácido graxo e uma molécula de glicerina [9].	6
Figura 3: Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel a partir do óleo de fritura [10].....	6
Figura 4: Esquema simplificado da reação de trans-esterificação com metanol tendo NaOH como catalisador [9].	7
Figura 5: Fluxograma da fabricação de PVC e sua fórmula química [18].....	11
Figura 6: Gráfico de vida útil de materiais a base de PVC.	14
Figura 7: Espectro de infravermelho do PVC e da fração semi-sólida.....	24
Figura 8: Espectrometria de infravermelho das misturas de PVC com fração semi-sólida (com porcentagem de resíduo entre parêntesis); de fração semi-sólida; e PVC puro.	25
Figura 9: Cromatogramas do óleo vegetal (acima) e do óleo de fritura (abaixo).	28
Figura 10: Cromatogramas do biodiesel produzido (acima) e da fração semi-sólida (abaixo).	30
Figura 11: Cromatogramas, de cima para baixo, respectivamente, do óleo vegetal, do óleo pós-consumo, do resíduo FSS e do biodiesel.....	31
Figura 12: Curva DTG das amostras 1, amostra 7 e PVC puro.....	32
Figura 13: Detalhamento da 1ª etapa de perda de massa da curva DTG das amostras 1, 7 e PVC puro. ...	33
Figura 14: Curva TG das amostras 1 (5%), 7 (60%) e PVC.	34
Figura 15: Curva DSC do PVC e da fração semi-sólida puros em atmosfera de nitrogênio.....	35
Figura 16: Curvas DSC das amostras contendo 50%, 30% e 10% de fração semi-sólida.	36
Figura 17: Curvas DSC da FSS pura e das amostras de PVC contendo 40% e 30% de FSS.	37

Lista de Tabelas

Tabela 1: Setores que empregam PVC e respectivos exemplos de artigos feitos com esse material.	15
Tabela 2: As amostras e suas respectivas composições.	17
Tabela 3: Principais retenções na cromatografia dos óleos vegetal e de fritura.	27
Tabela 4: Comparação entre os principais picos da cromatografia do óleo vegetal e de fritura.	27
Tabela 5: Principais retenções na cromatografia do biodiesel e da FSS.	29
Tabela 6: Comparação entre os principais picos da cromatografia do biodiesel produzido e a fração semi-sólida.	29

1 Introdução

Com a crescente preocupação mundial acerca do aquecimento global e das mudanças climáticas, diversos estudos têm sido feitos em busca de fontes de energia limpa e renováveis na tentativa de mitigar os problemas causados por essa mudança ambiental.

O biodiesel se enquadra nessa situação. Esse combustível, que pode substituir parcial ou totalmente o diesel de petróleo, pode ser produzido a partir de óleo vegetal (de soja, mamona, girassol, etc.), ou seja, de fontes renováveis.

Além disso, sabemos que a tendência mundial é buscar novas tecnologias que permitam produzir materiais que sejam menos agressivos à natureza (em toda a sua cadeia de produção), sendo os resíduos gerados não só pelo consumidor final, mas também pela indústria, um problema cada vez mais grave e que necessita de uma atenção especial.

Como resposta a isso, o interesse em reciclar os resíduos vem aumentando e uma das frentes nesse tema é encontrar uma aplicabilidade para o resíduo gerado na produção de biodiesel.

Com o desenvolvimento tecnológico, hoje é possível utilizar o óleo de cozinha pós-consumo como matéria prima na produção do biodiesel [1, 2]. O uso de óleo de cozinha pós-consumo para fabricar o biodiesel é uma maneira de diminuir os resíduos gerados pela população, evitar entupimentos em encanamentos e contaminação de rios e lagos, reaproveitando este resíduo para outro uso e reafirmando o compromisso com a natureza e com o ser humano.

Na produção do biodiesel, no entanto, também existe a geração de resíduos. Com a previsão de aumento da produção de biodiesel de 1,6 bilhão de litros em 2009 para 2,4 bilhão de litros em 2010 [3], aumentará também o volume de resíduos gerados na produção e, como a demanda pra estes não é tão grande, existe a necessidade de encontrar uma solução para este excedente, visando diminuir o impacto do processo. Um dos resíduos é a fração semi-sólida, um sólido de aspecto ceroso, que será utilizado neste estudo, misturado ao poli (cloreto de vinila) (PVC). Nesse estudo foi proposta a utilização da fração semi-sólida como aditivo para material polimérico, agindo como plastificante, que pode melhorar a plasticidade do material.

O poli (cloreto de vinila) (PVC) é um dos polímeros mais utilizados devido à sua versatilidade. A compatibilidade com diversos aditivos permite que seu produto final tenha características dentro de um amplo espectro de propriedades, podendo ser aplicado desde a construção civil, até em brinquedos e recipientes hospitalares [4].

Alguns exemplos da utilização do PVC são: tubos e conexões na construção civil, revestimentos, embalagens, mangueiras, brinquedos, calçados, estantes, peças automobilísticas, etc.

Apesar de o PVC ser obtido de fontes não renováveis, como petróleo e gás natural, esta parcela corresponde a menos da metade da sua composição, pois a outra parte é obtida de sal marinho ou de minas terrestres (salgema) [4]. Além disso, atualmente, o petróleo e o gás natural vêm sendo parcialmente substituídos por fontes renováveis como álcool de cana de açúcar.

A presença do átomo de cloro no PVC lhe confere uma propriedade muito boa, a resistência à propagação de chama. Além disso, devido à sua

maior densidade, a identificação do material para a separação na reciclagem é facilitada.

A reciclagem hoje é uma das formas mais eficientes de diminuir a agressão à natureza, reutilizando o resíduo gerado pelo homem como matéria-prima para novo beneficiamento. Com isso, diminui-se o impacto na natureza com a extração de recursos naturais, além de diminuir a quantidade de resíduo despejado, que atualmente, já se tornou um problema pela falta de espaço para armazenagem deste material (no Brasil, aterros sanitários e lixões já se encontram com a capacidade máxima de utilização). Além disso, estes resíduos necessitam de tratamento antes de serem armazenados nos lixões e aterros para evitar a contaminação dos locais e lençóis freáticos. Assim, com a diminuição da quantidade descartada, diminui-se também a energia utilizada nesses tratamentos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Biodiesel

2.1.1 Biodiesel na Sociedade

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, de extrema importância para a sociedade devido aos benefícios que traz como diminuição do impacto ambiental e estímulo da economia. No Brasil, atualmente, o combustível mais utilizado é o diesel (57,7% do volume de combustível total), sendo que 10% desse consumo é importado. Assim, a produção de biodiesel no país poderia, além de diminuir a importação de

diesel, reduzir a dependência de combustíveis fósseis e gerar renda e emprego [5].

O biodiesel, por ser biodegradável, não tóxico e praticamente livre de enxofres e compostos aromáticos, pode promover uma redução substancial na emissão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos quando em substituição ao diesel [6]. Esse combustível ecológico pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas como óleo de soja, de mamona, de dendê, palma, girassol, babaçu, amendoim, entre outros [7]. O biodiesel pode substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo. A mistura de 2% de biodiesel no diesel de petróleo é denominada B2, de 30%, B30 e assim por diante, até o biodiesel puro, denominado B100.

No Brasil existe um programa, Programa Nacional de Produção do Biodiesel (PNPB), que tem como objetivo a implementação da produção e utilização do biodiesel de forma sustentável, técnica e economicamente, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional através de geração de emprego e renda. Neste programa, foi determinado em 2005 que todo óleo diesel comercializado em território brasileiro deve ter 2% de biodiesel até 2008 e 5% até 2013 [5]. No entanto, a capacidade produtiva cresceu tanto que o governo antecipou a mistura de 5% para o ano de 2010 [8]. O PNPB é um forte indicador do aumento da participação de biodiesel na vida do brasileiro, o que implica em necessidade de soluções para todos os problemas gerados no aumento de produção de biodiesel.

2.1.2 Produção de Biodiesel

Com as novas tecnologias, o biodiesel pode ser produzido não só a partir do óleo vegetal (óleo de soja, mamona e outros anteriormente citados) como também, a partir de óleos residuais, ou seja, óleo proveniente de frituras, por exemplo.

Ao reaproveitar o óleo de cozinha pós-consumo na produção de biodiesel, diminui-se o volume de descarte inadequado desse óleo, reduzindo o impacto negativo no meio ambiente e na saúde humana. Ou seja, o óleo de cozinha deixa de ser jogado nas pias evitando entupimentos, além de diminuir o despejo de óleo nos esgotos e, conseqüentemente, nos rios e lagoas.

Os óleos vegetais, matéria-prima do biodiesel, são triglicerídeos (Figura 1), ou seja, ésteres, os quais são compostos pela condensação entre três moléculas de ácidos graxos e uma moléculas de glicerina (Figura 2). O óleo de fritura também possui essa característica, no entanto, apresenta impurezas que serão tratadas mais adiante.

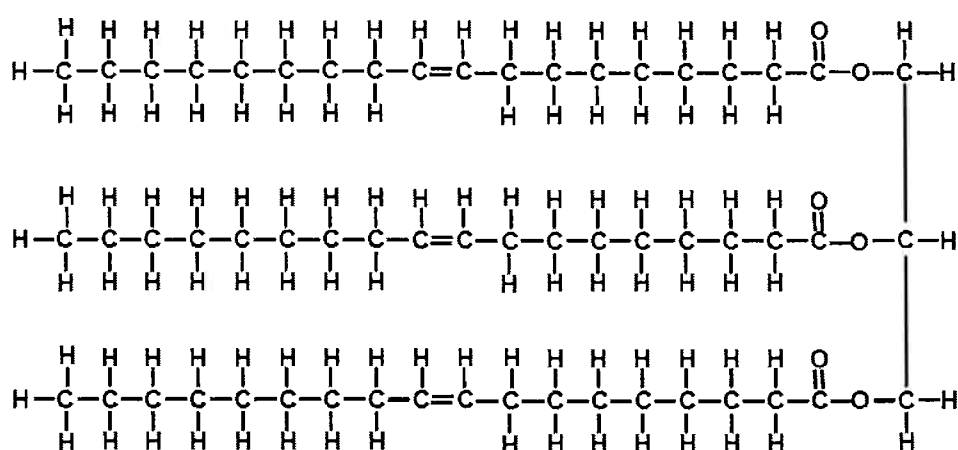


Figura 1: Molécula de éster triglicerídeo [9].

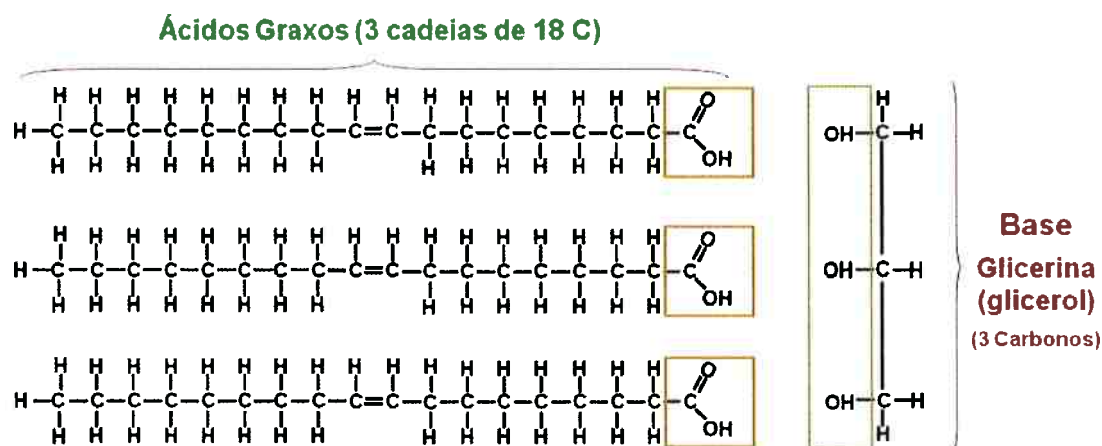


Figura 2: Três moléculas de ácido graxo e uma molécula de glicerina [9].

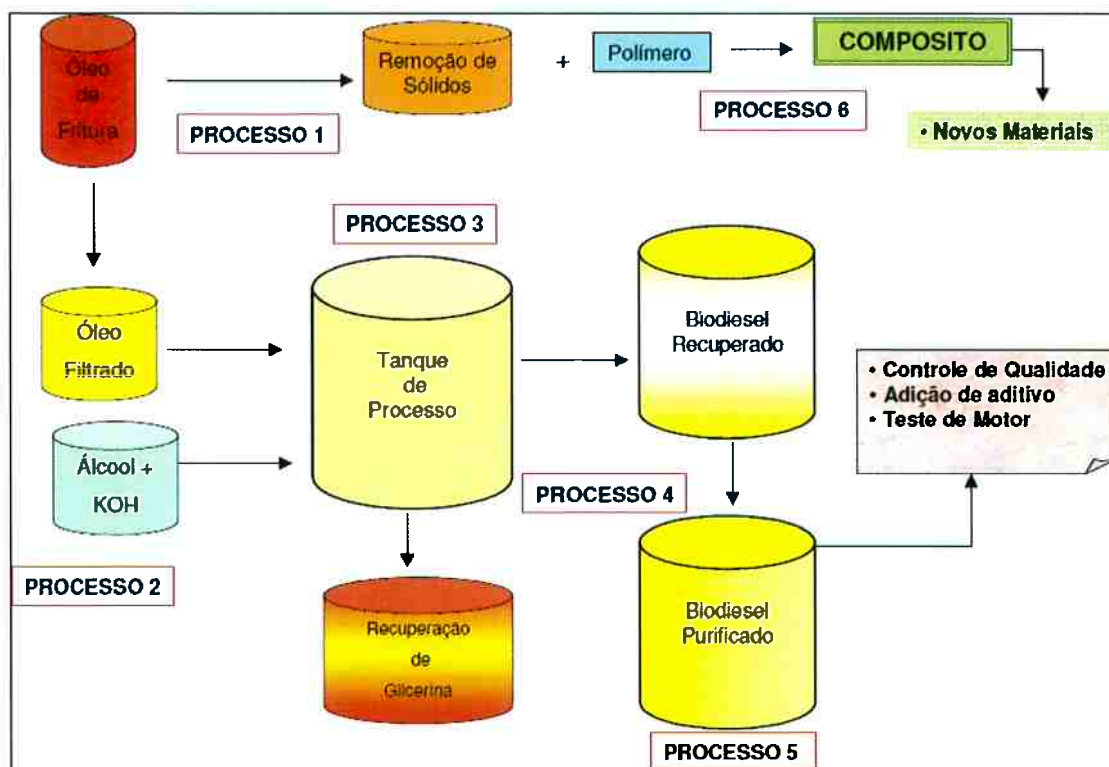


Figura 3: Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel a partir do óleo de fritura [10].

Por apresentar impurezas, o óleo de fritura deve passar por um processo de filtração, seguido de reações químicas e purificação, antes de ser transformado em biodiesel. O caminho desse processo pode ser observado na Figura 3.

O biodiesel é produzido a partir do óleo através de um processo chamado “Transesterificação catalítica de triglicerídeo” (Figura 4). No processo de transesterificação, o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH) funciona como catalisador, quebrando os enlaces entre a glicerina (que se separa no reator/ no meio aquoso) e as três moléculas de ácidos graxos. Cada molécula de ácido graxo se recombina então a uma molécula de metanol (ou etanol, também utilizado, mais comumente no Brasil) [11]. Mais precisamente, a reação ocorre em três etapas, uma molécula de ácido graxo se separa do triglicerídeo e reage com o metanol (ou etanol), formando um metiléster (ou etiléster) e sobrando um diglicerídeo, seguido do segundo ácido graxo que sofre a mesma reação e faz sobrar um monoglicerídeo e, por último, o terceiro ácido graxo sofre substituição da glicerina por metanol (ou etanol) e forma metiléster (ou etiléster).

Cerca de 20 % da molécula do óleo é formado pela glicerina, que o torna mais denso e viscoso. A transesterificação, ao retirar a glicerina, deixa o óleo mais fino e com reduzida viscosidade.

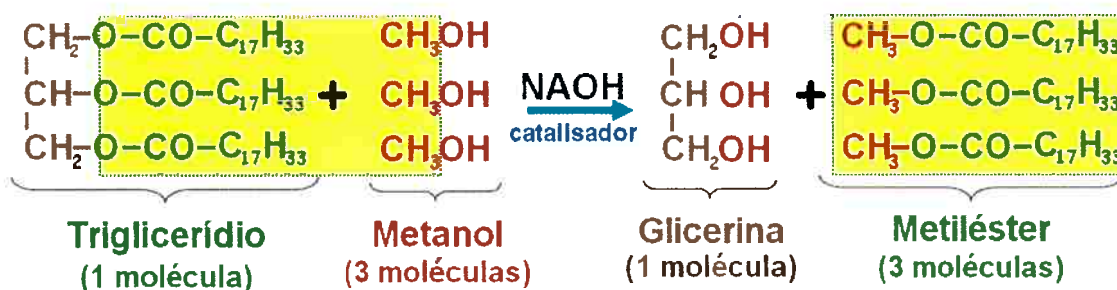


Figura 4: Esquema simplificado da reação de trans-esterificação com metanol, tendo NaOH como catalisador [9].

Um problema que pode ocorrer é a falta de reagentes (metanol/etanol) antes da reação se completar. Isso pode ser causado pela proporção errada de reagentes, além de temperatura, agitação ou tempo de espera inadequados. Uma produção de biodiesel mal feita pode ser extremamente prejudicial ao motor, pois os diglicerídeos não são queimados totalmente, deixando resíduos de queima sólidos que podem entupir condutos, enquanto os monoglicerídeos provocam, dentre outros problemas, a corrosão. Outro problema que pode ocorrer é a saponificação, produzindo sabão que dificulta a separação de éster e glicerina [12].

É necessário, portanto, atentar às características da reação. A velocidade da transesterificação diminui progressivamente e o equilíbrio é alcançado antes da reação completar 100%. Por isso, ao final da reação, ainda se pode encontrar glicerídeos, mas numa quantidade muito pequena, que deverá obedecer aos índices de qualidade pré-estabelecidos.

A proporção dos reagentes é de 1L de óleo para 200 mL de metanol/etanol e 3,5 g de soda cáustica [13].

No caso do óleo ser o óleo de cozinha pós-consumo, proveniente de fritura, deve-se purificá-lo antes do processo de transesterificação porque pode conter água, impurezas sólidas e acidez inadequada. A presença de água pode retardar a reação de produção de biodiesel além de formar muito sabão. Quanto à acidez, um pH baixo exige maior quantidade de catalisador para neutralizar os ácidos graxos [13].

2.1.3 Resíduos da produção de biodiesel

2.1.3.1 Glicerina

A glicerina, conhecido também como glicerol, é um dos principais subprodutos da indústria do biodiesel e representa 10% da produção de biodiesel, ou seja, para cada 100 kg de óleo que requer 10 kg de metanol, são produzidos 100 kg de biodiesel e 10 kg de glicerina [14].

A mistura de 2% de biodiesel ao diesel gerou no Brasil a produção de 126.000 toneladas de glicerina bruta (densidade da glicerina 1.261 kg/m^3) por ano, considerada como excedente de produção, já que consumo anual de glicerina no Brasil atinge aproximadamente 15.000 t/ano [15]. Com a previsão do aumento de porcentagem de biodiesel na composição do diesel, a produção brasileira de glicerol passará de 250 mil toneladas em 2013 [16]. Já o mercado mundial é de aproximadamente 1,5 milhões de toneladas ao ano. O preço do quilo de glicerina vem declinando devido ao aumento de oferta do produto no mercado, sendo cotado a US\$ 0,75 o quilo, em média, no final do ano de 2009. Isso se deve principalmente ao crescimento na produção de biodiesel [17].

A glicerina é empregada no setor alimentício em comidas e bebidas, em cosméticos e produtos de higiene pessoal, em rações animais [6], em fluídos hidráulicos, na indústria química e de explosivos [14].

2.1.3.2 Fração semi-sólida (FSS)

Outro subproduto decorrente da produção de biodiesel é a fração semi-sólida, um sólido de aspecto ceroso, constituída por triglicerídeos oxidados e/ou isomerizados [14]. Ela é obtida já no “Processo 1” do fluxograma de produção do biodiesel (Fig.3), por filtração do óleo de cozinha pós-consumo. Este subproduto, por conter alta concentração de ácidos graxos livres na forma trans, deve ser separado, devido à sua baixa volatilidade em comparação com o biodiesel.

A fração semi-sólida é utilizada na fabricação de sabão por algumas pequenas empresas, cujo volume total, entretanto, não é grande. Surge então a importância do estudo deste resíduo para reutilização uma vez que, com o aumento da produção de biodiesel, a quantidades de fração semi-sólida gerada conseqüentemente será maior.

Nesta pesquisa, pretende-se desenvolver novas aplicações para seu uso em mistura com poli(cloreto de vinila), funcionando como agente plastificante e/ou lubrificante, uma vez que é bem conhecida a forte interação intermolecular entre os dipolos C-Cl do PVC com os dipolos C=O dos ésteres.

2.2 PVC

O PVC, poli (cloreto de vinila), está presente na sociedade moderna como um plástico de uso geral. Ele está presente em materiais de construção civil, calçados, brinquedos, embalagens, laminados técnicos e outros bens duráveis de uso geral [4].

2.2.1 Fabricação de PVC

O PVC é composto por 57% em peso de cloro (proveniente do cloreto de sódio - sal de cozinha) e 43% em peso de eteno (derivado do petróleo) [18].

O cloro é obtido a partir do sal marinho, recurso natural renovável, através do processo de eletrólise, no qual a passagem de corrente elétrica na água salgada (salmoura), dá origem ao cloro, hidrogênio e soda cáustica.

Já o eteno, obtido a partir do petróleo, passa por um processo mais longo. Primeiramente é feita a destilação do óleo cru obtendo-se a nafta. Esta, por sua vez, passa por um craqueamento catalítico, ou seja, ocorre a quebra de moléculas grandes em pequenas na presença de um catalisador, que acelera o processo, finalmente, obtendo-se o eteno.

Tanto o cloro como o eteno são obtidos na forma gasosa que, ao interagir, formam o dicloro etano (DCE). É a partir do DCE que se obtém o mono cloreto de vinila (MVC), unidade básica do polímero que, ao sofrer processo de polimerização, forma o PVC, um pó fino, de cor branca e inerte. O processo é esquematizado na Figura 5.

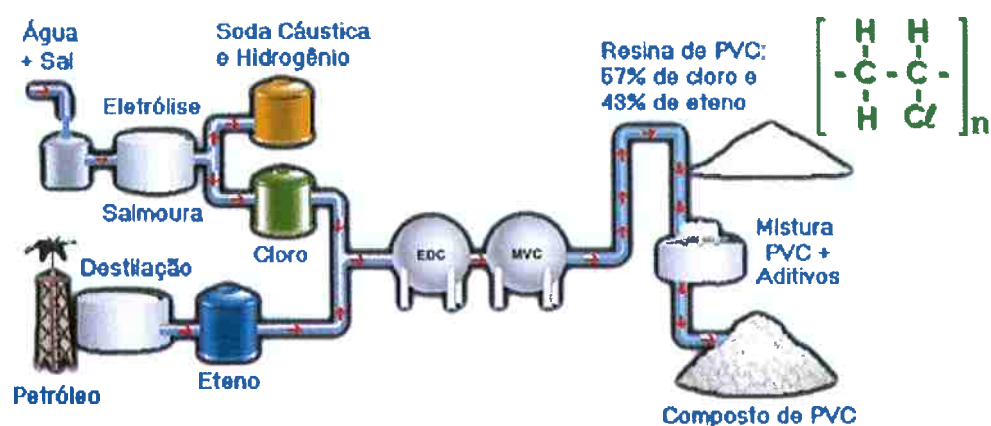


Figura 5: Fluxograma da fabricação de PVC e sua fórmula química [18].

Podemos ainda ressaltar que no Brasil já existe tecnologia para se obter eteno a partir do álcool da cana-de-açúcar, o que torna o PVC um polímero de origem totalmente renovável [18].

2.2.2 Características do PVC

Por não depender totalmente do petróleo, este material apresenta duas vantagens: a de não ser tão susceptível às variações de preço do petróleo e de não ser um bom combustível como os derivados de petróleo, o que lhe confere a característica de retardante de chama, fator importante para evitar propagação de fogo, característica que será detalhada mais para frente.

O PVC é considerado um plástico versátil, resistente, impermeável, inócuo, durável e 100% reciclável; não se corrói, é isolante térmico e acústico e não propaga fogo, podendo ser produzido em qualquer cor, desde transparente até opaco e de rígido a flexível [18]. Abaixo segue uma lista com as principais características do PVC:

- ❖ Leve (densidade de $1,4 \text{ g/cm}^3$), facilita manuseio e aplicação;
- ❖ Resistente a fungos, bactérias, insetos e roedores;
- ❖ Resistente à maioria dos reagentes químicos;
- ❖ Bom isolante térmico, elétrico e acústico;
- ❖ Impermeável a gases e líquidos;
- ❖ Resistente a intempéries (sol, maresia, vento e chuva);

- ❖ Não propaga chamas, é auto-extinguível;
- ❖ Versátil e ambientalmente correto;
- ❖ Reciclável e reciclado;
- ❖ Fabricado com baixo consumo de energia.

A versatilidade do seu uso é proveniente da enorme quantidade de combinações que se pode fazer de aditivos com a resina base PVC. A mistura da resina base com aditivos é chamada de composto de PVC e, para efeito de comparação, é possível moldar desde uma mangueira de jardim flexível com aspecto borrachoso, até um tubo totalmente rígido para distribuição de água. Tudo isso variando o tipo e a quantidade de aditivo combinado à resina de PVC.

Outra característica do PVC é o fato de ser totalmente atóxica e inerte, permitindo a fabricação de embalagens alimentícias, brinquedos e produtos hospitalares.

Uma das características mais importantes do PVC é a resistência ao fogo. Isso se deve principalmente à origem de sua constituição. Por ser composto por aproximadamente 57% em peso de cloro, apresenta baixo índice de inflamabilidade e alta taxa de extinção de chama no processo de combustão. Mais detalhadamente, temos que o PVC é antichama, pois:

- ❖ Apresenta alta temperatura de ignição;
- ❖ Libera pouco calor na combustão, não contribuindo para aumento das chamas;

- ❖ Tem combustão com carbonização superficial, isolando o material do oxigênio necessário à manutenção da combustão;
- ❖ Forma cloreto de hidrogênio na combustão, que é inibidor desse processo.

Essas características tornam o PVC um produto bastante valorizado na área de construção civil, no qual é necessária alta resistência ao fogo (por exemplo: forros, tubulações, isolamento de fios, revestimentos, etc.). Mais ainda, é reconhecido mundialmente nessa área por reduzir riscos de incêndio e contribuir para a segurança [4].

O PVC é considerado durável, principalmente devido ao uso em materiais de construção civil, que pode ultrapassar os 50 anos, vide Figura 6. Sua presença nos lixões e aterros sanitários é considerada bastante reduzida, uma vez que ocorre a reciclagem de boa parte do material descartado. Em 2005, 13,7% do PVC descartado foi reciclado enquanto que em 2007, passou para 17% [18]. Este polímero pode ser reciclado até 12 vezes sem perder suas propriedades [19].

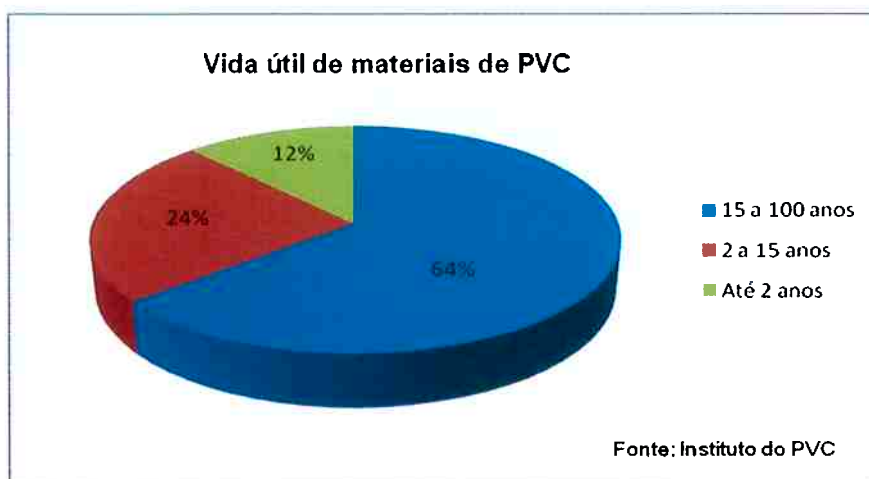


Figura 6: Gráfico de vida útil de materiais a base de PVC.

2.2.3 Aplicações e Importância do PVC

O PVC é largamente utilizado em diversos setores como o médico-hospitalar, construção civil, alimentício, automobilístico, calçados, brinquedos, etc. A seguir, mostra-se uma tabela (Tabela 1) com alguns exemplos.

Tabela 1: Setores que empregam PVC e respectivos exemplos de artigos feitos com esse material.

Setor	Artigo de PVC
Construção civil	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Forros ➤ Pisos e revestimentos ➤ Tubos e conexões ➤ Cabos elétricos ➤ Janelas
Hospitalar	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Bolsas de sangue e soro ➤ Cateteres cardiovasculares
Brinquedos	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Bonecas ➤ Carrinhos ➤ Artigos infláveis (bolas)
Alimentício	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Garrafas de água ➤ Embalagens para alimentos
Automobilístico	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Revestimento de interiores
Outros	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Móveis de jardim ➤ Mangueiras ➤ Frascos para cosméticos e produtos de limpeza ➤ Laminados ➤ Artigos escolares ➤ Tecidos para malas, bolsas, móveis e vestuário ➤ Estrutura para computadores ➤ Calçados

Devido à excelente relação custo-benefício associado às suas propriedades e características já mencionadas, é possível reafirmar a importância do PVC na indústria e a forte presença na sociedade moderna.

3 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar um composto polimérico contendo um dos resíduos da produção de biodiesel (fração semi-sólida) misturado ao poli (cloreto de vinila) (PVC).

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais utilizados e metodologia de preparo

Para a composição do material polimérico a ser estudado, foram utilizados os seguintes materiais:

- PVC em pó;
- Resíduo da produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha pós-consumo, apresentando-se na forma de um sólido com aspecto ceroso, ou seja, fração semi-sólida.

Para a produção de amostras para análise, foram utilizados equipamentos de laboratório como balança de precisão, estufa, placa de aquecimento, misturador, prensa, extrusora, entre outros, além de vidraria de laboratório.

Cada amostra foi preparada com uma porcentagem diferente de sólido na mistura, de acordo com a Tabela 2:

Tabela 2: As amostras e suas respectivas composições.

Amostra	% de PVC	% de Resíduo
1	95	5
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5	60	40
6	50	50
7	40	60
8	-	100
9	100	-

Inicialmente, as quantidades de PVC e de resíduo de biodiesel foram pesadas na balança analítica. Para cada amostra, utilizou-se um béquer, onde o pó de PVC e o resíduo foram misturados a temperatura ambiente, juntamente com pequena quantidade de clorofórmio. Para a homogeneização do material foi utilizada uma placa de aquecimento, onde foram acondicionados o béquer com a amostra e um termômetro e, manualmente, foi feita a mistura da amostra com auxílio de uma baqueta. Finalmente, cada amostra foi então disposta em uma placa de petri e colocada na estufa a vácuo para que o clorofórmio evaporasse e o material se solidificasse.

Para algumas técnicas de caracterização, uma pequena parte de cada amostra foi prensada em uma prensa hidráulica de laboratório para se obter um

filme (Prensa Hidráulica MA 098/A). Para análise DSC, pequenos pedaços de filme foram acondicionados em cadinhos de alumínio e prensados, para que fosse possível fazer o teste.

4.2 Técnicas de caracterização de polímeros

Para caracterizar os materiais em estudo, PVC e o resíduo sólido, foram utilizadas as principais técnicas de caracterização de polímeros, como Espectroscopia de absorção no infravermelho (IR), Cromatografia em Fase Gasosa (CG), Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Além disso, óleo de soja e biodiesel foram também analisados por CG para comparação dos tempos de retenção.

4.2.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IR)

A Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, através da absorção, emissão e espalhamento de radiação. Ela é uma importante ferramenta na identificação de grupos funcionais orgânicos.

Nesse caso, foi utilizado o Espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR), que é o mais utilizado hoje em dia por ser mais rápido, preciso, reprodutível e acessível comparado ao Espectrofotômetro dispersivo. O espectrofotômetro FTIR é composto por fonte de radiação, interferômetro de Michelson, compartimento de amostra e detector de radiação infravermelho, podendo-se variar os elementos de acordo com a região do infravermelho em estudo.

O FTIR funciona em regime de varredura por passos (*step-scan*), no qual um espelho é fixo e o outro sofre pequena oscilação e depois, varia-se a distância do espelho fixo até ele atingir uma distância múltipla do comprimento de onda da radiação laser, repetindo-se a operação sucessivamente até se obter um deslocamento compatível com as condições experimentais [20].

Utilizou-se o equipamento Nicolet 6700 FT-IR da Thermo Scientific, com capacidade de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} , correspondente ao MIR, ou seja, infravermelho médio e resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros das amostras foram coletados em modo de transmitância.

A partir do espectrômetro FTIR obtém-se o interferograma, que é o perfil do somatório das interferências individuais (provenientes do espelho fixo e do móvel) de cada radiação durante o deslocamento do espelho móvel. Aplicando a transformada de Fourier nesse interferograma, obtém-se o espectro infravermelho natural, que é a intensidade da radiação em função do número de ondas. Finalmente para se obter o espectro normal de uma amostra, calcula-se a razão entre o espectro normal da amostra pelo espectro de referencia, o que resulta num gráfico de porcentagem de transmitância em função do número de ondas.

4.2.2 Cromatografia em Fase Gasosa

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, através da distribuição dos componentes em duas fases distintas e imiscíveis, mas que estão em contato íntimo, sendo uma fase estacionária (FE) e outra móvel (FM).

Na Cromatografia Gasosa, a geometria do leito cromatográfico deve ser em coluna e, a fase móvel é constituída de um gás, geralmente inerte (hidrogênio, hélio, argônio ou nitrogênio), de fluxo controlado e pressão regulada, onde é colocada a amostra. Esta amostra, contida no gás, interage com a fase estacionária (líquida ou sólida) presente na coluna cromatográfica e se movimenta com maior ou menor rapidez ao longo da coluna. Durante este percurso, a composição da fase móvel varia devido à separação das substâncias em função das interações de cada composto com a fase estacionária e ou do peso molecular das substâncias, gerando tempos de retenção distintos. A comparação destes tempos de retenção com compostos conhecidos consiste na análise dos resultados desta técnica.

No caso de cromatografia gasosa para caracterização e análise de polímeros, a técnica serve para determinar a pureza dos monômeros, solventes e aditivos; analisar componentes voláteis presentes nos polímeros; acompanhar a cinética de reação de uma polimerização; e caracterização da sua estrutura [7]. Neste estudo, a cromatografia gás-líquido foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da USP, utilizando o equipamento Shimadzu 14B/QP5050A. A técnica foi empregada para caracterizar comparativamente a fração sólida em relação ao biodiesel e ao óleo de soja, entendendo melhor as propriedades da fração sólida.

4.2.3 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma das técnicas de análise térmica, onde se determina o ganho ou a perda de massa de amostra em função da temperatura

e/ou tempo. Com isso, é possível analisar a influência do aquecimento na massa do material estudado, da temperatura de decomposição, da faixa de temperatura em que ocorrem evaporações e reações químicas diversas, tais como oxidação, desidratação, combustão, decomposição, etc [21].

A termogravimetria (TG) pode ser efetuada de três maneiras[20]:

- a) TG isotérmica: Manter a temperatura constante e medir a massa da amostra ao longo do tempo;
- b) TG quase-isotérmica: Aquecer a amostra numa razão linear enquanto a massa permanece constante e manter a temperatura constante assim que a massa sofrer uma variação, voltando a aquecer ao se obter um patamar (massa constante) e assim por diante;
- c) TG dinâmica ou convencional: Aquecer ou resfriar a amostra através de pré-determinação da variação da temperatura no aparelho, preferencialmente com taxa de aquecimento constante.

Nesse experimento, foi feito a TG dinâmica com taxa de aquecimento de 10°C/min, variando de 0°C a 800°C, em atmosfera de argônio e célula de alumina para armazenamento da amostra. O equipamento utilizado foi o Shimadzu TGA-51 Thermogravimetric Analyzer.

Para melhor análise dos resultados, foi utilizado a termogravimetria derivativa (DTG), que é simplesmente a análise da derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura da curva de TG. A DTG auxilia na separação de reações sobrepostas pela identificação dos picos, na análise de variação de massa calculada em reações opostas além da identificação de uma determinada substância baseada nas condições do experimento [7].

4.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pode ser dividida em dois grupos principais: DSC de fluxo de calor e DSC de compensação de potência.

Vamos tratar do DSC de fluxo de calor, que é derivada da Análise Térmica Diferencial (DTA). A propriedade medida é a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência enquanto ambos são aquecidos sob uma temperatura controlada. A amostra e o material de referência são colocados dentro de cápsulas, que devem ser idênticas, e dispostas sobre um disco termoeletrico, o qual transmitirá o calor proveniente de uma fonte única. Assim, os fluxos de calor transmitidos para a amostra e a referência são monitorados. Como a diferença de temperatura é proporcional à variação de entalpia e à capacidade calorífica e resistência térmica, é válida a análise através da medição da temperatura [20, 21].

Com isso, é possível fazer o estudo das propriedades e estrutura dos polímeros como calor de fusão, grau de cristalinidade, presença de ramificações, temperatura de fusão, entre outros [7].

A análise foi feita em Differential Scanning Calorimeter Shimadzu DSC-50 em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 10 mL/min, com célula de alumina, taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 0 °C a 300 °C.

5 Resultados e discussões

5.1 Espectroscopia no Infravermelho

Os dados obtidos em transmitância foram transformados em absorbância para melhor interpretação dos resultados, através da análise das bandas características das amostras.

A Figura 7 mostra o espectro de infravermelho do PVC e da fração semi-sólida puros. Em 2924 cm^{-1} aparece uma banda de absorção com intensidade forte (mais acentuadamente no resíduo de biodiesel) referente ao grupo CH_3 , seguido de outra banda, de menor intensidade, em 2854 cm^{-1} , referente ao grupo CH_2 . Em 1744 cm^{-1} surge outra banda de forte intensidade, desta vez somente na fração semi-sólida, indicando a presença de grupo carbonila (C=O), referente aos ésteres. Em 1165 cm^{-1} mais uma banda presente somente no resíduo de biodiesel, referente à deformação axial do grupo funcional dos ésteres (C-O-C). Finalmente, entre 640 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , aparece banda de absorção somente no PVC devido à presença de cloro neste material, referente ao grupo funcional cloreto de alquila (C-Cl) [22].

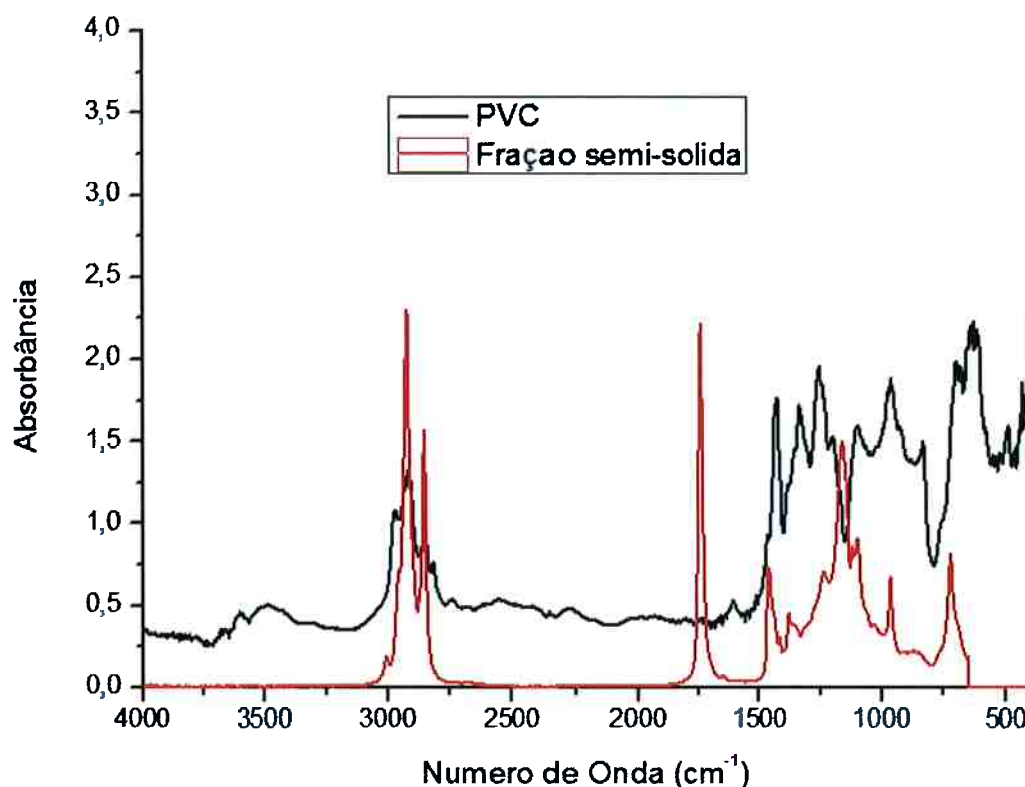


Figura 7: Espectro de infravermelho do PVC e da fração semi-sólida.

Analisando os espectros das misturas de PVC com o resíduo de biodiesel, verificamos a tendência das misturas em apresentar características de ambos os materiais que o compõem. Na Figura 8 é possível verificar isso, atentando que na região de 640 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} , existem bandas indicando absorvância nas misturas de PVC e da fração semi-sólida, e na região de 640 cm^{-1} a 400 cm^{-1} aparece uma banda, proveniente do PVC, que indica a presença de cloro nas misturas. Em 1744 cm^{-1} , é possível verificar com mais clareza, a presença da banda referente ao grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), proveniente do resíduo, e ausente no cloro.

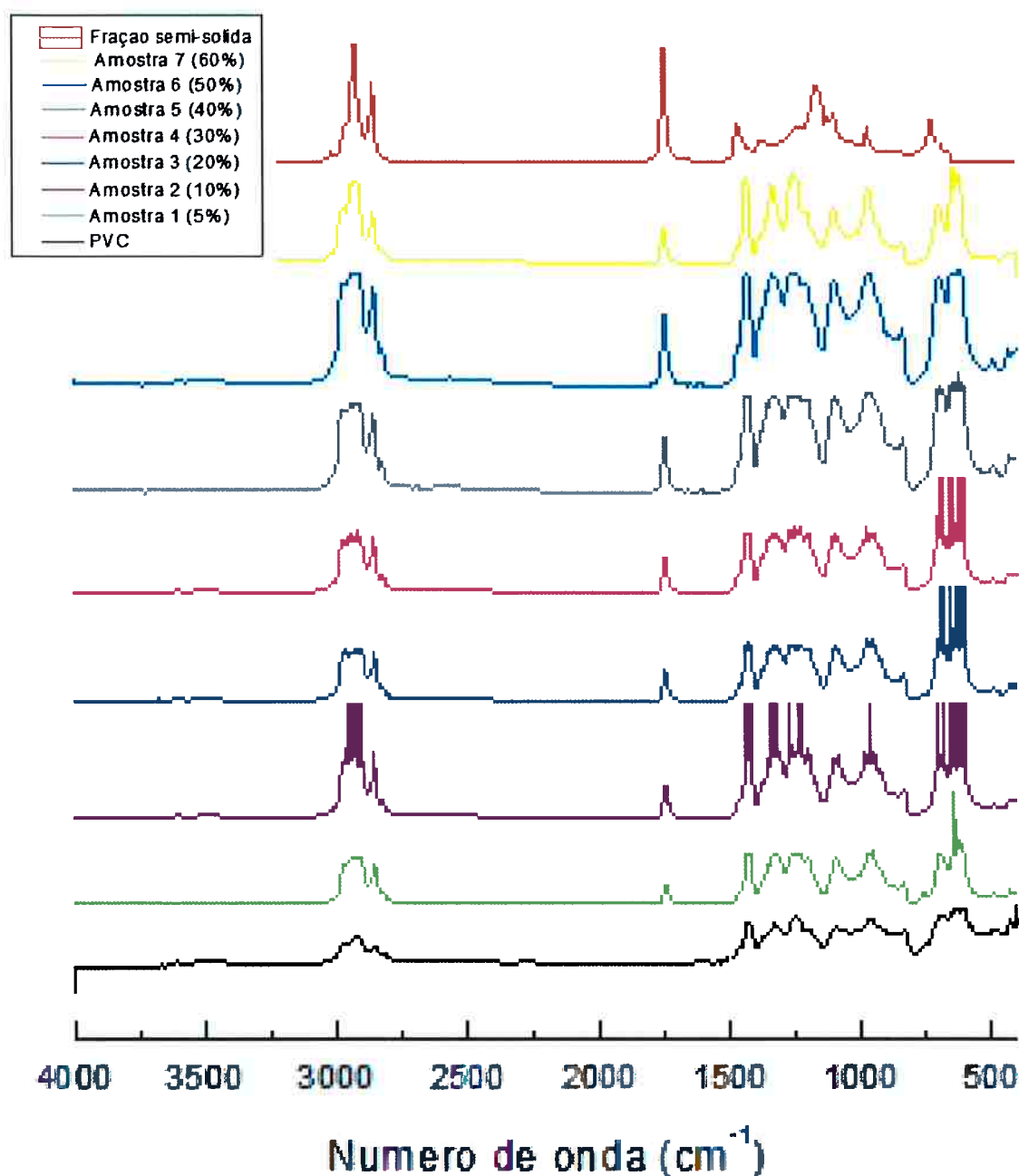


Figura 8: Espectrometria de infravermelho das misturas de PVC com fração semi-sólida (com porcentagem de resíduo entre parêntesis); de fração semi-sólida; e PVC puro.

5.2 Cromatografia gasosa

Foram feitas análises cromatográficas no óleo vegetal (ainda não consumido), no óleo de fritura pós-consumo, no biodiesel produzido a partir do óleo de fritura pós-consumo e na fração semi-sólida. Através dessa técnica, foram comparadas as principais composições de cada óleo.

Sabendo que os óleos vegetais são compostos majoritariamente por triglicerídeos de ácidos graxos insaturados, baseado nas análises cromatográficas, podemos dizer que os picos 4, 7 e 11 (Figura 9 e Tabela 3), que compõem a parte majoritária do óleo vegetal, correspondem a esses triglicerídeos de ácidos graxos.

Após a utilização em fritura, dependendo do tempo de utilização, o óleo apresenta transformação química, em maior ou menor grau na sua ligação dupla tornando-se saturada ou trans. Podemos observar, na Figura 9, que aparecem picos antes inexistentes como o pico 1, correspondentes a moléculas leves provenientes de decomposição térmica do óleo. Os picos 2, 3 e 4 desaparecem ou se reduzem, enquanto os picos 5, 6 e 7 mostram intensificações. De modo geral, podemos afirmar que as frações componentes do óleo usado são mais “pesadas” que as do óleo novo, uma vez que o tempo de retenção para moléculas de natureza similar é diretamente proporcional à sua massa molecular. Na Tabela 3 é possível observar os picos correspondentes à composição majoritária deste óleo.

A comparação entre o óleo vegetal e o óleo utilizado para fritura pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 3: Principais retenções na cromatografia dos óleos vegetal e de fritura.

Óleo Vegetal			Óleo de Fritura		
Pico	% do Total	Tempo de Retenção (min) (aproximado)	Pico	% do Total	Tempo de Retenção (min) (aproximado)
4	21,18	32,6	5	6,54	33,4
7	31,25	39	7	31,95	39
11	25,63	63	11	20,75	63

Tabela 4: Comparação entre os principais picos da cromatografia do óleo vegetal e de fritura.

Pico	Tempo de Retenção (min) (aproximado)	% do Total Óleo vegetal	% do Total Óleo de fritura
1	14	-	1,2
2	21,7	1	-
3	29	3,41	0,1
4	32,6	21,18	1,82
5	33,4	1,11	12,18
6	35,8	1,43	4,54
7	39	33,09	34,69
8	44,1	-	1
9	46	6,7	3,35
10	56	1	4,8
11	63	25,63	26,35

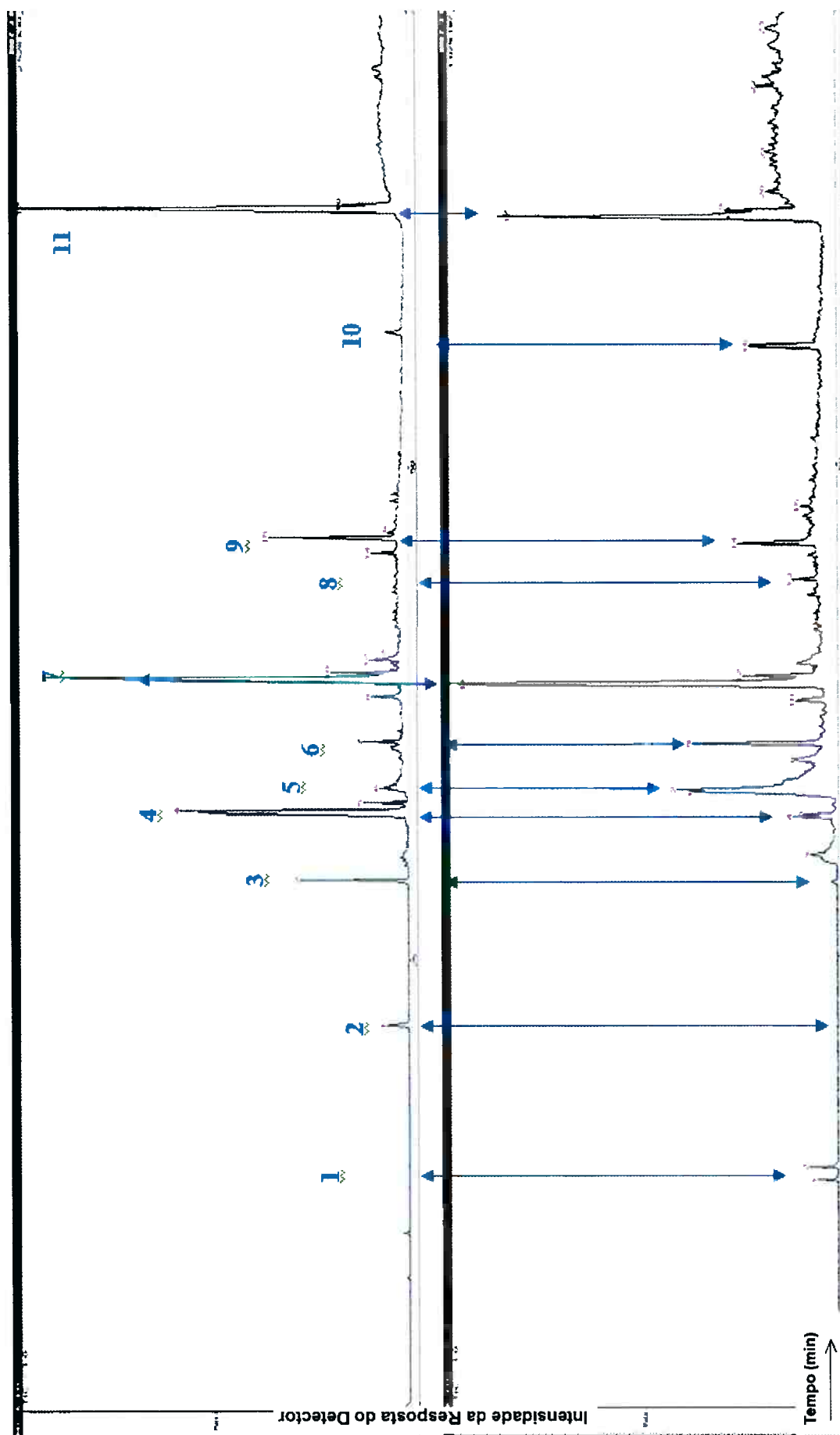


Figura 9: Cromatogramas do óleo vegetal (acima) e do óleo de fritura (abaixo).

Ao ser transformado em biodiesel, o óleo sofre uma significativa mudança, como se observa na Tabela 5 e na Figura 10, que pode ser explicada pela reação de transesterificação catalítica do triglicerídeo. Assim, o triglicerídeo reage de modo a se obter etilésteres dos ácidos graxos.

Tabela 5: Principais retenções na cromatografia do biodiesel e da FSS.

Biodiesel			Fração semi-sólida		
Pico	% do Total	Tempo de Retenção (min) (aproximado)	Pico	% do Total	Tempo de Retenção (min) (aproximado)
1	3,86	31,5	2	8,26	33,7
2	89,53	34,7	4	7,09	36
3	4,44	35,7	5	44,43	39,2
4	1,56	36	6	31,61	63

A comparação entre o biodiesel produzido a partir de óleo de fritura pós-consumo e o resíduo, a fração semi-sólida, pode ser observada na Tabela 6.

Tabela 6: Comparação entre os principais picos da cromatografia do biodiesel produzido e a fração semi-sólida.

Pico	Tempo de Retenção (min) (aproximado)	% do Total Biodiesel	% do Total Fração semi-sólida
1	30	3,84	0,92
2	33,7	89,55	8,26
3	34	4,44	4,64
4	36	1,56	7,09
5	39,2	-	44,43
6	63	-	31,61

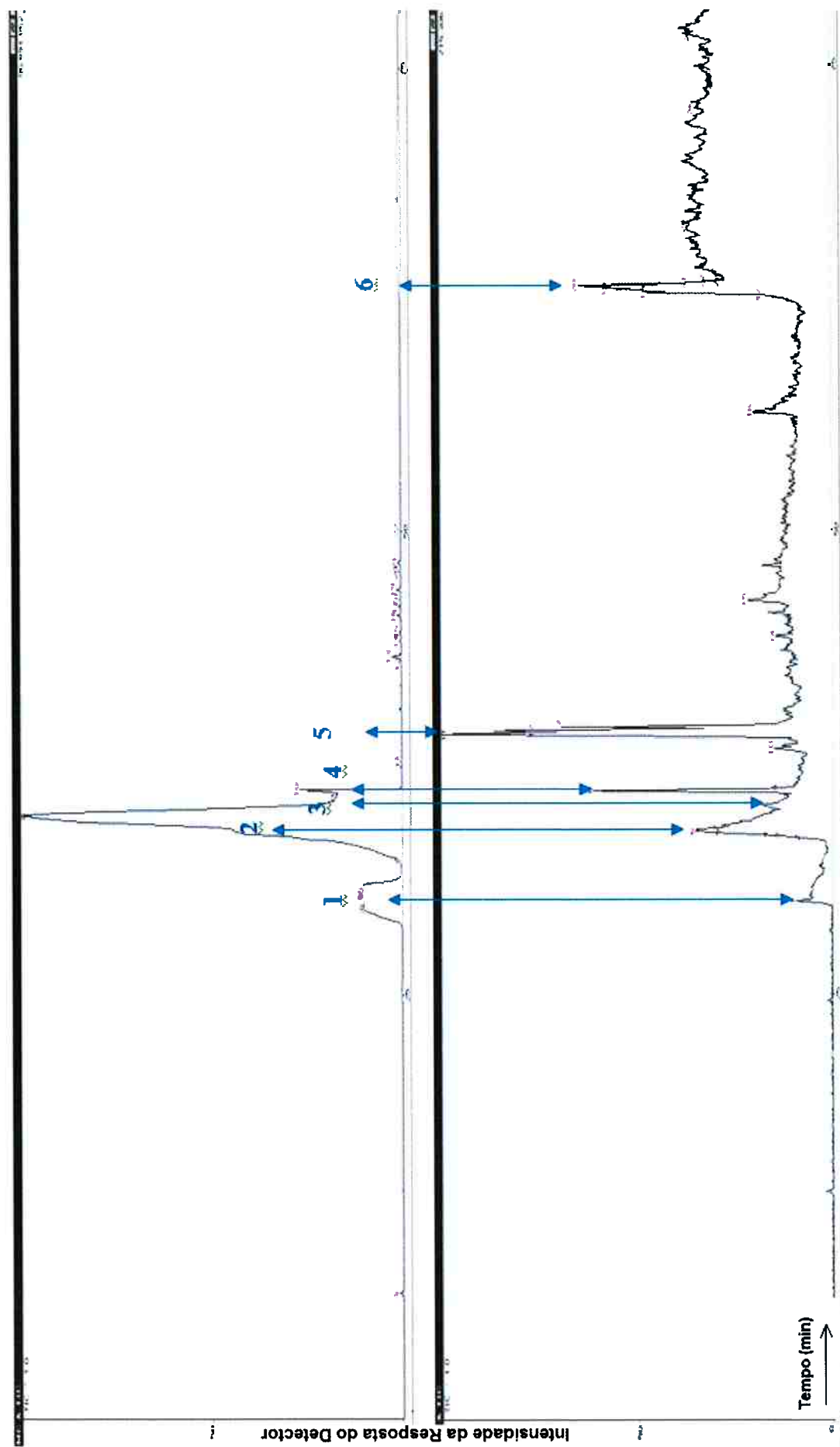


Figura 10: Cromatogramas do biodiesel produzido (acima) e da fração semi-sólida (abaixo).

A fração semi-sólida (Tabela 5 e Figura 10), apresenta apenas uma leve semelhança com o biodiesel (picos 1, 2, 3 e 4, vide Figura 10) e uma maior semelhança com o óleo de fritura e o óleo vegetal como pode ser observado na Figura 11.

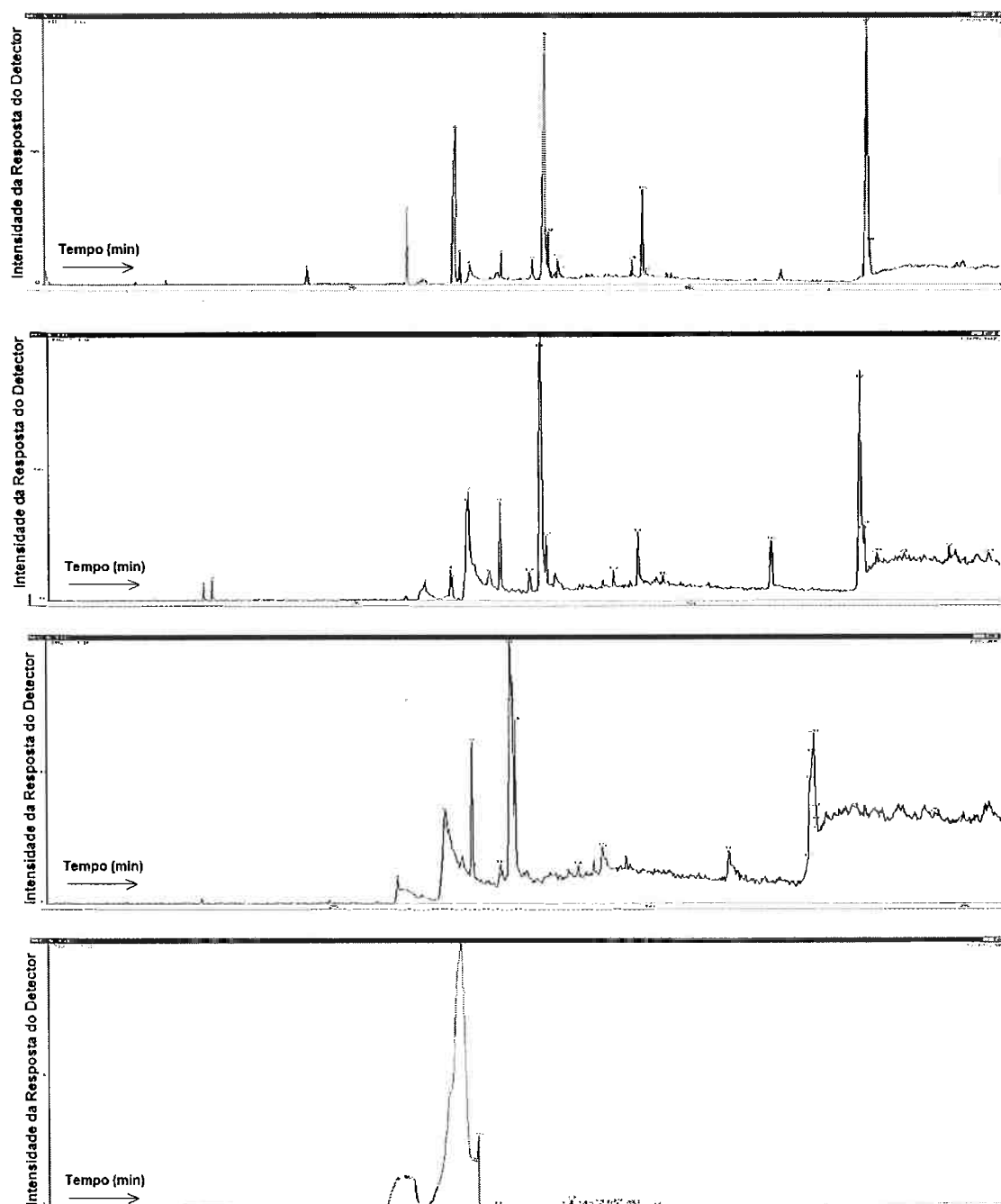


Figura 11: Cromatogramas, de cima para baixo, respectivamente, do óleo vegetal, do óleo pós-consumo, do resíduo FSS e do biodiesel.

5.3 Termogravimetria Derivativa (DTG) e Termogravimetria (TG)

Foram analisadas nessa técnica as amostras com 5% de fração semi-sólida, 60% de fração semi-sólida e o PVC puro.

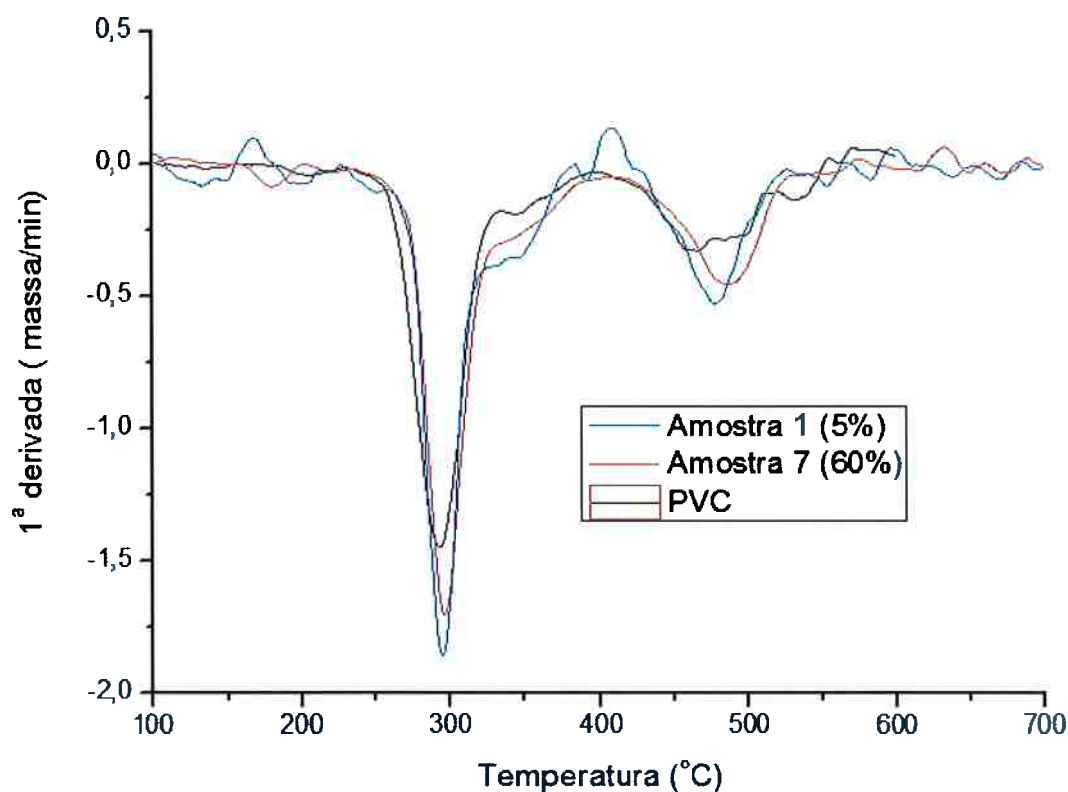


Figura 12: Curva DTG das amostras 1, amostra 7 e PVC puro.

O gráfico da Figura 14 mostra a existência de duas etapas de perda de massa. A primeira entre 229,9 °C e 345,07 °C (mais significativa pela maior perda de massa), e a segunda entre 403,9 °C e 535,3 °C.

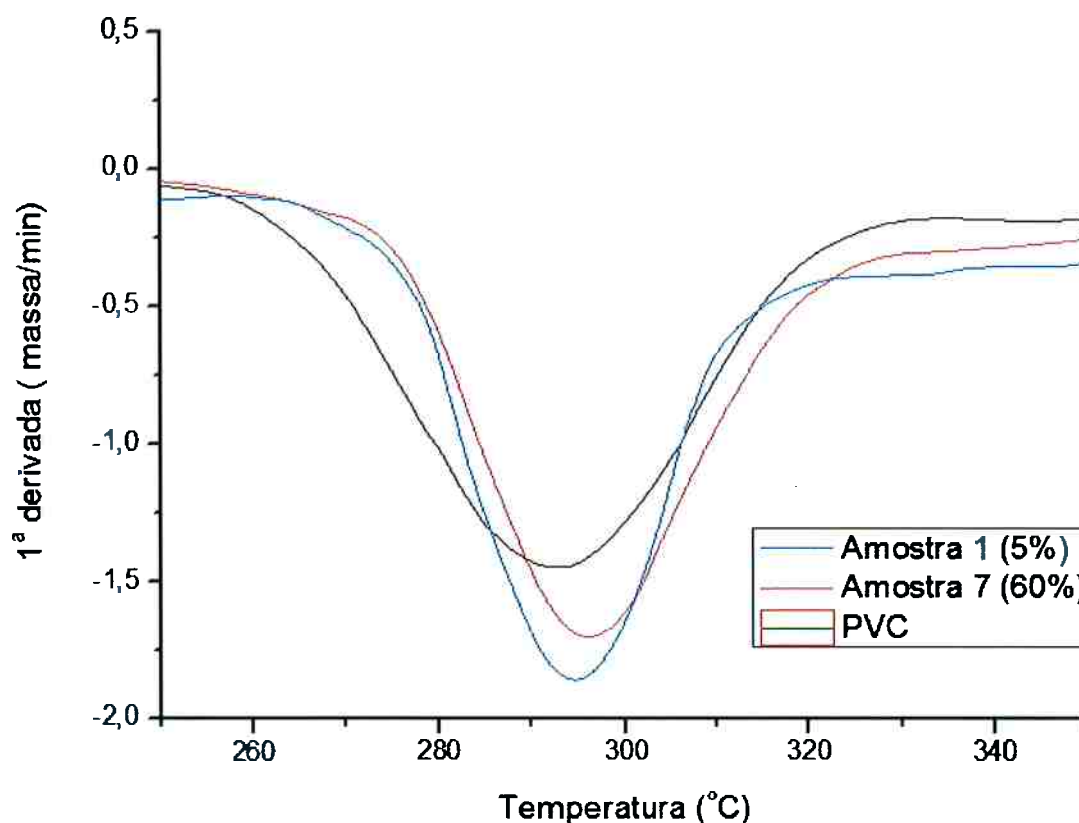


Figura 13: Detalhamento da 1ª etapa de perda de massa da curva DTG das amostras 1, 7 e PVC puro.

A partir dos gráficos, é possível perceber a influência da presença da fração semi-sólida no material. Quanto maior a quantidade de resíduo semi-sólido, maior a temperatura para decomposição térmica do material. A maior perda de massa, com a adição de fração semi-sólida, comparada ao PVC puro, deve-se à volatilização e/ou degradação térmica dos ésteres.

Também se pode observar que, com a adição de uma pequena quantidade do resíduo de biodiesel, houve uma leve melhora na estabilidade do material. No entanto, a adição de grandes quantidades parece provocar a perda de efeito devido ao aumento de resíduo carbonáceo na combustão, como se observa na Figura 14.

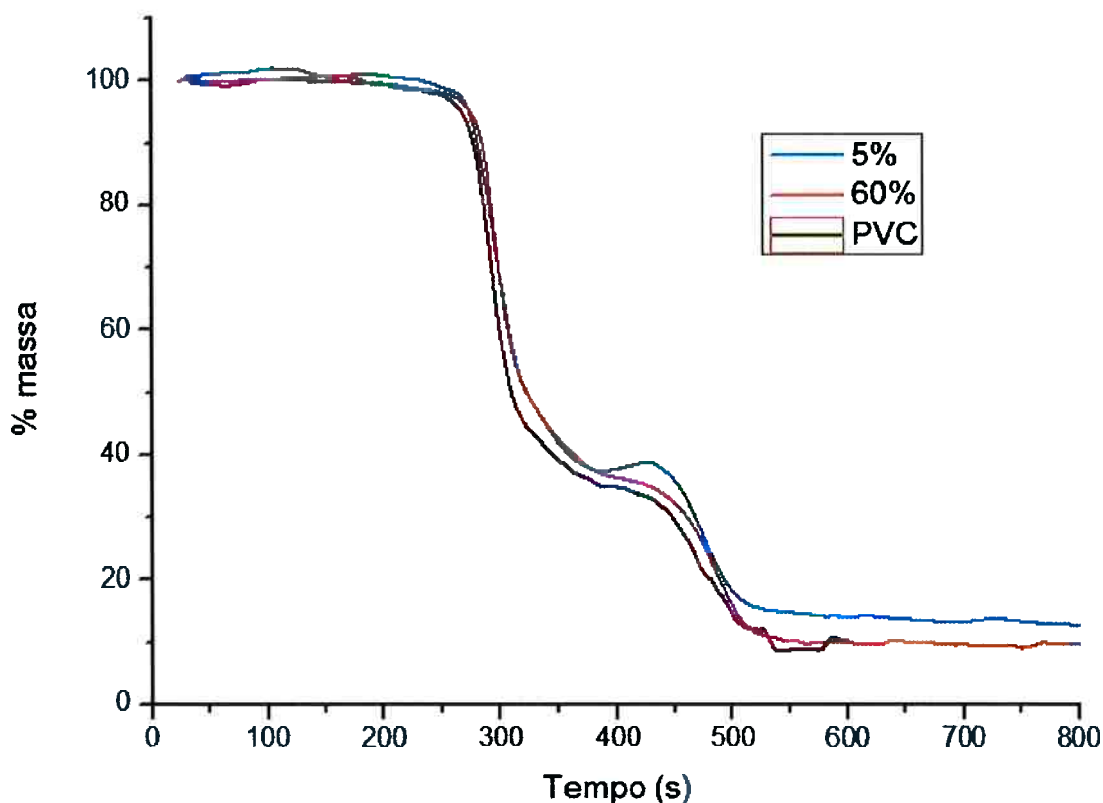


Figura 14: Curva TG das amostras 1 (5%), 7 (60%) e PVC.

5.4 DSC

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi feita com o objetivo de estudar as transições físicas durante o processo de decomposição.

A Figura 15 apresenta as curvas de DSC do PVC e fração semi-sólida puros. A curva DSC correspondente ao PVC apresenta três transições endotérmicas, entre 0 °C e 50 °C, a aproximadamente 80 °C, T_g do PVC, e a 260 °C, início de degradação, seguida da decomposição exotérmica a partir de 270 °C. Já a curva DSC da fração semi-sólida, por ser um resíduo não purificado da produção do biodiesel, apresenta componentes mais diversos, os quais levam a amostra a apresentar transição exotérmica entre 24 °C a 45 °C, provavelmente relacionados à cristalização, seguida de transições endotérmica

de fusão a partir de 50 °C, atribuídos a triglicerídeos com ligações duplas carbono-carbono na forma trans (mais propensos a solidificação), e, finalmente, degradação endotérmica a aproximadamente 280 °C, relacionada à volatilização e ruptura de hidrocarbonetos e ésteres.

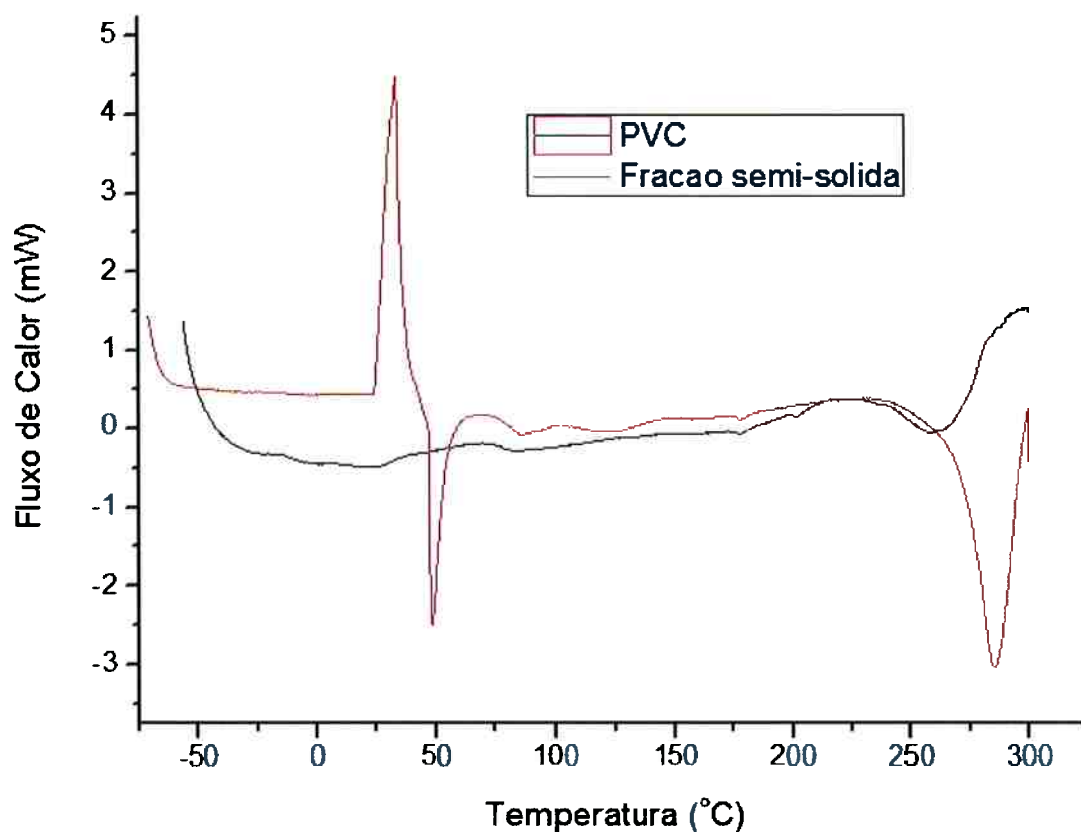


Figura 15: Curva DSC do PVC e da fração semi-sólida puros em atmosfera de nitrogênio.

Na Figura 16 são apresentadas as curvas DSC das amostras de PVC contendo a fração semi-sólida em diferentes proporções. Observa-se que nas curvas das duas amostras, com 10% e 30% de resíduo sólido, ainda é possível identificar a transição vítrea do PVC, a aproximadamente 60 °C, enquanto para a amostra com 50%, esta transição é observada a aproximadamente 50 °C,

que são inferiores àquela observada para o PVC puro, aproximadamente 80 °C (Figura 15). As variações de temperatura de fusão ocorrem devido à diferença de pureza das amostras. As amostras contendo 30% e 50% de resíduo apresentaram também pequenos picos de cristalização a frio, a aproximadamente 20 °C e 30 °C, respectivamente, cuja origem é atribuída a triglicerídeos na forma trans, conforme anteriormente mencionado.

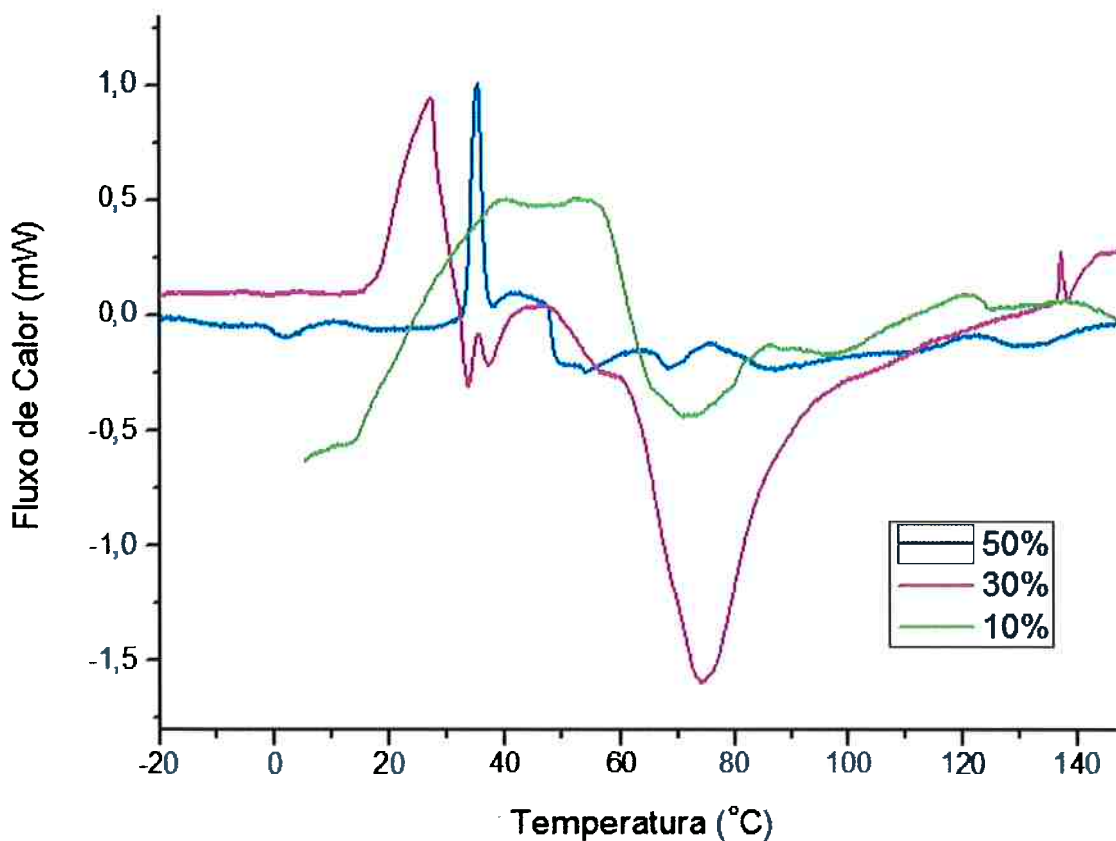


Figura 16: Curvas DSC das amostras contendo 50%, 30% e 10% de fração semi-sólida.

A Figura 17 apresenta a coincidência dos picos de cristalização a frio das amostras contendo 40% e 30% de FSS, com a amostra de FSS pura.

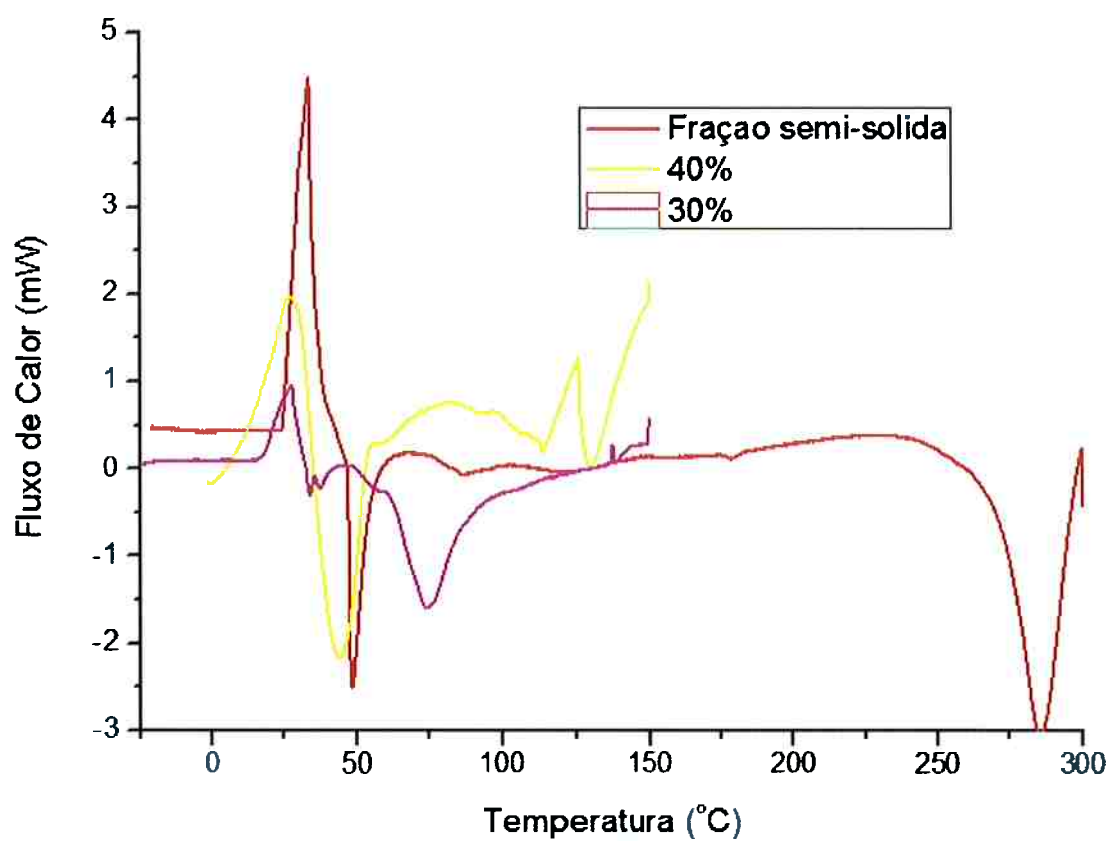


Figura 17: Curvas DSC da FSS pura e das amostras de PVC contendo 40% e 30% de FSS.

6 Conclusões

Com as análises realizadas, foi possível compreender um pouco melhor o comportamento do material resultante de PVC e a fração semi-sólida, resíduo da produção de biodiesel, como um plastificante.

A temperatura de degradação térmica é semelhante a do PVC, sendo levemente mais alta a temperatura para o material com adição de fração semi-sólida. Quanto maior o teor de adição, maior foi a temperatura de degradação observada. Além disso, as características apresentadas são aditivas, ou seja, as amostras contendo PVC aditivadas com a fração semi-sólida apresentaram características tanto do PVC quanto da fração semi-sólida.

Quantidades maiores do resíduo sólido no PVC parecem plastificar mais o material, reduzindo a sua T_g , entretanto, a adição excessiva da fração semi-sólida pode levar a exsudação do resíduo.

Os resultados indicam que o resíduo poder ser utilizado como plastificante e lubrificante durante o processo de produção do polímero, embora estudos adicionais sejam necessários para atingir formulações com propriedades características das várias aplicações específicas do PVC.

7 Referências

1. Zhang, Y., et al. **Biodiesel Production From Waste Cooking Oil: 1.** Process design and technological assessment. Bioresour, 2003. **Technol.** **89**: p. 1–16.
2. Demirbas, A. **Progress and recent trends in biodiesel fuels.** Energy Convers. Manage, 2009. **Vol 50**: p. 14–34.
3. <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/ministerio-agricultura-avancos-mercado-biodiesel-300910.htm>. [acesso em OUT/2010].
4. RODOLFO JR., A., et al. **Tecnología do PVC - 2ª edição revista e ampliada.** 2006, ProEditores / Braskem: São Paulo.
5. <http://www.biodiesel.gov.br/>. [acesso em SET/ 2010].
6. ABDALLA, A.L., et al. **Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes.** Revista Brasileira de Zootecnia, 2008. **Vol. 37**(suplemento especial): p. 260-268.
7. ALBUQUERQUE, G.A. **Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola (Brassica Napus),** Departamento de Química. 2006, Universidade Federal da Paraíba - UFPB: João Pessoa.
8. <http://www.biodieselbr.com>. [acesso em SET/ 2010].
9. <http://www.permear.org.br/pastas/documentos/biodiesel-quimica.pps>. [acesso em SET/2010].
10. HIDALGO, P., et al. **A Sustentabilidade Ambiental de uma Planta Piloto para Fabricação de Biodiesel a partir de Óleo de Fritura** Estudo de Caso: UnB/FGA (Gama-DF), VII CONGRESSO DE PLANEJAMENTO ENERGETICO. 2010.
11. Kohlhepp, G. **ANÁLISE DA SITUAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL E BIODIESEL NO BRASIL.** Estudos Avançados, 2010. **24 (68)**.
12. Vieira, A.P. de A.; Silva, M.A.P.; Langone, M.A.P. **Biodiesel Production Via Esterification Reactions Catalyzed by Lipase.** Latin America Applied Research, 2006. **Vol. 36**: p. 283-288.
13. <http://www.permear.org.br/pastas/documentos/biodiesel-producao.pps>. [acesso em SET/ 2010].
14. WANG, S.H. **Aproveitamento dos Subprodutos da Produção do Biodiesel Oriundo da Reciclagem do Óleo de Fritura.** 2008.
15. GAUTO, M.A.; ROSA, G.R. **Glicerina: De um Inconveniente Subproduto do Biodiesel a uma Possível Aplicação Como Agente Floculante no Tratamento de Água.** Periódico Tchê Química, JAN/ 2010. **Vol. 7 (N. 13)**: p. 46-52.
16. <http://revistapesquisa.fapesp.br/index.php>. [acesso em OUT/2010].

17. <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/mais-biodiesel-sobra-glicerina-crescem-riscos-14-12-09.htm>. [acesso em OUT/ 2010].
18. <http://www.institutodopvc.org/>. [acesso em OUT/ 2010].
19. <http://kiminda.wordpress.com/2008/10/08/reciclagem-de-pvc-aumenta-mais-de-50/>. [acesso em OUT/ 2010].
20. CANEVAROLO JR., S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 2004, São Paulo: Artliber Editora Ltda.
21. LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 2001, Rio de Janeiro: E-Papers Editora.
22. SCHRINER, R.L., et al. **The Systematic Identification of Organic Compounds**. 1979, Canada: John Wiley & Sons Inc., p.122-123.